



HAL
open science

Relaxation nucléaire de ^3He gazeux sur H_2 solide

V. Lefèvre-Seguin, P.J. Nacher, J. Brossel, W.N. Hardy, F. Laloë

► **To cite this version:**

V. Lefèvre-Seguin, P.J. Nacher, J. Brossel, W.N. Hardy, F. Laloë. Relaxation nucléaire de ^3He gazeux sur H_2 solide. *Journal de Physique*, 1985, 46 (7), pp.1145-1172. 10.1051/jphys:019850046070114500 . jpa-00210057

HAL Id: jpa-00210057

<https://hal.science/jpa-00210057>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

67.70 — 33.25 — 68.45 — 76.60E

Relaxation nucléaire de ^3He gazeux sur H_2 solide

V. Lefèvre-Seguin, P. J. Nacher, J. Brossel, W. N. Hardy * et F. Laloë

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S. (**), 24, rue Lhomond, F 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 29 octobre 1984, accepté le 19 mars 1985)

Résumé. — Cet article présente une étude expérimentale détaillée de la relaxation-paroi sur des surfaces de H_2 solide d'un gaz dilué de ^3He , orienté par pompage optique. La grandeur mesurée dans ces expériences est le temps de relaxation global T_1 de l'orientation nucléaire de l'échantillon de ^3He , lié directement au temps de relaxation T_a de la phase adsorbée (composée d'atomes de ^3He adsorbés à la surface de H_2 solide). L'étude des variations de T_1 en fonction de la température permet de déterminer expérimentalement l'énergie d'adsorption d'un atome de ^3He sur H_2 solide : $\Delta W (^3\text{He}/\text{H}_2) = 12 \pm 3$ K. Des expériences complémentaires sur D_2 et Ne solides sont également présentées qui conduisent à une mesure de $\Delta W (^3\text{He}/\text{D}_2) = 20 \pm 3$ K et $\Delta W (^3\text{He}/\text{Ne}) = 38 \pm 5$ K, l'ensemble de ces valeurs expérimentales concordant bien avec les prédictions théoriques existantes.

Abstract. — We present a detailed experimental study of the wall-relaxation on solid H_2 surfaces of a dilute ^3He gas, oriented by optical pumping. In these experiments, we measure the nuclear relaxation time of the whole sample of ^3He , which is directly related to the relaxation time T_a of the ^3He atoms adsorbed on the solid H_2 coating the sample walls. Measurement of T_1 as a function of the temperature leads to an experimental determination of the adsorption energy of a ^3He atom on solid H_2 : $\Delta W (^3\text{He}/\text{H}_2) = 12 \pm 3$ K. In addition, experiments have been done on D_2 and Ne solid coatings leading to $\Delta W (^3\text{He}/\text{D}_2) = 20 \pm 3$ K and $\Delta W (^3\text{He}/\text{Ne}) = 38 \pm 5$ K ; all these experimental values are in good agreement with theoretical predictions.

Introduction.

On sait l'intérêt que suscite depuis quelques années l'étude de $^3\text{He}\uparrow$ (hélium polarisé), « nouveau » fluide quantique dont le comportement macroscopique à basse température est fortement marqué par l'indiscernabilité totale des atomes [1]. C'est ainsi que les propriétés de transport dans $^3\text{He}\uparrow$ à quelques degrés Kelvin (viscosité, conduction de la chaleur, diffusion de spin) sont nettement modifiées par la présence d'une forte polarisation nucléaire [2]. Pour observer ces effets, il faut en premier lieu polariser les spins nucléaires de ^3He , soit par pompage optique [3], soit par l'utilisation d'un champ magnétique élevé et d'une température très basse [en fait cette dernière méthode s'applique mieux à ^3He solide⁽¹⁾ que gazeux : la raison en est la très faible pression de vapeur saturante de

^3He aux températures très basses où la polarisation nucléaire est appréciable dans les champs magnétiques qui sont accessibles en pratique]. En second lieu, il faut conserver le plus longtemps possible la polarisation nucléaire ainsi obtenue, ce qui implique une bonne maîtrise des processus de relaxation nucléaire dans les conditions où est effectuée l'expérience.

Pour un échantillon gazeux dilué, la relaxation en volume par couplage magnétique dipolaire entre spins nucléaires est très lente [4, 5]. En revanche, la présence inévitable des parois de la cellule qui contient le gaz peut imposer une limitation beaucoup plus sévère au temps de relaxation nucléaire longitudinale T_1 de l'échantillon. La paroi crée en effet un puits de potentiel pour chaque atome (forces de Van der Waals entre un atome et une paroi) et attire ainsi un certain nombre d'atomes de ^3He dans son voisinage immédiat : il se produit un équilibre dynamique entre l'ensemble des atomes adsorbés sur la paroi, où chacun d'entre eux passe en moyenne un temps τ_s (temps de séjour) et l'ensemble des atomes libres dans le gaz. Mais la paroi agit également par interaction magnétique sur les spins nucléaires des atomes : en pratique, il existe toujours, soit des impuretés paramagnétiques microscopiques

(*) Adresse permanente : U.B.C., Department of Physics, Vancouver V6T 1W5, Canada.

(**) Laboratoire associé au CNRS (L.A. 18).

(¹) Le liquide étant un système de Fermi dégénéré possède une faible susceptibilité magnétique, ce qui le rend très difficile à polariser.

(spins électroniques ou nucléaires), soit des domaines d'impuretés magnétiques qui créent près d'une paroi des inhomogénéités locales. En conséquence, au cours de leur adsorption, les spins nucléaires de ^3He peuvent être dépolarisés par des champs magnétiques fluctuants; ces fluctuations sont d'ailleurs, soit intrinsèques à la paroi, soit liées au mouvement des atomes de ^3He . Du fait de l'échange constant d'atomes entre phase adsorbée sur la paroi et phase gazeuse en volume, il en résulte une dépolarisation de l'ensemble de l'échantillon.

Ce mécanisme de relaxation conduit généralement à des dépendances rapides de T_1 en fonction de la température de la paroi. En effet, il est clair qu'il est d'autant plus efficace que la proportion d'atomes adsorbés (ou le temps de séjour τ_s) est plus grande (le temps moyen entre deux adsorptions successives d'un même atome étant supposé fixe). Or, dans beaucoup de cas, les variations de τ_s en fonction de la température sont très rapides (variations exponentielles suivant la loi de Frenkel). Par exemple, les mesures de R. Barbé du temps T_1 dans des cellules sphériques de quelques centimètres, dont les parois internes sont du verre nu, ont montré que $T_1 > 1$ h à 77 K, $T_1 = 10$ s à 30 K, 1 s à 25 K, les valeurs de T_1 devenant ensuite rapidement trop petites pour être mesurables [6].

Aussi est-ce dans le but d'obtenir des temps T_1 à basse température aussi longs que possible qu'a été mise au point la technique des « enduits cryogéniques » couvrant la paroi interne des cellules. Ces enduits sont constitués par un film d'hydrogène moléculaire ou de gaz rare solide qui empêchent les atomes d'atteindre la paroi de verre et de s'y adsorber. L'effet de ces « enduits » est double. En premier lieu, ils sont choisis parmi des corps à faible polarisabilité électrique, exerçant donc une faible attraction de Van der Waals, de sorte que le puits de potentiel « vu » par les atomes de ^3He sur la surface est nettement plus faible que pour une surface de verre nu; ainsi le temps de séjour τ_s , et donc la proportion d'atomes adsorbés, sont-ils fortement réduits. En second lieu, ces enduits sont peu magnétiques en eux-mêmes, ce qui diminue les perturbations magnétiques tendant à dépolariser les spins nucléaires de ^3He (éventuellement, les perturbations magnétiques du verre servant de substrat à l'enduit cryogénique peuvent encore faire sentir leur effet, mais à plus grande distance). Les expériences de R. Barbé [6, 7] comme celles de R. Chapman et M. Bloom [5, 8] ont bien montré les allongements considérables des temps T_1 que permettent les enduits cryogéniques, rendant possible l'obtention d'une polarisation nucléaire par pompage optique d'un gaz de ^3He à 4,2 K. Signalons également l'utilisation par M. Taber [9] d'enduits cryogéniques de H_2 solide dans une situation expérimentale légèrement différente (atomes de ^3He en solution dans ^4He liquide normal).

Ces enduits cryogéniques ne donnent pas seulement la possibilité de polariser nucléairement ^3He gazeux

à plus basse température; ils constituent également des systèmes physiques intéressants à étudier par eux-mêmes. Etant donnée l'absence presque totale de relaxation en phase gazeuse, la mesure de T_1 fournit des informations sur les interactions subies par les atomes adsorbés, même si ces interactions sont très faibles et si la proportion d'atomes adsorbés est minuscule. Les atomes fournissent donc une « sonde » non destructive de l'état de la surface de l'enduit, de sa régularité ou de sa rugosité, etc... Ainsi, nous montrerons que les mesures de T_1 présentées dans cet article permettent de déterminer expérimentalement l'énergie d'adsorption ΔW d'un atome de ^3He à la surface d'un film de H_2 solide de quelques couches moléculaires d'épaisseur. Par l'intermédiaire des temps de corrélation de la perturbation magnétique agissant sur les atomes adsorbés, la valeur de T_1 dépend également de la mobilité sur la surface des atomes, de leurs interactions mutuelles éventuelles (si les atomes adsorbés sont assez nombreux), etc... De plus, et bien que ce type d'expérience n'ait pas encore été tenté à notre connaissance, on pourrait imaginer de détecter de cette façon des changements de phase du film adsorbé lui-même tels que liquéfaction, superfluidité, transition rugueuse, etc...

De façon indirecte, nos expériences — où l'on mesure le temps de relaxation T_1 de l'échantillon global — donnent accès au temps de relaxation T_a des atomes en phase bidimensionnelle adsorbée (dans notre cas, $T_a \ll T_1$). Des mesures directes de temps de relaxation en phase adsorbée existent déjà dans la littérature et l'on pourra en trouver un certain nombre d'exemples dans l'article de revue de la référence [10]. Pour des raisons techniques qui ont trait à la sensibilité des mesures, il faut alors travailler dans des conditions où le nombre d'atomes adsorbés est grand. Deux contraintes en résultent : en premier lieu, les surfaces effectives des substrats d'adsorption doivent être grandes (de l'ordre du m^2), ce qui explique l'utilisation généralisée du « Papyrex » ou du « Grafoil », dont la microscopie électronique montre la structure géométrique compliquée; en second lieu, il faut se placer dans des situations où le nombre d'atomes ^3He adsorbés est tel qu'ils forment une (voire plusieurs) monocouche, de sorte que T_a est souvent dominé par les interactions ^3He - ^3He en phase adsorbée (2). En comparaison, les expériences de pompage optique portent sur des systèmes adsorbés de surface et de densité beaucoup plus faibles, où les atomes interagissent donc individuellement avec la paroi. On peut également relever une certaine analogie avec les travaux récents de R. Richardson *et al.* [11] et de M. Chapellier [12] où les surfaces étudiées sont celles de billes de fluorocarbure de très petite dimension.

(2) C'est également le cas dans les expériences des références [4] et [5] où, en l'absence de pompage optique pour polariser les spins, il faut pour des raisons de sensibilité effectuer les expériences de R.M.N. sur un gaz suffisamment dense.

Dans cet article, nous présentons des expériences qui ont permis une étude détaillée de la relaxation nucléaire de ^3He sur des enduits d'hydrogène, de deutérium et de néon solides, et en particulier la mesure de l'énergie d'adsorption ΔW d'un atome de ^3He sur ces surfaces. L'idée d'utiliser comme nous l'avons fait les méthodes du pompage optique pour ce genre d'études n'est pas nouvelle, et l'on peut citer un certain nombre d'expériences effectuées à température ordinaire, ou plus élevée, où elle a été mise en œuvre [13-15]. Les énergies d'adsorption trouvées pour un atome de Hg sur du quartz, ou de Rb sur des enduits de paraffines sont assez élevées, de l'ordre de 10^3 K, ce qui implique un grand nombre d'états liés de l'atome sur la surface et complique l'interprétation des expériences. La relaxation nucléaire d'atomes de ^3He sur divers types de verre a été étudiée en détail par W. A. Fitzsimmons *et al.* [16] à des températures allant de 77 à 350 K. R. S. Timsit *et al.* [17] ont d'ailleurs complété ces travaux en mesurant l'effet produit sur les temps de relaxation par différents matériaux étrangers introduits dans la cellule de mesure. L'énergie d'adsorption ΔW est alors de l'ordre de 100 K; les résultats des expériences sont interprétés comme indiquant la présence de plusieurs processus de relaxation différents (adsorption des ^3He sur la surface du verre, ou perméation à l'intérieur).

Dans notre cas, en revanche, l'énergie ΔW est de l'ordre de 15 K et l'expérience est effectuée à quelques K; étant donné la faible masse de l'atome de ^3He , ceci implique qu'un seul état lié possède une énergie grande devant kT et contribue aux phénomènes observés [18]. On peut également penser que la surface d'un corps simple comme H_2 est mieux définie qu'une surface de quartz contenant des impuretés paramagnétiques. Enfin, l'utilisation de basses températures, où les pressions résiduelles des impuretés sont extrêmement faibles, devrait assurer une meilleure propreté des surfaces. Ce sont probablement les raisons qui nous ont permis d'observer, avec une grande dynamique, des variations bien exponentielles de T_1 en fonction de $1/kT$, alors que dans les références précédemment citées, ce n'est pas le cas [13, 14] (les variations ne sont en fait pas uniformes, même pour des changements relatifs assez faibles de T_1 , ce qui indique la présence de plusieurs phénomènes physiques distincts).

Enfin, nos expériences peuvent également être rapprochées de celles, plus récentes, effectuées sur l'hydrogène atomique adsorbé sur H_2 à basse température [19, 20] — en particulier de l'étude détaillée de S. B. Crampton *et al.* [21] — ou adsorbé à la surface d'un film de ^4He liquide [22] à [25].

Le plan de cet article est le suivant : au paragraphe 1, nous présentons un modèle simple de relaxation magnétique d'atomes adsorbés sur une paroi, modèle probablement simpliste mais dont le mérite est d'introduire les paramètres physiques essentiels dont dépend cette relaxation; au paragraphe 2, nous

décrivons le montage expérimental que nous avons utilisé; enfin, les résultats obtenus sont présentés et discutés au paragraphe 3.

1. Caractères généraux de la relaxation due aux parois.

1.1 TEMPS DE RELAXATION GLOBAL DE L'ÉCHANTILLON.

— La grandeur mesurée dans nos expériences est le temps de relaxation T_1 de l'orientation nucléaire d'un échantillon gazeux de ^3He à faible densité ($n = 10^{16}$ à 10^{17} cm^{-3}), dans des conditions où la relaxation produite par la paroi domine largement les autres causes de désorientation des spins nucléaires, telles que les collisions en phase vapeur [5] ou la diffusion des atomes dans des gradients magnétiques ⁽³⁾ [3, 26, 27].

Pour évaluer la probabilité de relaxation par unité de temps $1/T_1$ due à la présence des parois, nous considérons que les atomes de ^3He de l'échantillon se répartissent en deux phases distinctes en équilibre : l'une d'atomes en volume, en nombre total N_v , et l'autre d'atomes adsorbés (phase bidimensionnelle), en nombre total N_a . Pour décrire cette dernière, nous allons utiliser comme point de départ une description fondée sur un modèle simple, probablement quelque peu idéalisé ⁽⁴⁾ (certaines limites de ce modèle sont discutées dans l'Appendice A). Ainsi, nous supposons que la paroi relaxante est une surface parfaitement lisse et homogène, qui crée pour les atomes de ^3He un potentiel $V(\mathbf{r}) = V(z)$ uniforme suivant les directions parallèles à la paroi (z est la coordonnée de l'atome sur un axe perpendiculaire à la paroi). Nous supposons de plus que, dans le puits de potentiel $V(z)$, il n'existe qu'un seul état lié, d'énergie $-\Delta W$; enfin, nous considérerons souvent que les atomes se comportent comme un gaz parfait bidimensionnel en ce qui concerne leur mouvement parallèle à la paroi. Dans ces conditions, l'égalité des potentiels chimiques des deux phases s'écrit :

$$-\Delta W + kT \text{Log} \frac{N_a \lambda^2}{S} = kT \text{Log} \frac{N_v \lambda^3}{V} \quad (1)$$

où λ est la longueur d'onde de De Broglie thermique :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \pi m k T}}$$

T la température, k la constante de Boltzmann, V et S respectivement le volume et la surface interne de la

⁽³⁾ Ce dernier phénomène est en pratique celui qui détermine le temps T_2 de relaxation transversale dans nos expériences, mais pas T_1 grâce au fait que $\omega_0 \tau_D \gg 1$ (τ_D : temps de diffusion dans la cellule; $\omega_0/2\pi$: fréquence de Larmor nucléaire).

⁽⁴⁾ On trouvera dans le livre de J. G. Dash [28] la description d'un certain nombre de modèles, de complexité croissante, aptes à décrire l'adsorption d'atomes sur une surface.

cellule contenant le gaz de ^3He . Le rapport du nombre d'atomes adsorbés au nombre d'atomes en volume est donc :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{S\lambda}{V} \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right). \quad (2)$$

On peut également considérer d'un point de vue dynamique l'équilibre entre les deux phases, ce qui permet d'introduire un paramètre physique important du problème, le temps de séjour moyen τ_s d'un atome de ^3He sur la paroi. Partant de la pression exercée par le gaz sur les parois de la cellule ⁽⁵⁾, on peut évaluer le taux moyen de collision de chaque atome sur la paroi, qui vaut :

$$\frac{1}{T_v} = \frac{\bar{v}S}{4V} \quad (3a)$$

où :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (3b)$$

est la vitesse thermique moyenne à la température T d'un atome de ^3He de masse m . Le temps T_v n'est en fait autre que le temps de vol moyen d'un atome qui irait en vol libre (en régime moléculaire) d'une paroi à l'autre, ce qui explique notre notation : ceci reste vrai même à des densités du gaz où le libre parcours moyen l d'un atome est très petit devant le rayon R de la cellule (régime de diffusion). Désignons par β la « probabilité de collage » d'un atome rencontrant la paroi (probabilité pour l'atome de tomber dans l'état lié d'énergie $-\Delta W$). Si nous écrivons les égalités, à l'équilibre, des flux d'atomes échangés entre phases gazeuse et adsorbée, il vient :

$$\frac{\beta}{T_v} N_v = \frac{1}{\tau_s} N_a. \quad (4)$$

Si alors nous utilisons (2) et (3a), nous obtenons :

$$\tau_s = \tau_s^0 \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \quad (5a)$$

avec :

$$\tau_s^0 = \frac{4\lambda}{\bar{v}\beta}. \quad (5b)$$

L'égalité (5a) ne fait qu'exprimer la loi bien connue de Frenkel ⁽⁶⁾.

Nous pouvons maintenant écrire les équations

⁽⁵⁾ Nous supposons cette paroi lisse à l'échelle microscopique ; la présence d'irrégularités, cavités microscopiques, etc., augmenterait le taux moyen de collision $1/T_v$.

⁽⁶⁾ On vérifie qu'aucune grandeur macroscopique (S ou V) n'apparaît dans τ_s .

d'évolution couplées des taux d'orientation M_v et M_a des deux phases ($0 < M_v, M_a < 1$: nous supposons ici que les deux orientations sont longitudinales et nous négligeons leur valeur à l'équilibre thermique). Il vient :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_v &= \frac{\beta}{T_v} (M_a - M_v) \\ \frac{d}{dt} M_a &= \frac{1}{\tau_s} (M_v - M_a) - \frac{1}{T_a} M_a \end{aligned} \quad (6)$$

où T_a est le temps de relaxation longitudinale des atomes en phase adsorbée (effets des gradients magnétiques localisés sur les parois). Dans nos expériences, les temps intervenant dans ces équations sont très différents, puisque :

$$\begin{aligned} T_a &\approx 0,1 \text{ à } 10 \text{ s.} \\ T_v &\approx 10^{-4} \text{ s.} \\ \tau_s &\approx 10^{-8} \text{ s.} \end{aligned} \quad (7)$$

(il ne s'agit là que d'ordres de grandeurs très grossiers ; en particulier, τ_s augmente très rapidement quand la température diminue ; dans nos expériences, il reste cependant toujours court devant T_a et T_v). Dans ces conditions, les deux constantes de temps d'évolution du système couplé (6) sont très différentes ⁽⁷⁾. En un temps de l'ordre de τ_s l'orientation M_a de la phase adsorbée s'ajuste sur celle M_v de la phase gazeuse, sans que cette dernière ait le temps de changer de façon appréciable. Ensuite, les deux orientations couplées relaxent ensemble avec une constante de temps T_1 donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \beta \frac{\tau_s}{T_v} \left[1 + \frac{\tau_s}{T_a} + \beta \frac{\tau_s}{T_v} \right]^{-1} \frac{1}{T_a} \\ &\approx \beta \frac{\tau_s}{T_v} \frac{1}{T_a} = \frac{N_a}{N_v} \frac{1}{T_a} \end{aligned} \quad (8)$$

qui est le temps de relaxation mesuré dans nos expériences ; l'égalité (8) montre que la probabilité de relaxation est simplement le produit de la probabilité pour qu'un atome donné soit en phase adsorbée ⁽⁸⁾, par le taux de relaxation $1/T_a$ dans cette phase.

Comme nous l'avons déjà vu, la relaxation en phase adsorbée provient des inhomogénéités locales

⁽⁷⁾ Si $(\beta/T_v, T_a) \ll [(1/\tau_s) + (1/T_a) + (\beta/T_v)]^2$, les inverses de ces constantes de temps valent :

$$\lambda_1 = - \frac{\beta}{T_v T_a} \left[\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{T_a} + \frac{\beta}{T_v} \right]^{-1}$$

et

$$\lambda_2 = - \left[\left(\frac{1}{\tau_s} \right) + \left(\frac{1}{T_a} \right) + \left(\frac{\beta}{T_v} \right) \right].$$

⁽⁸⁾ Cette probabilité est $N_a/(N_a + N_v) \approx N_a/N_v$, si $(\beta\tau_s/T_v) = (N_a/N_v) \ll 1$.

inévitables du champ magnétique au voisinage de la paroi; ces inhomogénéités ont pour origine des impuretés paramagnétiques se trouvant, soit dans ou sur le film cryogénique d'hydrogène (atomes H par exemple [29, 30]), soit dans la paroi de verre. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'impuretés ioniques isolées, mais aussi et plus probablement [31], de micro-domaines magnétiques dont la taille et le nombre peuvent varier suivant le verre utilisé. Quoi qu'il en soit, la perturbation magnétique qui en découle pour chaque atome est une perturbation fluctuante, ne fût-ce que sous l'effet du déplacement de cet atome dans les directions parallèle ou perpendiculaire à la paroi; nous désignons par τ_c le temps de corrélation de cette perturbation et par $\langle \delta B^2 \rangle^{1/2}$ son amplitude. Si τ_c est suffisamment court pour que :

$$\tau_c \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle^{1/2} \ll 1,$$

nous pouvons appliquer la théorie de la « relaxation rétrécie par le mouvement » [32] et écrire T_a sous la forme :

$$\frac{1}{T_a} = \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (9a)$$

où γ est le rapport gyromagnétique d'un noyau de ^3He :

$$\gamma = -2 \times 10^4 \text{ rd/s.G} \quad (9b)$$

et

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (9c)$$

la notation B_0 désignant le champ magnétique statique homogène.

Dans nos expériences, la condition de rétrécissement extrême :

$$\omega_0 \tau_c \ll 1$$

est satisfaite, de sorte que l'on obtient, en regroupant les résultats précédents :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{S\lambda}{V} \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c \exp\left[\frac{\Delta W}{kT}\right] \quad (10)$$

avec, pour une cellule sphérique de rayon R :

$$\frac{S\lambda}{V} = \frac{3\lambda}{R}.$$

La formule (10) sert de base à toute la discussion qui suit.

Remarque

Dans la formule (10), la probabilité de relaxation $1/T_1$ est indépendante de la densité du gaz de ^3He dans la cellule ou, de façon équivalente, du nombre total N d'atomes de ^3He : le processus physique étudié est l'interaction d'un atome unique avec la paroi. Cela ne reste évidemment valable que tant que les interactions

entre atomes adsorbés ont des effets négligeables, ce qui implique que N_a est suffisamment faible devant le nombre d'atomes nécessaires pour la formation d'une monocouche (les interactions en phase bidimensionnelle peuvent être dipolaires magnétiques et conduire à un raccourcissement de T_a ; elles peuvent également affecter le mouvement des atomes par empêchement stérique et modifier τ_c). De même, nous avons négligé les effets de dégénérescence de la phase adsorbée en lui appliquant la statistique de Boltzmann, ce qui est justifié si $N_a \lambda^2 \ll S$ [cf. Appendice A].

1.2 TEMPS DE CORRÉLATION EN PHASE ADSORBÉE. —

Dans la formule (10) qui donne la probabilité de relaxation, la seule grandeur physique que nous n'ayons pas encore discutée est le temps de corrélation τ_c de la perturbation magnétique subie par les atomes en phase adsorbée. Ce temps τ_c dépend de l'origine des perturbations qui contrôlent la relaxation des spins; par exemple, il est court si les impuretés magnétiques responsables de la relaxation fluctuent rapidement dans le temps, plus long si elles sont statiques. Dans tous les cas, il ne peut être supérieur au temps de séjour τ_s d'un atome sur la paroi (les perturbations ressenties par un atome lors de deux adsorptions successives sont supposées incorrélatées). Nous allons donc envisager plusieurs situations possibles.

1.2.1 Forte corrélation. — Commençons par supposer que :

$$\tau_c = \tau_s. \quad (11)$$

Cette situation se rencontre si la relaxation est produite par des impuretés magnétiques statiques, et si les atomes restent immobiles durant le temps où ils sont adsorbés sur la paroi (adsorption localisée). De façon plus générale, elle se produit chaque fois que le mouvement latéral des atomes adsorbés pendant le temps τ_s se fait sur une distance inférieure à la longueur de corrélation du champ local, c'est-à-dire soit à la taille des impuretés magnétiques dans le verre, soit à l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène (supposé intrinsèquement non magnétique).

Si les atomes adsorbés sont assimilables à un gaz parfait bidimensionnel, l'excursion du mouvement latéral des atomes est simplement de l'ordre de $v\tau_s$ (nous négligeons les effets de modification de la masse effective en phase adsorbée), ce qui correspond en ordre de grandeur à une distance comprise entre approximativement 100 et 10 000 Å dans les conditions de nos expériences. Mais bien des phénomènes physiques tendent à limiter ce mouvement latéral : taille finie des facettes cristallines de H_2 solide (inconnue mais probablement guère supérieure à 100 Å) [33], collisions entre atomes de ^3He en phase adsorbée, etc... Aussi, chaque fois que la taille des impuretés créant le champ magnétique local n'est pas microscopique, est-il probable que la condition (11) est réalisée.

Combinant (5) et (10), on obtient alors :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{S\lambda}{V} \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_s^0 \exp\left[2 \frac{\Delta W}{kT}\right] \quad (12)$$

où τ_s^0 est donné par (5b) et n'a pas de variation exponentielle avec la température (le coefficient de collage β étant supposé varier lentement avec T ; en fait, il est vraisemblable qu'il reste proche de 1 pour l'adsorption d'un atome sur une surface solide [34]).

Remarque

Un cas légèrement différent de forte corrélation de la perturbation magnétique se produit, si la relaxation est due à des sites localisés (irrégularités de la surface, etc...) où, avant d'être désorbés, les atomes restent piégés tout en étant soumis à un champ magnétique local constant. Désignons par n_s la densité superficielle de ces sites et par $-\Delta W$ l'énergie d'un atome de ^3He qui y est adsorbé. L'égalité (1) entre potentiels chimiques est alors à remplacer par :

$$-\Delta W + kT \text{Log} \frac{N_a}{n_s S} = kT \text{Log} \frac{N_v \lambda^3}{V} \quad (13a)$$

ce qui donne :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{n_s S}{V} \lambda^3 \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \quad (13b)$$

(nous avons supposé que $N_a \ll n_s S$, c'est-à-dire une non-saturation des sites).

Supposons maintenant que, lors de chaque choc sur la paroi, un atome donné ait une probabilité $\beta n_s a_0^2$ de s'adsorber sur l'un des sites en question⁽⁹⁾. Il vient alors :

$$\begin{aligned} \tau_c = \tau_s &= T_v [\beta n_s a_0^2]^{-1} \frac{N_a}{N_v} \\ &= \frac{4 \lambda^3}{\bar{v} \beta a_0^2} \exp\left[\frac{\Delta W}{kT}\right] \end{aligned} \quad (13c)$$

formule qu'il suffit de reporter dans (10) pour obtenir le taux de relaxation de l'échantillon dû à la présence de ces sites relaxants, ce qui donne une variation de $1/T_1$ en $\exp(2 \Delta W/kT)$, comme dans (12).

1.2.2 Faible corrélation. — A l'opposé, si la taille des perturbations magnétiques est faible et si la mémoire des perturbations qu'elles créent pour un atome est perdue lors du mouvement latéral de ce dernier en phase adsorbée, alors :

$$\tau_c < \tau_s \quad (14)$$

condition d'autant plus facilement réalisée que la température est basse puisque τ_s varie comme $\exp(\Delta W/kT)$.

Désignons par L_c la « longueur de corrélation » de la perturbation magnétique (taille des impuretés magnétiques ou épaisseur de l'enduit cryogénique d'hydrogène si celui-ci est non magnétique). Alors, on peut écrire :

$$\tau_c = \frac{L_c}{\bar{v}} \quad (15a)$$

en assimilant la phase adsorbée à un gaz parfait bidimensionnel, ce qui conduit à la formule :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{S\lambda}{V} \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle L_c \sqrt{\frac{m^*}{kT}} \exp\left[\frac{\Delta W}{kT}\right] \quad (15b)$$

où m^* est la masse effective des atomes adsorbés.

Remarque

Pour obtenir (15b), contrairement à ce qui a été fait au paragraphe 1.2.1, nous n'avons pas supposé de variation exponentielle du temps de corrélation τ_c . On peut cependant prendre un point de vue en quelque sorte intermédiaire en supposant que le mouvement latéral des atomes s'effectue entre sites relaxants localisés (énergie de liaison ΔW) et qu'il requiert une énergie d'activation thermique $\Delta W'$ (hauteur de la barrière qu'un atome doit franchir pour passer d'un site au site voisin). Si les champs locaux des sites sont incorrélés, on a :

$$\tau_c \propto \exp\left[\frac{\Delta W'}{kT}\right] \quad (16a)$$

et, en conséquence :

$$\frac{1}{T_1} \propto \exp\left[\frac{\Delta W + \Delta W'}{kT}\right]. \quad (16b)$$

Lorsque $\Delta W'$ croît progressivement de 0 à ΔW , on passe du modèle du gaz parfait bidimensionnel à celui des sites localisés associé aux formules (13).

1.3 DISCUSSION : DÉPENDANCE EN TEMPÉRATURE DU TEMPS DE RELAXATION. — Les expériences que nous présenterons ont été effectuées à quelques degrés Kelvin, de sorte que l'on a toujours :

$$kT < \Delta W. \quad (17a)$$

Dans ces conditions, l'exponentielle :

$$\exp\left[q \frac{\Delta W}{kT}\right] \quad (17b)$$

⁽⁹⁾ Cette probabilité étant évidemment proportionnelle à n_s , il est commode d'introduire ici le carré d'une dimension atomique a_0 ; ainsi, β est un nombre sans dimension qui peut être de l'ordre de 1.

[avec $q = 2$ si l'on prend les formules (12) ou (13) ; $q = 1$ si l'on prend (15)] présente des variations très rapides avec la température, dominant celles des

autres grandeurs physiques importantes pour la relaxation, dont les variations s'effectuent suivant des puissances de T .

L'essentiel des variations en fonction de la température est donc contenue dans l'exponentielle (17b). Inversement, si l'on fixe T et si l'on cherche à minimiser le taux de relaxation dans une expérience donnée, il est clair que le paramètre essentiel à minimiser est l'énergie d'adsorption ΔW ; c'est ainsi que s'explique le fait qu'un enduit cryogénique de H₂ solide permette d'obtenir des temps de relaxation T_1 de plusieurs dizaines d'heures à des températures où des parois de verre nu donneraient des fractions de seconde, voire des millisecondes (ces temps sont trop courts pour avoir été mesurés).

Une discussion importante pour l'interprétation des expériences est de trancher entre les deux possibilités $q = 1$ ou 2 [ou éventuellement des valeurs intermédiaires : cf. (16b)]. A haute température, c'est-à-dire lorsque :

$$\frac{\Delta W}{10} \ll kT \leq \Delta W \quad (18a)$$

les temps de séjour τ_s sont si courts que l'on a très probablement $\tau_c = \tau_s$, ce qui conduit à la formule (12) [ou aux formules (13)] et à la valeur $q = 2$. A température plus basse, il peut exister un régime où les temps de séjour τ_s sont si longs que τ_c est vraisemblablement limité par un autre phénomène physique que l'adsorption elle-même, et donc plus court. On a alors $q = 1$.

Il faut cependant garder à l'esprit que, aussitôt que :

$$kT \lesssim \Delta W/10 \quad (18b)$$

il se produit divers phénomènes (saturation ou dégénérescence de la monocouche, etc...) qui font que l'on sort du cadre où nous avons raisonné, celui de l'étude de la relaxation d'un atome de ³He isolé en interaction avec une paroi; le temps de relaxation T_1 n'a en fait aucune raison d'être indépendant du nombre d'atomes dans le gaz dès que (18b) est réalisée. Une analyse plus détaillée de ces effets est donnée dans l'Appendice A dont les figures 12 et 13 indiquent les différents régimes pouvant apparaître dans la dépendance de $\text{Log } T_1$ en fonction de $1/T$.

C'est donc un cas d'espèce, dépendant des variations spatiales des inhomogénéités magnétiques locales, et il n'y a pas de règle générale pour savoir si les deux régimes ($q = 2$) et ($q = 1$) sont observables, le second apparaissant d'autant plus facilement que les longueurs caractéristiques des inhomogénéités sont faibles. En pratique, il faudra effectuer des expériences spécifiques pour pouvoir trancher cette question; en particulier, on cherchera à voir les effets liés à la formation d'une monocouche aux températures où la condition (18b) est réalisée.

Pour dominante qu'elle soit, la variation exponentielle en température n'est pas la seule qui soit physiquement intéressante, puisque les préfacteurs en puissance de la température donnent des informations sur la phase adsorbée (relaxation sur des sites localisés ou non, par exemple). Pour le régime « haute température » où $1/T_1$ ne dépend pas de N , le tableau I donne un résumé des différentes dépendances en température des préfacteurs de $1/T_1$, suivant les hypothèses que l'on adopte pour la phase d'atomes adsorbés et le temps de corrélation τ_c du champ magnétique

Tableau I. — *Dépendances en températures possibles de $1/T_1 = (N_a/N_v) \times \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c$ dans le régime « haute température » où T_1 ne dépend pas de N .*

[Various possible temperature dependences of $1/T_1 = (N_a/N_v) \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c$ in the « high temperature regime » where T_1 does not depend on N .]

a) Gas parfait 2-D		
N_a/N_v	τ_c	$1/T_1$
	indépendant de T	$T^{-1/2} \exp(\Delta W/kT)$
$T^{-1/2} \exp(\Delta W/kT)$	temps de vol $\tau_c \propto T^{-1/2}$	$T^{-1} \exp(\Delta W/kT)$
	temps de séjour $\tau_s \propto T^{-1} \exp(\Delta W/kT)$	$T^{-3/2} \exp(2 \Delta W/kT)$
b) Adsorption localisée		
N_a/N_v	τ_c	$1/T_1$
	indépendant de T	$T^{-3/2} \exp(\Delta W/kT)$
$T^{-3/2} \exp(\Delta W/kT)$	mobilité partielle $\tau_c \propto \exp(\Delta W'/kT)$	$T^{-3/2} \exp[(\Delta W + \Delta W')/kT]$
	temps de séjour $\tau_s \propto T^{-2} \exp(\Delta W/kT)$	$T^{-7/2} \exp(2 \Delta W/kT)$

local au voisinage de la paroi (que l'on suppose indépendant de la température).

En conclusion, une étude expérimentale détaillée doit permettre de trancher entre ces différentes possibilités pour déterminer l'énergie d'adsorption ΔW des atomes de ^3He .

Remarque : Cas où deux énergies d'adsorption interviennent.

Il est facile de généraliser les considérations du § 1 au cas où la paroi n'est pas homogène et comprend des régions où l'énergie d'adsorption est différente. Une telle situation peut se produire par exemple si l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène n'est pas uniforme, ce qui permet aux atomes de ^3He d'être plus sensibles à l'attraction de Van der Waals de la paroi de verre dans les régions où l'enduit est mince. On peut également penser à des variations de ΔW en fonction de l'orientation des faces d'un monocristal de H_2 , etc... Quoiqu'il en soit, il suffit pour tenir compte de tels effets d'ajouter les contributions des diverses régions relaxantes, à condition toutefois que les conditions de validité du calcul du § 1 soient remplies. Pour deux régions distinctes où les atomes adsorbés forment un gaz parfait bidimensionnel, on écrira, avec des notations évidentes :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\lambda}{V} \gamma^2 \left[S_1 \langle \delta B_1^2 \rangle \tau_c^1 \exp\left(\frac{\Delta W_1}{kT}\right) + S_2 \langle \delta B_2^2 \rangle \tau_c^2 \exp\left(\frac{\Delta W_2}{kT}\right) \right].$$

Si par exemple $\Delta W_1 > \Delta W_2$ (et sauf si $S_1 \ll S_2$), c'est la région 1 qui tendra à dominer la relaxation aux températures telles que $kT < \Delta W_{1,2}$. De la même façon, on peut ajouter des formules du type (10) et (13) pour tenir compte simultanément de l'existence de phases adsorbées libre et localisée.

De façon générale, aux basses températures, ce sont les processus d'adsorption d'énergie ΔW la plus grande qui dominent la relaxation nucléaire, sauf s'ils correspondent à un nombre de sites extrêmement faible.

Si toutefois $\Delta W > 10 kT$, la théorie que nous avons utilisée ne s'applique plus. Nous avons déjà mentionné plus haut que la situation devient alors plus compliquée (T_1 dépend du nombre d'atomes ^3He , etc...). Elle peut toutefois redevenir simple à la limite où $\Delta W \gg 10 kT$ et où les sites concernés ne sont pas trop nombreux. Du fait des variations extrêmement rapides de la fonction $\exp(\Delta W/kT)$, ces sites sont totalement saturés et les temps de séjour correspondants peuvent devenir extrêmement grands. Les atomes en question sont alors « perdus » mais, dans la mesure où leur aimantation n'est pas couplée à celle de la phase vapeur, ils ne jouent aucun rôle dans sa relaxation.

En résumé, nos expériences sont principalement sensibles aux sites d'adsorption dont l'énergie d'adsorption est comprise entre quelques kT et kT multiplié par 25 ou 30.

2. Montage expérimental.

2.1 LES CELLULES. — Les cellules que nous avons utilisées sont des bulbes sphériques de 3 cm de diamètre, soufflés, en général, dans du Pyrex. Cependant, pour tester l'effet du substrat sur lequel l'enduit de H_2 se dépose, nous avons également essayé des cellules en verre Corning 1720 (alumino-silicate imperméable à l'hélium), en Pursil K (silice fondue de grande pureté) et en B40, verre à bas point de fusion. Les raisons qui nous ont finalement porté à choisir le Pyrex sont discutées au § 3.1. Le diamètre de 3 cm de ces cellules est déterminé par le fait qu'il devient très difficile pour un diamètre inférieur d'entretenir des décharges suffisamment faibles pour que le taux de polarisation nucléaire des atomes de ^3He obtenu par pompage optique soit satisfaisant.

Les procédures de soufflage, de nettoyage et de scellement des cellules, décrites en détail dans [35], font l'objet d'un soin tout particulier puisque ces opérations déterminent les caractéristiques de la surface interne du verre sur lequel se forment les enduits de H_2 . Les pressions de remplissage à 300 K vont de 0,5 à 10 torr (t) pour ^3He (pour lesquelles la densité du gaz est telle que le pompage optique et l'entretien d'une décharge faible se fait sans difficultés) et de 0,1 à 200 t pour H_2 (une couche de H_2 requiert théoriquement un nombre de molécules correspondant à environ 0,06 t de gaz à 300 K). Il pourrait sembler plus commode de relier directement la cellule de mesure à un banc de pompage pour changer à volonté densité de ^3He et épaisseur de l'enduit. Il serait cependant alors plus difficile de savoir exactement où se condense l'hydrogène solide et quelle proportion le fait dans la cellule de mesure. De plus, les cellules scellées présentent une caractéristique fort utile : au cours de la descente en température, les impuretés résiduelles (N_2 , O_2 , H_2O , ...), dont les pressions partielles à 300 K sont déjà très faibles, se condensent sur le verre bien avant que l'enduit ne se forme, ce qui assure à l'enduit une grande propreté.

2.2 LE CRYOSTAT. — Le cryostat utilisé a été conçu et réalisé au Laboratoire. Il répond à plusieurs exigences : la température peut varier (en étant réglée) de 2 à 40 K, ce qui est indispensable pour étudier l'influence de la température sur la relaxation par des enduits variés : H_2 , D_2 , Ne, gaz rares solides qui sont efficaces dans des zones de température différentes. Sa capacité en hélium liquide assure une grande autonomie (réserve de 22 l, pertes à 4,2 K : 0,25 l/h) qui facilite la mesure de longs temps de relaxation. Ce cryostat tient compte également des contraintes suivantes : placer la cellule au centre des bobines de Helmholtz qui créent le champ statique \mathbf{B}_0 , faire du pompage optique (et éventuellement de la détection optique de la polarisation), ce qui impose la présence de grandes fenêtres et, surtout, préserver l'homogénéité du champ magnétique au niveau de la cellule de mesure. Ceci nous a d'ailleurs conduits à modifier

la version initiale du cryostat de façon à n'utiliser au voisinage de la cellule que des matériaux très peu magnétiques : verre, cuivre, résines époxy non chargées et visserie Arcap (alliage non ferreux).

Le cryostat est représenté schématiquement sur la figure 1a. La réserve d'azote liquide (22 l) permet de réduire les pertes par rayonnement thermique, en thermalisant un écran thermique en cuivre. Les ouvertures dans cet écran, pour le passage des faisceaux lumineux, sont munies de fenêtres en verre au plomb aussi bien thermalisées que possible et opaques au rayonnement thermique à 300 K.

Le montage expérimental (cellule + équipement RMN + dispositif de décharge) est suspendu par des colonnettes (tubes d'inco ou, à proximité de la cellule, baguettes de plexiglas) fixées au couvercle du cryostat.

Le vase central est relié au réservoir d'hélium liquide par un tube capillaire de cuivre (diam. int. 2 mm) dont le débit est commandé de l'extérieur par un

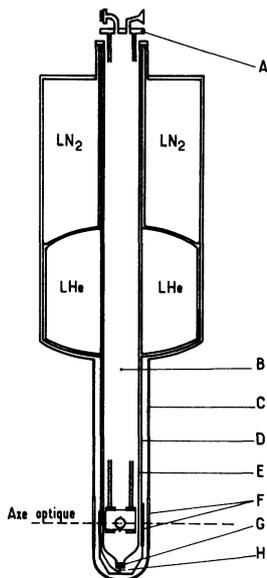


Fig. 1a. — Schéma général du cryostat. A : flasque auquel est suspendu le montage expérimental (cellule + équipement RMN...). B : vase central (inox + manchon verre) à température variable. C : vase extérieur (verre doré). D : écran en cuivre thermalisé sur le réservoir d'azote liquide (LN_2). E : manchon de verre du vase central soudé à l'inox de la partie supérieure du vase central, à 30 cm de la cellule. F : fenêtres de pompage optique. G : échangeur en cuivre réglable en température. H : capillaire de cuivre relié à la réserve d'hélium liquide (LHe).

[General view of the cryostat. A : cryostat head to which the experimental set-up is attached (cell + NMR apparatus). B : variable temperature central chamber (stainless steel + glass flange). C : external can (gilt glass). D : copper thermal shield at 77 K. E : glass section of the central chamber, welded to the stainless steel section at 30 cm away from the cell. F : lead-glass windows. G : copper heat exchanger thermally regulated. H : copper capillary going up to the liquid helium reservoir.]

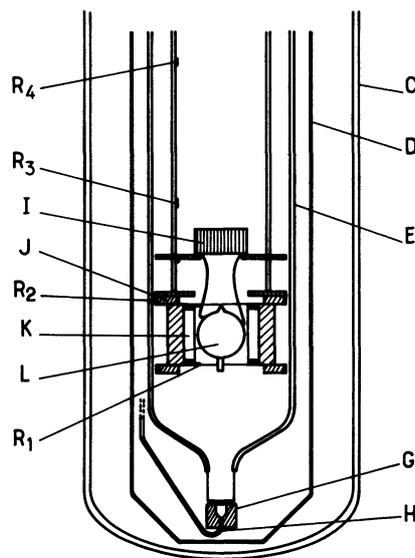


Fig. 1b. — Schéma du centre de l'expérience (vue suivant l'axe optique). A à H : voir figure 1a. I : transformateur élévateur de tension utilisé pour amorcer et entretenir la décharge. J : bobines inductrices. K : bobines réceptrices. L : cellule. R_1, R_2, R_3, R_4 : résistances Allen Bradley de mesure de la température.

[Schematic view along the optical axis of the experimental cell and its environment. A to H : see figure 1a. I : transformer used to initiate the discharge. J : r.f. transmitter coils. K : receiver coils. L : experimental cell. R_1, R_2, R_3, R_4 : Allen Bradley resistors used to measure the temperature.]

robinet à pointeau. Une fois le cryostat amené à la température de l'azote liquide, la cellule peut être refroidie de deux façons différentes : soit en pompant sur le réservoir d'hélium liquide à travers le capillaire, ce qui fait monter le niveau d'hélium liquide dans le vase central, soit en transférant directement du liquide à travers une canne introduite dans le vase central par le « couvercle » du cryostat.

Pour les mesures de temps de relaxation à des températures différentes de 4,2 K, la régulation de température sur la cellule fonctionne suivant deux régimes différents :

— En dessous de 4,2 K, la pression du bain d'hélium pompé est asservie, à l'extérieur du cryostat, par un dispositif à membrane d'usage courant. Les variations relatives de température au niveau de la cellule sont alors inférieures à 1 %.

— Au-dessus de 4,2 K, la température est maintenue par une circulation d'hélium gazeux prélevé dans le réservoir d'hélium à travers le capillaire : la température de ce courant gazeux est fixée par celle d'un échangeur en cuivre dont la température est régulée par une résistance chauffante (fil de cuivre).

Le contrôle de la température, à l'intérieur du vase central où est située la cellule d'expérience, est effectué par des résistances au carbone Allen-Bradley limées, désignées par R_1, R_2, R_3, R_4 sur la figure 1b.

2.3 LE CHAMP MAGNÉTIQUE B_0 . — La polarisation nucléaire de ^3He par pompage optique et la mesure de cette polarisation se font dans un champ magnétique B_0 qui fixe la direction de l'aimantation nucléaire des atomes de ^3He . Il est produit par une paire de bobines en position de Helmholtz de 70 cm de diamètre, ce qui permet d'avoir un volume accessible important et favorise une bonne homogénéité du champ magnétique sur le volume de la cellule d'expérience. Il est en effet nécessaire de minimiser les gradients de champ magnétique au niveau de la cellule pour éviter une cause de relaxation qui masquerait les effets de la relaxation-paroi que l'on veut étudier. Les bobines utilisées créent un champ maximal de 400 G [36]. Leur position a été ajustée à l'aide d'une sonde à protons pour optimiser l'homogénéité du champ [37]. Nous avons de plus cherché à conserver cette homogénéité une fois le reste du montage mis en place (cryostat, équipement RMN, mesures de température, ...), en sélectionnant soigneusement les matériaux proches de la cellule. L'amagnétisme de l'environnement de la cellule a été également contrôlé à froid (4,2 K) par des mesures du temps de relaxation transversale T_2 des atomes de ^3He (cf. § 2.5). L'inhomogénéité ΔB sur les 3 cm de la cellule est de l'ordre de 0,5 mG, soit, en valeur relative $(\Delta B/B_0) < 2 \times 10^{-5}$ dans 30 G, valeur habituelle du champ de mesure (ce qui conduirait à un temps de relaxation T_1 à 4,2 K dépassant largement un mois) ⁽¹⁰⁾.

2.4 POLARISATION NUCLÉAIRE DE ^3He . — Dans nos expériences, la polarisation nucléaire initiale des atomes de ^3He dont on veut étudier la relaxation est obtenue par pompage optique [3]. Le pompage optique de ^3He a fait l'objet d'études détaillées dans le passé ([39-41]) et nous n'en décrivons donc que sommairement les différentes étapes : on entretient dans la cellule qui contient le gaz ^3He une décharge faible qui peuple le niveau métastable 2^3S_1 . La cellule est éclairée par la raie $\lambda = 1,08 \mu\text{m}$ polarisée circulairement reliant ce niveau métastable aux niveaux 2^3P , le faisceau de pompage se propageant parallèlement au champ magnétique statique B_0 . On crée ainsi une orientation électronique dans le niveau métastable triplet qui, par couplage hyperfin, produit aussi de l'orientation nucléaire. Cette orientation nucléaire est ensuite transférée au niveau fondamental lors des collisions d'échange de métastabilité.

Quoiqu'un laser à centres colorés ait récemment été mis au point pour le pompage optique de ^3He [42], nous avons préféré un montage plus conventionnel, utilisant comme source de lumière à $1,08 \mu\text{m}$ une lampe à ^3He . Un tel montage, dont les accessoires sont décrits par exemple dans [35], est en effet beau-

coup plus commode d'emploi et permet d'obtenir un taux d'orientation nucléaire de l'ordre de 3 %, suffisant pour nos expériences.

2.5 DÉTECTION RADIOÉLECTRIQUE DE L'ORIENTATION NUCLÉAIRE. — La technique de détection radioélectrique que nous avons utilisée consiste à mesurer directement l'orientation nucléaire des spins de ^3He (dans l'état fondamental) lors d'un passage adiabatique rapide (AFP) sur la résonance magnétique nucléaire ⁽¹¹⁾. La mise en œuvre d'une telle technique sur un gaz de faible densité nécessite un certain nombre de précautions : avec une densité en ^3He correspondant à 2 t à 300 K ($\approx 6 \times 10^{16}$ at/cm³) et une polarisation nucléaire de 1 %, l'aimantation des spins équivaut à une induction magnétique de 10^{-7} G environ à l'intérieur de la cellule, ce qui requiert une bonne sensibilité du système de détection. Si l'on veut d'autre part réaliser une mesure non destructive de cette polarisation nucléaire, il faut minimiser la perte d'orientation par passage adiabatique rapide, c'est-à-dire satisfaire aussi bien que possible la double condition (d'adiabaticité et de rapidité) [32] : $\gamma B_1 \gg (B_1)^{-1} (dB_0/dt) \gg T_2^{-1}$.

Ces deux exigences (sensibilité et non-destructivité de la mesure) imposent un ensemble de contraintes qui nous ont conduits à opter pour un dispositif de détection « à bobines croisées » (voir Fig. 2), réalisé pour partie en silice fondue (bobines inductrices et

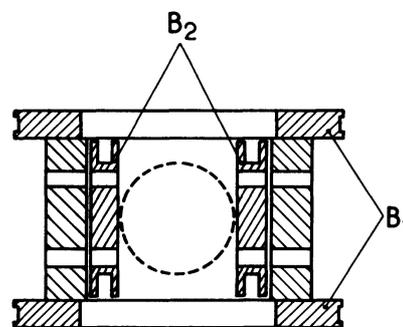


Fig. 2. — Dispositif RMN à bobines croisées. B_1 : bobines inductrices \varnothing 82 mm de 22 tours chacune de fil de cuivre émaillé \varnothing 0,3 mm, en position de Helmholtz. B_2 : bobines réceptrices de diamètre moyen \varnothing 37 mm de 150 tours chacune de fil de cuivre émaillé \varnothing 0,3 mm.

[NMR arrangement with crossed-coils. B_1 : r.f. transmitter coils \varnothing 82 mm of 22 turns each of enameled copper wire \varnothing 0.3 mm. B_2 : receiver coils of mean diameter \varnothing 37 mm, 150 turns each of enameled copper wire \varnothing 0.3 mm.]

⁽¹⁰⁾ Cette valeur de 30 G permet à la fois d'obtenir une bonne efficacité du pompage optique (qui décroît quand B_0 augmente [39]) et de rendre négligeable le rôle des inhomogénéités du champ magnétique extérieur sur T_1 .

⁽¹¹⁾ Il existe une méthode optique de mesure de la polarisation nucléaire de ^3He par détection du taux d'orientation de certaines raies émises, dans une décharge faible, par des états excités de ^3He . Cette méthode présente cependant des inconvénients sérieux (liés aux effets de la décharge sur un enduit cryogénique [35, 37]), dont une mesure radioélectrique permet de s'affranchir.

entretoises), pour partie en plexiglas (noyau des bobines réceptrices). Cet assemblage nous a permis de concilier une bonne homogénéité du champ de radiofréquence (nécessaire pour ne pas raccourcir le temps de relaxation transversale T_2 [27]), avec une bonne stabilité de l'orthogonalité des deux paires de bobines. (Un défaut d'orthogonalité entraîne en effet un couplage parasite risquant de masquer le signal induit par la précession des spins nucléaires).

Les caractéristiques précises de ce dispositif à « bobines croisées » ainsi que l'appareillage électronique utilisé pour les mesures sont présentés dans les références [35] et [37].

La figure 3 montre un exemple des signaux obtenus à 4,2 K sur une cellule contenant 2 t de ^3He (pression mesurée à 300 K) polarisé à 3 %. Le rapport signal sur bruit est limité à 50, essentiellement parce que la capacité d'accord des bobines réceptrices a été située à l'extérieur du cryostat pour des raisons d'amagnétisme et de résistance aux cycles thermiques. La perte d'orientation par passage, calibrée par une série de passages adiabatiques rapides consécutifs est de 2 % pour les valeurs de B_1 et dB_0/dt indiquées sur la figure 3.

La procédure de mesure d'un temps de relaxation T_1 est la suivante : après extinction de la décharge et du faisceau de pompage qui ont permis d'obtenir un certain taux de polarisation nucléaire P_0 , on observe le retour à l'équilibre thermique (où $P \simeq 0$ pour $B_0 = 30$ G et $T \simeq 4$ K) de cette polarisation suivant la loi $P(t) = P_0 \exp(-t/T_1)$ en effectuant à des intervalles de temps successifs un aller et retour sur la résonance en passage adiabatique rapide (Fig. 3).

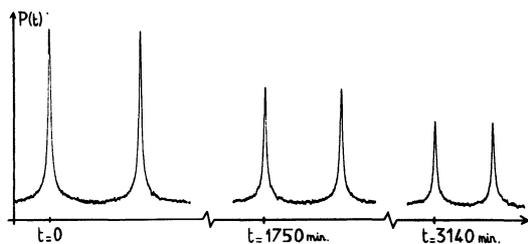


Fig. 3. — Enregistrement de 3 allers et retours sur la résonance en passage adiabatique rapide aux instants : $t = 0$, $t = 1750$ min et $t = 3140$ min sur une cellule $\{^3\text{He} : 1,87 \text{ t} + \text{H}_2 : 1,46 \text{ t}\}$ polarisée initialement à 2 % ($B_1 = 10$ mG ; $B_0 = 39$ G ; $dB_0/dt = 600$ mG/s ; constante de temps de la détection synchrone 10 ms (à 6 db/octave) : $T = 4,2$ K). Dans ce cas particulier, la valeur de T_1 déduite de ces mesures et des suivantes (non représentées ici) était de 4000 ± 100 min.

[Experimental recording of three adiabatic fast passages (including return passage) at times $t = 0$, $t = 1750$ min, $t = 3140$ min on a cell $^3\text{He} = 1.87 \text{ t} + \text{H}_2 = 1.46 \text{ t}$, 2 % polarized ($B_1 = 10$ mG ; $B_0 = 39$ G ; $dB_0/dt = 600$ mG/s ; time constant on the lock-in amplifier : 10 ms ; $T = 4.2$ K). In that case, the value of T_1 derived from these and subsequent passages (not shown here) was 4000 ± 100 min.]

L'amplitude des signaux mesurés étant proportionnelle à la polarisation $P(t)$ à l'instant t de la mesure, on détermine le temps de relaxation T_1 par une série de mesures échelonnées sur un intervalle de l'ordre de 2 fois T_1 .

Notre appareillage nous permet aussi de mesurer le temps de relaxation transversale T_2 dû aux inhomogénéités du champ statique sur la cellule ⁽¹²⁾. On mesure T_2 en enregistrant le signal de précession libre des spins de ^3He après une impulsion $\pi/2$ du champ de radiofréquence (voir Fig. 4). Ceci permet d'estimer la contribution à $1/T_1$ de ces inhomogénéités de champ statique qui est de l'ordre de $1/(T_2 \omega_0^2 \tau_D^2)$, où τ_D est le temps de diffusion des atomes dans la cellule [27]. La mesure de T_2 permet donc de discriminer les contributions à T_1 du champ local sur la paroi et les inhomogénéités créées par l'environnement extérieur de la cellule et de s'assurer que le temps T_1 effectivement mesuré est bien le temps de relaxation-paroi.

3. Présentation des résultats expérimentaux.

L'utilisation d'enduits cryogéniques tels que H_2 solide couvrant la partie interne des cellules contenant un gaz de ^3He polarisé permet d'atteindre des probabilités de relaxation par collisions sur la paroi extrêmement faibles. Les mesures que nous présentons plus bas montrent en effet qu'il faut typiquement 10^8 collisions paroi pour relaxer un spin nucléaire de ^3He sur un enduit de H_2 solide à 4,2 K. On peut donc craindre

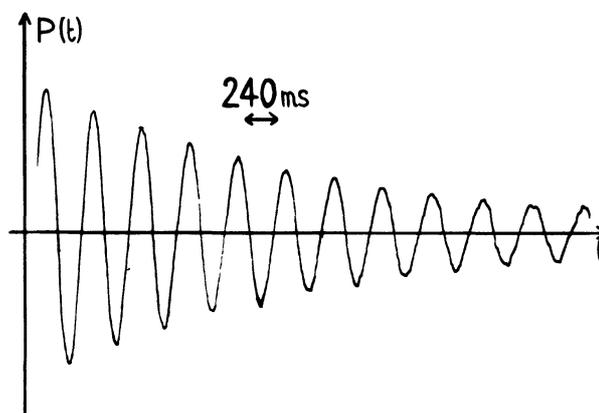


Fig. 4. — Signal de précession libre après une impulsion $\pi/2$ sur une cellule $\{^3\text{He} : 1,87 \text{ t} + \text{H}_2 : 1,46 \text{ t}\}$ polarisée à 2 % ($B_0 = 39$ G ; $T = 4,2$ K). On mesure dans ce cas particulier $T_2 = 2,4$ s.

[Free precession signal following a $\pi/2$ pulse on a cell $^3\text{He} = 1.87 \text{ t} + \text{H}_2 = 1.46 \text{ t}$, 2 % polarized ($B_0 = 39$ G ; $T = 4.2$ K). Here, $T_2 = 2.4$ s.]

⁽¹²⁾ La relaxation-paroi caractérisée par un temps de corrélation τ_c très court ($\omega_0 \tau_c \ll 1$, condition de rétrécissement extrême) donne une contribution à $1/T_2$ de l'ordre de $1/T_1$, qui est donc tout à fait négligeable (voir § 1.1).

que plusieurs phénomènes plus ou moins bien identifiés n'entrent en jeu et que les résultats expérimentaux soient difficiles à interpréter. Aussi, en préalable à une étude systématique des paramètres gouvernant le temps de relaxation-paroi T_1 , avons-nous cherché à mettre au point des conditions expérimentales (choix du verre, préparation des cellules de mesure) qui nous assurent une bonne reproductibilité des valeurs de T_1 mesurées (cf. § 3.1). Ceci nous a alors permis d'étudier les variations de T_1 en fonction de la température et de la densité de ^3He , afin de déterminer l'énergie d'adsorption de ^3He sur H_2 (§ 3.2). Le rôle de l'épaisseur des enduits de H_2 est décrit au § 3.3. Enfin, nous donnons aux § 3.4 et 3.5 les résultats d'expériences complémentaires effectuées sur des enduits de deutérium solide et de néon solide.

3.1 REPRODUCTIBILITÉ DES TEMPS DE RELAXATION. — Nous avons essayé différents types de verre pour la fabrication des cellules, énumérés au § 2.1. Les valeurs de T_1 mesurées s'avèrent très sensibles au choix du verre. On peut en effet observer des variations dans un facteur de l'ordre de 20 sur des cellules soufflées à partir de verres différents mais remplies dans les mêmes conditions, avec les mêmes quantités de ^3He et de H_2 . C'est avec le pyrex que nous avons obtenu les meilleurs résultats (T_1 longs et assez bien reproductibles sur un ensemble de cellules identiques). Il semble que ce verre réalise le meilleur compromis entre les deux exigences suivantes : présenter un bon état de surface interne après soufflage et scellement ; cette qualité semble difficile à obtenir sur des verres à haut point de fusion comme le Pursil K (ou même le Corning 1720) ⁽¹³⁾ et nous pensons que les mauvais résultats obtenus sur T_1 avec le Pursil K sont dus à une surface interne effective importante et non reproductible. La seconde exigence concerne la composition et l'homogénéité du verre qui déterminent la « qualité » du magnétisme du verre. Nous avons en particulier observé sur des cellules soufflées en Corning 1720 que T_1 diminuait très nettement en champ magnétique élevé (typiquement T_1 se trouvait divisé par des facteurs allant de 3 à 10 quand B_0 passait de 30 à 300 G). On peut attribuer ce comportement à un effet du champ magnétique statique sur le champ local créé par des centres relaxants dans ou à la surface du verre, mais la nature exacte de ce mécanisme d'aimantation du verre reste énigmatique. Nous avons aussi effectué quelques essais avec du verre B40 en raison de son bas point de fusion. Mais il s'est avéré que ce verre présentait des défauts d'homogénéité trop importants (visibles à l'œil nu pour certains) qui expliquent probablement la mauvaise reproductibilité des T_1 que nous avons mesurés.

⁽¹³⁾ On observe souvent sur des cellules soufflées en Pursil K ou en Corning 1720 des zones légèrement opaques (apparaissant éventuellement juste après le scellement final), qui sont sans doute des régions de grande surface effective.

Notre choix s'est donc finalement porté sur le pyrex, qui d'emblée donnait des valeurs de T_1 peu sensibles au champ magnétique et sensiblement plus longs que les autres verres. Nos efforts ont alors porté sur l'amélioration de la reproductibilité des temps de relaxation mesurés. Dans ce but, nous avons défini une procédure de fabrication et de remplissage des cellules décrite en détail dans [35]. Cette procédure pourrait probablement être améliorée ⁽¹⁴⁾; elle a néanmoins représenté un progrès substantiel puisque nous avons pu limiter, de la sorte, la dispersion des valeurs de T_1 à $\pm 10\%$, la comparaison se faisant bien sûr à température donnée (voir Fig. 5 à titre d'exemple). Ceci représente une reproductibilité satisfaisante si l'on songe aux très faibles probabilités de relaxation mises en jeu.

Nous avons également testé la reproductibilité de nos résultats vis-à-vis des effets de la décharge créée dans le gaz pour produire les métastables de ^3He nécessaires au cycle de pompage optique. Ayant observé une détérioration parfois sévère des enduits de H_2 sous l'effet des processus de désexcitation qui se produisent dans les couches limites de la décharge [37], on pouvait craindre, en effet, d'assister, après extinction de la décharge, à une évolution des temps de relaxation-paroi mesurés liée à la lente recombinaison d'espèces ionisées ou à un changement de structure de l'enduit de H_2 solide. En prenant la précaution de toujours effectuer le pompage optique à 4,2 K (où la pression de vapeur de H_2 peut assurer une réparation rapide des enduits (cf. Appendice B)) et en ne commençant les mesures de T_1 que 10 min après extinction de la décharge, nous n'avons jamais observé d'anomalies dans la décroissance du signal de polarisation nucléaire, décroissance qui reste bien exponentielle même sur des temps très longs (~ 60 h). De plus, les temps de relaxation mesurés ne se sont jamais montrés sensibles, ni à l'intensité, ni à la durée de la décharge ⁽¹⁵⁾. On peut cependant se demander si les enduits épais ne gardent pas aussi la trace des décharges effectuées sous forme d'ions H^+ , H_2^+ , $^3\text{He}^+$ ou d'atomes d'hydrogène piégés dans le réseau d'hydrogène solide, ces impuretés produisant le champ magnétique local, responsable de la relaxation-paroi, observées. Des expériences récentes ont en effet mis en évidence des durées de vie très longues pour des atomes d'hydrogène à l'intérieur d'une matrice de H_2 solide [29, 30]. Leurs auteurs montrent d'ailleurs que

⁽¹⁴⁾ On peut s'interroger, en particulier, sur le rôle des décharges intenses, effectuées avant le remplissage des cellules qui font désorber du verre des éléments (O_2 , N_2 , H_2O , $\text{OH}\dots$) qui assureraient peut-être une meilleure neutralité de la paroi de verre. D'ailleurs, le temps de relaxation le plus long (126 h à 4,2 K) a été obtenu avec une cellule simplement pompée pendant 15 h avant d'être remplie de ^3He et de H_2 (ni étuvage, ni décharges de rinçage).

⁽¹⁵⁾ Exception faite des cellules contenant des quantités d'hydrogène correspondant à un petit nombre de couches.

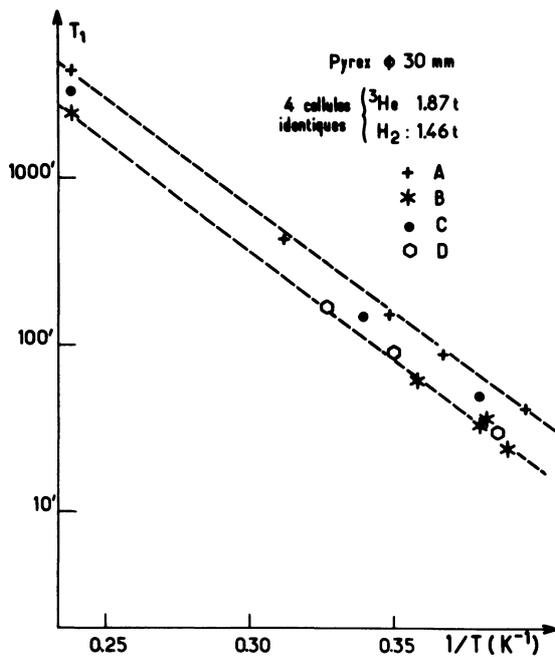


Fig. 5. — Temps de relaxation T_1 en fonction de $1/T$ (sur échelle semi-logarithmique) pour 4 cellules identiques, désignées par A, B, C, D, remplies de ^3He : 1,87 t + H_2 : 1,46 t. Les deux droites en tirets indiquent la zone de reproductibilité où se rangent l'ensemble des mesures effectuées sur ces 4 cellules, ainsi que sur 8 autres cellules dont les pressions de remplissage en H_2 comprises entre 0,6 t et 3 t (^3He : 1,87 t). Ces deux droites correspondent à l'écart ΔT_1 à la moyenne \bar{T}_1 des valeurs de temps de relaxation à 4,2 K pour cet ensemble de 12 cellules ($\bar{T}_1 = 3\,550'$; $\Delta T_1 = \pm 1\,000'$). L'écart type de la distribution des valeurs de T_1 mesurées sur cette même population est de 13 % en pourcentage de \bar{T}_1 .

[Relaxation time T_1 (in min) on a logarithmic scale as a function of $1/T$ (in K^{-1}) as measured on 4 cells (Pyrex \varnothing 30 mm) labelled A, B, C and D, each of them filled with $^3\text{He} = 1.87$ t plus $\text{H}_2 = 1.46$ t (at 300 K).]

la stabilité des atomes H est d'autant meilleure que leur concentration est faible, ce qui n'est pas surprenant puisque leur recombinaison en H_2 dépend de leur concentration. A titre d'exemple, on peut avoir à 4,2 K, sur plus de 20 h une concentration constante d'atomes d'hydrogène de l'ordre de 10^{-4} , c'est-à-dire 1 atome tous les 70 Å environ. Cependant, pour invoquer ce type d'impuretés comme source de relaxation, il faudrait trouver un mécanisme régulant leur densité initiale puisque nous n'avons jamais décelé de variations de T_1 liées au nombre de décharges subies, ou à leur intensité. On pourrait à la rigueur imaginer que la recombinaison joue ce rôle si la concentration d'hydrogène atomique tombe en quelques minutes à des valeurs telles, que la durée de vie à 4,2 K des atomes restants est supérieure aux T_1 mesurés, c'est-à-dire plusieurs jours⁽¹⁶⁾. Pour tester cette éventualité, nous

⁽¹⁶⁾ Des hypothèses analogues peuvent être faites pour les autres types d'impuretés : H^+ , $^3\text{He}^+$...

avons effectué l'expérience suivante : après extinction de la décharge, on évalue T_1 à 4,2 K (en laissant l'orientation relaxer pendant $T_1/3$ environ); on évapore ensuite le film de H_2 en faisant monter la température jusqu'à 20 K, après quoi on recondense le film de H_2 par un nouveau transfert d'hélium. De retour à 4,2 K, on reprend la mesure de T_1 sur la polarisation restante (la perte en signal étant du reste négligeable). Après cette opération, il est clair que la relaxation s'effectue sur un enduit « neuf » exempt, sinon totalement, au moins en partie, des impuretés que la décharge aurait pu y déposer. Or des mesures sur différentes cellules ont toujours donné les mêmes valeurs de T_1 avant et après cette opération. Il semble donc peu plausible que la relaxation-paroi que nous observons puisse être attribuée à des impuretés créées par la décharge et piégées dans l'enduit de H_2 solide, au moins tant que l'on prend la précaution d'effectuer la décharge nécessaire au pompage optique à 4,2 K, ce que nous avons toujours fait pour les mesures présentées ici.

3.2 DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ADSORPTION DE ^3He SUR H_2 SOLIDE. — Pour ce faire, nous avons étudié systématiquement les variations de T_1 en fonction de la température, pour plusieurs pressions de remplissage en ^3He et en H_2 . Pour plus de clarté, nous ne discuterons ici, pour commencer, que les résultats obtenus sur une cellule typique remplie à 1,87 t de ^3He et 1,46 t de H_2 . Ces résultats sont représentés sur la figure 6 où est porté T_1 en fonction de $1/T$, sur une échelle semi-logarithmique. Cette figure montre clairement que les enduits d'hydrogène solide conduisent à des temps de relaxation extrêmement longs à 4,2 K puisqu'ils sont de l'ordre de 66 h. L'interprétation des ordres de grandeur de T_1 est reportée au paragraphe 4.

La deuxième remarque qui s'impose est que l'on peut raisonnablement faire passer une droite sur les points de mesure : cela indique, au moins en première approximation, que l'on observe une décroissance exponentielle de T_1 avec l'inverse de la température, ce qui apporte la preuve que la relaxation se produit dans la phase adsorbée, puisque c'est bien ce type de variation que prédisaient les modèles développés au chapitre 1 dans la zone de température où $kT < \Delta W$. Ceci implique, en particulier, que le champ magnétique inhomogène, responsable de la relaxation observée, est à courte portée sinon il agirait directement sur les atomes en volume, ce qui conduirait donc à une probabilité de relaxation variant lentement avec la température. On peut noter aussi que cette variation exponentielle de T_1 avec l'inverse de la température est observée avec une grande dynamique puisqu'il y a un facteur supérieur à 1 000 entre les valeurs extrêmes de T_1 mesurées : $T_1 = 4\,000'$ à 4,2 K et $T_1 = 3'$ à 2,15 K. C'est un fait expérimental assez remarquable par comparaison avec les résultats d'autres expériences de relaxation-paroi ([5] et [13] à [16]) qui tient à la relative simplicité du système étudié : un atome de

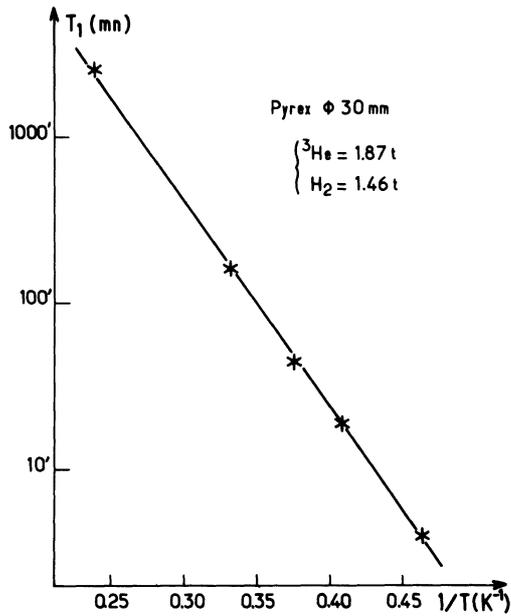


Fig. 6. — T_1 en fonction de $1/T$ sur la cellule A (pyrex \varnothing 30 mm) $\{^3\text{He} : 1,87 \text{ t} + \text{H}_2 : 1,46 \text{ t}\}$: illustration de la dépendance exponentielle de T_1 en fonction de $1/T$. La droite tracée sur cette figure, de pente $q \Delta W = 29 \pm 2 \text{ K}$ correspond au cas où le préfacteur en $(1/T)^\alpha$ intervenant dans $1/T_1$ ne dépend pas de T ($\alpha = 0$). En tenant compte de l'incertitude existant sur α , qui s'ajoute à l'imprécision expérimentale, on trouve : $q \Delta W = 25 \pm 6 \text{ K}$.

[T_1 versus $1/T$ for cell A (Pyrex \varnothing 30 mm) : $\{^3\text{He} = 1.87 \text{ t} + \text{H}_2 = 1.46 \text{ t}\}$: illustration of the exponential dependence of T_1 versus $1/T$. The slope of $\text{Log } T_1 = f(T)$ is $q \Delta W = 29 \pm 2 \text{ K}$. It assumes that the prefactor in $(1/T)^\alpha$ does not depend on T ($\alpha = 0$). Actually, considering the uncertainty on α , plus the experimental error, $q \Delta W$ is equal to $25 \pm 6 \text{ K}$.]

spin $1/2$ couplé à une paroi où n'existe qu'un seul état lié. C'était d'ailleurs le but annoncé de ces expériences de tirer parti de cette situation pour déterminer l'énergie d'adsorption d'un atome de ^3He sur une surface de H_2 solide.

Pour y parvenir, il faut trancher entre les deux scénarios extrêmes présentés au paragraphe I qui prédisent une dépendance en température de $1/T_1$ dominée par un facteur $\exp[q \Delta W/kT]$ avec $q = 1$, s'il existe un temps de corrélation τ_c plus court que τ_s , ou $q = 2$, dans le cas contraire.

En l'absence d'une mesure directe du temps de relaxation en phase adsorbée T_a , le choix d'une valeur de q repose sur l'argumentation suivante : l'hypothèse $q = 1$ conduit à une valeur de ΔW de $25 \pm 6 \text{ K}$; une telle valeur de l'énergie d'adsorption implique des variations d'un facteur 1000 (dans la gamme de températures étudiées) sur les paramètres physiques qui varient comme le nombre d'atomes adsorbés. On trouve, en particulier, en prenant $\Delta W = 25 \text{ K}$, que le libre parcours moyen l_{2D} des atomes adsorbés est de l'ordre de 7 \AA à $2,2 \text{ K}$ et que le taux de remplissage X d'une monocouche de ^3He vaut alors environ $0,3$. Or

la loi simple $1/T_1 \propto \exp(\Delta W/kT)$ n'est suivie qu'à 2 conditions : $X \ll 1$ (pour que N_a/N_v soit bien proportionnel à $\exp(\Delta W/kT)$) et τ_c constant (pour que T_a ne varie pas (ou peu) avec la température). Les ordres de grandeurs indiqués ci-dessus pour l_{2D} et X laissent donc penser qu'on aurait dû assister à un changement de régime dans les variations de T_1 en fonction de T , présentées sur la figure 6, si l'hypothèse $q = 1$ était correcte. De plus, nous avons effectué quelques expériences en augmentant la pression de remplissage en ^3He , pour augmenter X . Les résultats obtenus sont reproduits sur la figure 7. S'ils montrent, en dessous de $2,5 \text{ K}$, un écart à la loi suivie à plus haute température, cette déviation ne peut cependant s'interpréter comme l'apparition d'un plateau pour $T_1(T)$ caractéristique de la formation d'une monocouche (voir Appendice A). L'ensemble de nos mesures conduit donc à rejeter le modèle $q = 1$, ce qui exclut la valeur $\Delta W \approx 25 \text{ K}$ que l'on en déduirait.

Examinons maintenant comment le scénario $q = 2$ s'accorde avec nos résultats expérimentaux. Compte tenu de l'incertitude sur le pré-facteur à l'exponentielle $\exp(2 \Delta W/kT)$ (¹⁷) et de la précision expérimentale, la

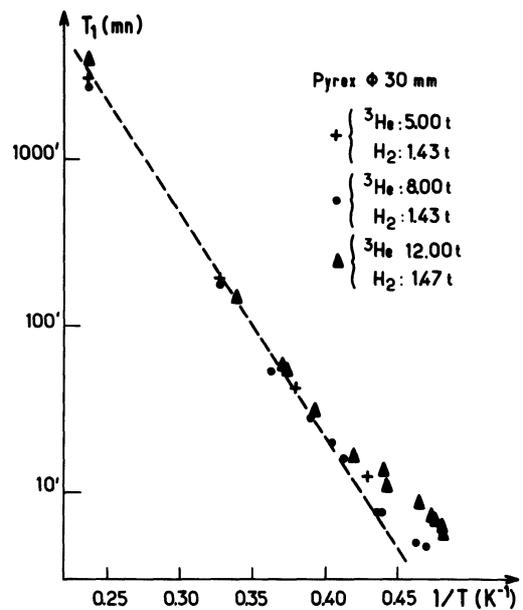


Fig. 7. — T_1 en fonction de $1/T$ pour 3 cellules (Pyrex \varnothing 30 mm) $\{^3\text{He} : 5,00 \text{ t} + \text{H}_2 : 1,43 \text{ t}\}$ (+); $\{^3\text{He} : 8,00 \text{ t} + \text{H}_2 : 1,43 \text{ t}\}$ (●); $\{^3\text{He} : 12,00 \text{ t} + \text{H}_2 : 1,47 \text{ t}\}$ (▲) : effet de la densité de ^3He .

[T_1 versus $1/T$ for 3 cells (Pyrex \varnothing 30 mm) $\{^3\text{He} = 5.00 \text{ t} + \text{H}_2 = 1.43 \text{ t}\}$ (+); $\{^3\text{He} = 8.00 \text{ t} + \text{H}_2 = 1.43 \text{ t}\}$ (●); $\{^3\text{He} = 12.00 \text{ t} + \text{H}_2 = 1.47 \text{ t}\}$; (▲) : effect of ^3He number density.]

(¹⁷) En supposant que $1/T_1$ varie comme $(1/T)^\alpha \exp(\Delta W/kT)$, nos résultats ne permettent pas de discriminer des valeurs de α comprises entre 0 et 2. Ceci vient de ce que, dans la zone de température accessible aux mesures, le facteur exponentiel domine largement la dépendance en température de T_1 [35].

Tableau II. — Ordres de grandeur associés au scénario suivant : gaz parfait 2D ; forte corrélation $\tau_c = \tau_s$.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4 \lambda^2 S}{\bar{v}V} \exp\left[\frac{2 \Delta W}{kT}\right] \times \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \text{ avec } \Delta W = 12 \text{ K.}$$

[Orders of magnitude of several parameters in the following scenario : ideal 2D gas ; strong correlation $\tau_c = \tau_s$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4 \lambda^2 S}{\bar{v}V} \exp\left[\frac{2 \Delta W}{kT}\right] \times \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \text{ with } \Delta W = 12 \text{ K}]$$

T (K)		4.2	2.5	2.2
$\frac{N_a}{N_v} = \frac{\lambda S}{V} \exp\left[\frac{\Delta W}{kT}\right]$		$2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$\tau_s = \frac{4 \lambda}{\bar{v}} \exp\left[\frac{\Delta W}{kT}\right]$ (si $\beta = 1$)		$2 \cdot 10^{-10}$ s	$3 \cdot 10^{-9}$ s	$5 \cdot 10^{-9}$ s
$T_a = T_1 \times \frac{N_a}{N_v}$		0,4 s	60 ms	30 ms
$\langle \delta B^2 \rangle^{1/2} \cong \frac{1}{\gamma(T_a \tau_s)^{1/2}}$		5 G	5 G	5 G
$\bar{v} \tau_s$		300 Å	3 500 Å	5 400 Å
$n_a^{-1/2} = \left[\frac{N_a}{S}\right]^{-1/2} = (n_v \times \lambda \times \exp \Delta W/kT)^{-1/2}$	n_v			
	2 t	500 Å	170 Å	130 Å
	5 t	300 Å	110 Å	80 Å
	10 t	220 Å	76 Å	60 Å
$X = \frac{N_a \cdot a_0^2}{S} = n_v \times \lambda \times a_0^2 \times \exp(\Delta W/kT)$ (indépendant de S et de V)	2 t	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
	5 t	10^{-4}	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	10 t	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$l_{2D} = \frac{1}{n_a a_{\text{coll.}}}$ ($a_{\text{coll.}} \sim 5 \text{ Å}$ d'après [47])	2 t	50 000 Å	5 800 Å	3 400 Å
	5 t	18 000 Å	2 500 Å	1 300 Å
	10 t	9 700 Å	1 100 Å	720 Å
$\tau_{\text{ic}} = \frac{l_{2D}}{\bar{v}}$	2 t	$3 \cdot 10^{-8}$ s	$5 \cdot 10^{-9}$ s	$3 \cdot 10^{-9}$ s
	5 t	$1,5 \cdot 10^{-8}$ s	$2 \cdot 10^{-9}$ s	10^{-9} s
	10 t	$6 \cdot 10^{-9}$ s	10^{-9} s	$6 \cdot 10^{-10}$ s

dépendance en température de T_1 observée correspond à une énergie d'adsorption $\Delta W = 12 \pm 3$ K. On peut alors calculer l'ordre de grandeur d'un certain nombre de grandeurs physiques (voir tableau II). Avec $\Delta W = 12$ K, on voit, sur ce tableau, que les taux de remplissage d'une monocouche X restent toujours inférieurs à quelque 10^{-3} , ce qui

justifie l'hypothèse d'atomes adsorbés indépendants⁽¹⁸⁾. D'autre part, les temps de séjour τ_s que l'on

(18) Sauf peut-être pour la région de la figure 7 où l'on observe un changement de pente par rapport à la droite suivie à toute température, déviation qui reste inexpliquée en l'absence d'expériences plus complètes dans cette zone.

peut estimer sont toujours inférieurs à 5×10^{-9} s, valeur qui semble *a priori* suffisamment courte pour être compatible avec l'hypothèse $\tau_c = \tau_s$. Une telle situation est réalisée, pourvu que la longueur de corrélation L_c du champ local soit assez grande pour que la distance explorée par un atome pendant son temps de séjour (en vol libre ou en régime de diffusion) reste petite ou comparable à L_c ; ceci semble plausible pour un champ local créé par des impuretés situées dans le substrat de verre, de nature à produire des longueurs de corrélations assez grandes.

Ainsi, ce scénario $q = 2$ est cohérent avec l'ensemble de nos résultats. Si l'on ne peut totalement exclure une valeur de q intermédiaire entre 1 et 2, cette possibilité semble cependant moins probable, étant donné la reproductibilité et la dynamique que nous avons observées sur T_1 . Nous adopterons, désormais, l'hypothèse $q = 2$ et la détermination expérimentale $\Delta W (^3\text{He}/\text{H}_2) = 12 \pm 3$ K qui s'ensuit.

3.3 RÔLE DE L'ÉPAISSEUR DE L'ENDUIT DE H_2 . — Grâce à la reproductibilité des mesures de T_1 sur des cellules identiques (même verre de fabrication, mêmes quantités de ^3He et de H_2 au remplissage), nous avons pu étudier systématiquement le rôle de la pression de remplissage en H_2 ⁽¹⁹⁾.

A priori, l'épaisseur de l'enduit peut avoir plusieurs effets d'origine différente sur le temps de relaxation T_1 :

Pour les faibles épaisseurs d'hydrogène, l'attraction de Van der Waals résiduelle du substrat de verre contribue à augmenter l'énergie d'adsorption d'un atome de ^3He . En tenant compte des mesures effectuées par divers auteurs [16, 43], on peut donner une estimation de cet effet par la formule :

$$\delta W = \frac{U_v}{\left(x + \frac{1}{2}\right)^3} \quad (19)$$

où $U_v = 25$ K et où x désigne le nombre de couches d'hydrogène solide. Pour $x = 2$, on prévoit ainsi une augmentation de l'énergie d'adsorption $\delta W \simeq 1,6$ K. Compte tenu de notre précision expérimentale, on s'attend donc à observer une augmentation de l'énergie d'adsorption pour $x \leq 2$. Au-delà, l'énergie d'adsorption mesurée devrait être insensible à l'épaisseur du film.

La pression de remplissage en H_2 peut aussi affecter T_1 par l'intermédiaire de la surface effective d'adsorption présentée aux atomes de ^3He . En effet, si l'enduit de H_2 n'est pas uniforme (ce qui est extrêmement probable au-delà de 5 ou 6 couches : cf. Appendice B),

⁽¹⁹⁾ Connaissant la pression de H_2 et le volume de la cellule, on en déduit le nombre de molécules de H_2 présentes dans la cellule. En attribuant à 1 molécule de H_2 une surface moyenne de 13 \AA^2 , on peut calculer que dans nos cellules de surface interne $\sim 25 \text{ cm}^2$, une couche complète correspond à une pression de remplissage de 0,06 t.

sa surface réelle peut être beaucoup plus grande que celle du substrat de verre sur lequel il s'est déposé. Cela ne peut influencer T_1 que si la surface relaxante S qui entre dans la formule (10) est bien la surface effective de l'enduit d'hydrogène; ceci suppose que les champs magnétiques locaux inhomogènes sont produits par l'enduit d'hydrogène lui-même ou par des centres relaxants situés dans le verre de taille comparable aux structures de l'enduit.

Enfin, dans l'hypothèse où les centres relaxants sont situés dans le verre ou à sa surface, l'enduit d'hydrogène peut se comporter comme un écran permettant d'éloigner les atomes de ^3He de ces centres relaxants. Dans ce cas, en plus des variations mentionnées plus haut de l'énergie d'adsorption avec le nombre de couches de H_2 , l'épaisseur du film peut modifier aussi le temps de relaxation T_a des atomes adsorbés si l'intensité de la perturbation magnétique $\langle \delta B^2 \rangle^{1/2}$ diminue quand la distance des atomes de ^3He à la paroi de verre augmente. Cependant, si la taille caractéristique des centres relaxants est grande devant l'épaisseur des enduits étudiés, il est possible que le champ local varie peu en fonction de cette dernière.

Nous avons étudié systématiquement des séries de cellules toutes remplies à des pressions voisines de 1,85 t de ^3He avec les quantités de H_2 suivantes ⁽²⁰⁾ :

- 1 cellule à 0,23 t ($x^* = 4$)
- 4 cellules à 0,36 t ($x^* = 6$)
- 1 cellule à 0,41 t ($x^* = 7$)
- 1 cellule à 0,60 t ($x^* = 10$)
- 1 cellule à 1,04 t ($x^* = 17$)
- 4 cellules à 1,46 t ($x^* = 24$)
- 4 cellules à 3,00 t ($x^* = 50$)
- 1 cellule à 9,95 t ($x^* = 170$).

Sur un premier groupe de cellules qui correspondent à des pressions de remplissage en H_2 comprises entre 0,41 t et 3 t de H_2 , les mesures de T_1 à différentes températures se rangent à l'intérieur des zones de reproductibilité représentées en tirets sur la figure 5. Ceci suggère deux remarques : la première est que la pente de $\text{Log } T_1 = f(1/T)$ étant la même pour tous ces échantillons, ces mesures conduisent à une détermination de $\Delta W (^3\text{He}/\text{H}_2)$ indépendante de la quantité de H_2 adsorbée sur les parois de la cellule (c'est-à-dire de la structure de l'enduit au niveau microscopique). La deuxième idée qui se dégage de ces résultats est la suivante : puisqu'à température donnée, on obtient

⁽²⁰⁾ Les valeurs de x^* entre parenthèses indiquent le nombre de couches de l'enduit, calculé pour un film parfaitement uniforme, avec une surface égale à la surface géométrique de nos cellules. Nous montrerons plus bas que leur surface effective n'est pas plus grande que 4 fois la surface géométrique. Il s'ensuit, au moins pour les épaisseurs pas trop grandes, que le nombre réel de couches formées est compris entre le nombre calculé que nous avons indiqué et ce même nombre divisé par 4 environ.

les mêmes valeurs de T_1 (dans la limite des reproductibilités obtenues), il semble que le temps de relaxation en phase adsorbée $T_a = [\gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c]^{-1}$ soit lui aussi indépendant de la quantité de H_2 solide condensée.

Les premiers effets sensibles sur T_1 apparaissent sur des cellules remplies à 0,36 t de H_2 . On observe tout d'abord un « vieillissement » des cellules, sous l'effet des décharges effectuées dans le gaz pour préparer la polarisation nucléaire par pompage optique⁽²¹⁾. Chaque période de 3 min de décharge raccourcit les T_1 mesurées de 15 %, comme si la décharge dissociait une fraction de molécules de H_2 sans qu'il y ait recombinaison totale après extinction de la décharge (migration d'atomes d'hydrogène dans l'enduit de H_2 suivie de leur perméation dans le verre ou de leur fixation par liaison chimique à la surface du verre ?).

Nous avons pu cependant mesurer T_1 en fonction de la température, en prenant la précaution de calibrer la perte sur T_1 due aux nombres de décharge (de même intensité et de même durée). Les résultats obtenus, compte tenu de cette correction, sont portés sur la figure 8 pour deux cellules différentes. La pente de $\text{Log } T_1^{-1}$ en fonction de $1/T$ est de 35 K, ce qui représente une augmentation de 6 K environ par rapport aux cellules contenant plus de H_2 . Si l'on adopte le modèle $q = 2$, la formule (19) donne une estimation du nombre de couches de H_2 de l'ordre de 1,5. Ce

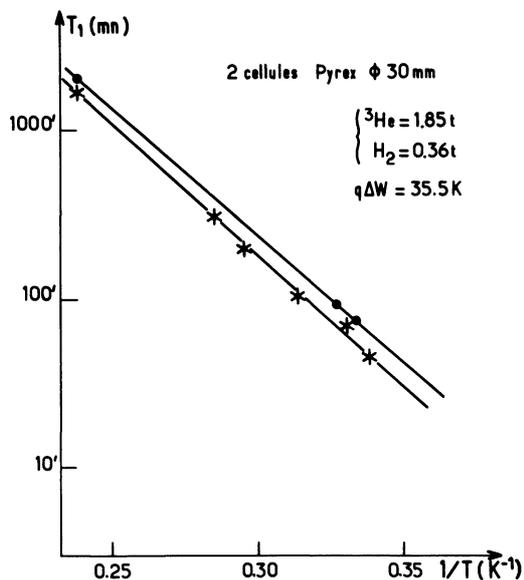


Fig. 8. — T_1 en fonction de $1/T$ pour 2 cellules (Pyrex \varnothing 30 mm) remplies de $\{^3\text{He} : 1,85 \text{ t} + \text{H}_2 : 0,36 \text{ t}\}$.

[T_1 versus $1/T$ for 2 cells (Pyrex \varnothing 30 mm) filled with $\{^3\text{He} = 1,85 \text{ t} + \text{H}_2 = 0,36 \text{ t}\}$.]

(21) Ce phénomène s'accompagne d'une perte sur la polarisation nucléaire obtenue par pompage optique à 4,2 K, significative d'une mauvaise efficacité de l'enduit de H_2 pendant la décharge.

n'est bien sûr qu'une évaluation grossière, la valeur de $U_v = 25 \text{ K}$ étant elle-même peu fiable. Si on la compare aux 6 couches calculées d'après la surface géométrique de nos cellules, ceci indique que la surface effective du substrat de verre n'est probablement pas supérieure à 4 ou 5 fois sa surface géométrique. Cela concorde avec le fait que nous n'avons pas observé d'augmentation de l'énergie d'adsorption sur la cellule à 0,41 t de H_2 , ce que l'on attend si $x \geq 2$.

Une autre information peut être extraite de la comparaison des valeurs de T_1 à une température donnée (par exemple 4,2 K). En effet, on observe sur les cellules à 0,36 t de H_2 des T_1 à 4,2 K environ 3 fois plus courts que sur les cellules à plus forte pression de remplissage en H_2 , à comparer au facteur $\exp(35 - 29)/4$, $2 \simeq 4$, que l'on attendrait en prenant simplement en compte les différences des pentes $q \Delta W$. Ces ordres de grandeur sont en bon accord. Ils montrent qu'aux faibles épaisseurs de H_2 solide, il n'y a pas de raccourcissement supplémentaire des temps de relaxation T_1 ayant pour origine une augmentation du champ local inhomogène $(\langle \delta B \rangle^2)^{1/2}$.

Après ces expériences, nous avons vérifié qu'avec 0,41 t de H_2 , nous n'observons pas d'effet de « vieillissement » mesurable qui aurait pu altérer les résultats obtenus auparavant.

Nous avons ensuite tenté de travailler sur une cellule remplie de 0,24 t de H_2 , sans succès, à cause des mauvais taux de polarisation nucléaire obtenus (inférieur à 1 % après 2 fois 3 min. de décharge). Les expériences à faible épaisseur d'enduit de H_2 se sont donc arrêtées là.

Nous avons poursuivi cette série d'expériences sur le rôle de l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène en étudiant des cellules contenant « beaucoup » de H_2 . Conscients que l'épaisseur des films était forcément limitée par des inhomogénéités de température (cf. Appendice B), nous voulions voir l'effet d'un surplus de H_2 par rapport à la quantité nécessaire pour former 10 couches de H_2 , qui est probablement le nombre maximum de couches compatible avec les gradients thermiques existant sur la cellule. Sur une cellule remplie de 10 t de H_2 , nous avons mesuré T_1 en fonction de la température : à 3 K et en dessous, les valeurs de T_1 étaient bien reproductibles et en bon accord avec celles obtenues sur le premier groupe de cellules (entre 0,41 et 3 t de H_2). Par contre, à 4,2 K, nous avons observé des temps de relaxation T_1 en moyenne deux fois trop courts et non reproductibles (compris entre 1 000' et 1 900'). Nous avons essayé d'améliorer ces résultats à 4,2 K en réchauffant lentement la cellule, avec une bonne homogénéité de température, jusqu'à une température donnée (que nous avons fait varier entre 4,7 K, température inférieure au point de sublimation et 30 K, où il ne reste probablement qu'une couche de H_2 adsorbé); ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès, probablement parce que nous ne pouvions pas refroidir la cellule assez lentement avec une bonne homogénéité de tempéra-

ture. N'espérant pas contrôler la formation de films épais d'hydrogène sans modifier sérieusement le cryostat, nous avons renoncé à poursuivre ces expériences. L'interprétation du raccourcissement à 4,2 K des temps de relaxation par un facteur compris entre 2 et 4 environ, pour des remplissages en H_2 de l'ordre de 10 t, n'est donc pas comprise pour l'instant.

En résumé, ces expériences sur le rôle de l'épaisseur des films de H_2 ont montré que :

— la surface effective du verre peut être plus grande que la surface géométrique par un facteur qui, lui, n'est vraisemblablement pas supérieur à 4 ;

— le champ local relaxant les spins de 3He ne varie pas pour des pressions de remplissage en H_2 allant jusqu'à 3 t. Ceci indique que la largeur de corrélation du champ local est supérieure aux épaisseurs de film que l'on sait former (soit 30 Å environ pour 3 couches) ;

— au-delà de 10 couches environ, la structure des enduits devient difficile à contrôler.

3.4 EXPÉRIENCES SUR DES ENDUITS DE D_2 SOLIDE. — Nous avons également effectué des mesures sur des cellules contenant du deutérium D_2 au lieu de H_2 . Les expériences se déroulent de façon tout à fait analogue dans les deux cas, mais dans une plage de températures plus élevées pour D_2 .

Comme pour H_2 , nous avons observé que le pompage optique ne donnait plus aucun résultat en-dessous d'une certaine température qui est de 6,7 K pour D_2 (au lieu de 3,8 K pour H_2)⁽²²⁾ : de la même façon, cela n'empêche pas les temps de relaxation en l'absence de décharge d'être très longs en dessous de cette température. On trouve également une limitation des taux de polarisation vers les « hautes » températures (8,6 K environ), due à la présence dans le gaz de molécules de D_2 qui « détruisent » les métastables d'hélium lorsque l'enduit est près de se sublimer.

C'est pourquoi, dans ces expériences, la préparation de la polarisation initiale par pompage optique s'effectue à 7,3 K (au lieu de 4,2 K pour H_2). Les mesures se déroulent de la façon suivante : après un transfert d'hélium liquide, on fait descendre la température à la valeur choisie et on mesure T_1 à cette température : puis on réchauffe rapidement le bain jusqu'à 4,2 K et on mesure T_1 à cette température sur la polarisation restante. Nous avons choisi cette procédure de mesure pour contrôler, par les mesures finales de T_1 à 4,2 K, que l'enduit de D_2 était bien reproductible puisque chaque nouvelle mesure, à cause des contraintes du pompage optique, oblige à évaporer le bain d'hélium liquide autour de la cellule pour remonter à 7,3 K et que bien souvent, dans cette opération, l'enduit de D_2 risque de se sublimer.

La figure 9 montre les résultats obtenus : nous y

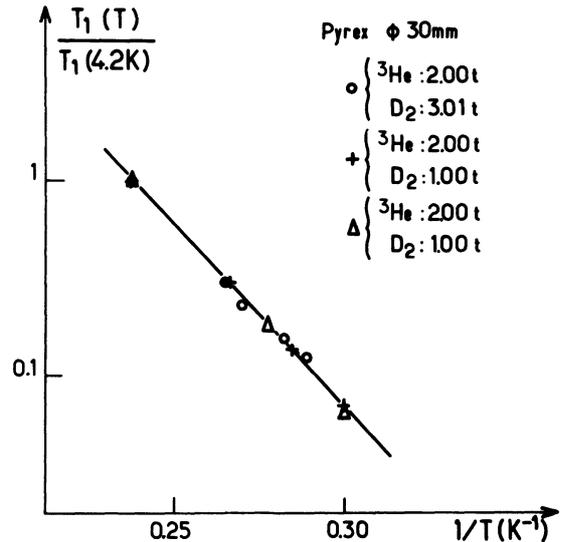


Fig. 9. — Relaxation sur D_2 solide : variation de $T_1(T)/T_1(4,2\text{K})$ en fonction de $1/T$. Comme sur la figure 6, la droite tracée correspond à $\alpha = 0$. Sa pente est $q \Delta W = 42 \pm 2$ K. L'incertitude sur α et l'imprécision expérimentale conduisent à $q \Delta W = 40 \pm 5$ K.

[Relaxation on solid D_2 : variation of $T_1(T)/T_1(4,2\text{K})$ versus $1/T$. As in figure 6, the straight line corresponds to the case $\alpha = 0$. Its slope is $q \Delta W = 42 \pm 2$ K. The uncertainty on α and the experimental precision lead to : $q \Delta W = 40 \pm 5$ K.]

avons porté $T_1(T)/T_1(4,2\text{K})$ en fonction de $1/T$ pour 3 cellules (de pyrex $\varnothing 30$ mm) : une contenant 2,00 t de 3He plus 3,01 t de D_2 , deux contenant 2,00 t de 3He plus 1,00 t de D_2 . La pente de $\text{Log } T_1^{-1}$ en fonction de $1/T$ est de 42 ± 2 K. Si on tient compte de l'incertitude sur le préfacteur en $1/T^\alpha$ dans l'expression de $1/T_1$, et si l'on adopte, comme pour H_2 , le modèle $q = 2$, on détermine une énergie d'adsorption ΔW ($^3He/D_2$) égale à 20 ± 3 K.

En outre, le rapport des valeurs de T_1 à une température donnée sur un enduit de D_2 et de H_2 s'accorde avec le rapport des facteurs exponentiels $\exp 2[\Delta W(D_2) - \Delta W(H_2)]/kT$. On trouve par exemple à 4,2 K, $T_1(D_2) = 250'$ contre $T_1(H_2) = 4\,000'$ soit $T_1(H_2)/T_1(D_2) \simeq 16$ en bon accord avec $\exp[(42 - 29)/4,2] = 22$ ⁽²³⁾. Ceci indique que les champs locaux au voisinage de la paroi relaxant les spins de 3He sont quasiment identiques, indépendamment de la nature de l'enduit. C'est un argument supplémentaire pour considérer le substrat de verre comme source du champ local inhomogène.

3.5 EXPÉRIENCES SUR DES ENDUITS DE NÉON SOLIDE. — Ces mesures avaient pour but non seulement de déterminer l'énergie d'adsorption de 3He sur un enduit de

⁽²²⁾ C'est un nouvel argument qui justifie l'hypothèse du § 3.1 incriminant les modifications de l'enduit par la décharge pour expliquer la brusque chute des taux de polarisation.

⁽²³⁾ On a pris les valeurs de $q \Delta W$ correspondant à $\alpha = 0$ pour H_2 et D_2 . On trouverait le même rapport en prenant les valeurs de ΔW correspondant aux autres valeurs de α .

néon mais aussi de comparer les temps de relaxation sur un enduit de ²⁰Ne ($I = 0, J = 0$) et de ²¹Ne ($I = 3/2, J = 0$).

Après avoir déterminé la zone de température favorable au pompage optique, située entre 8 et 11,5 K, nous avons effectué des mesures de T_1 sur deux cellules (pyrex Ø 30 mm) : l'une remplie de ³He : 1,88 t plus ²⁰Ne : 1,20 t, l'autre remplie de ³He = 1,87 t plus ²¹Ne : 1,24 t. Les résultats sont portés sur la figure 10. Dans ces expériences, l'étape initiale de pompage optique se déroulait à 10,6 K. On voit qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux isotopes du néon, l'un de spin nucléaire nul, l'autre de spin nucléaire non nul.

Comme pour les enduits de H₂ et D₂, nous adoptons une loi de variation de T_1 en fonction de la température $1/T_1 \propto (1/T)^\alpha \exp(2 \Delta W/kT)$ et nos mesures conduisent alors à ΔW (³He/Ne) = 38 ± 5 K.

Il est tentant de comparer des rapports T_1 (³He/Ne : T) sur T_1 (³He/H₂ : T') ou T_1 (³He/D₂ : T') avec les rapports adéquats de facteurs $\exp(2 \Delta W/kT)$, pour évaluer si les champs locaux de la paroi sont du même ordre de grandeur. Cette comparaison était satisfaisante entre H₂ et D₂, indiquant des champs inhomogènes relaxants très voisins : le même procédé conduit dans le cas du néon à un désaccord marqué, comme si les T_1 que nous avons mesurés sur des

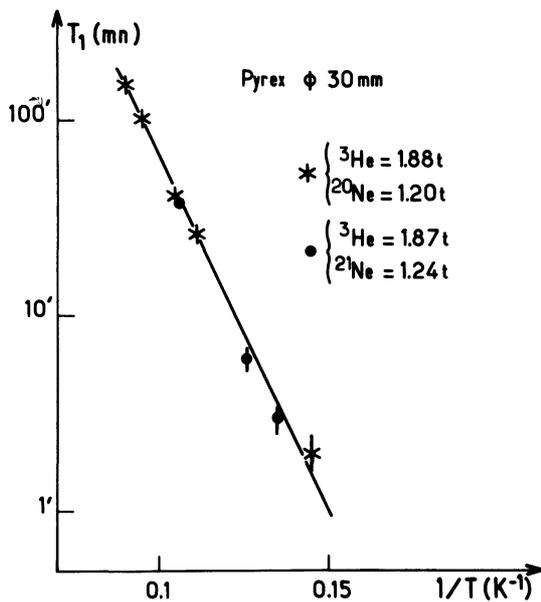


Fig. 10. — Relaxation sur Ne solide : T_1 en fonction de $1/T$ pour 2 cellules (Pyrex Ø 30 mm) { ³He : 1,88 t + ²⁰Ne : 1,20 t } (*) et { ³He : 1,87 t + ²¹Ne : 1,24 t } (●). La droite tracée (cas $\alpha = 0$) a une pente $q \Delta W = 83 \pm 4$ K. En tenant compte de l'incertitude sur α et de l'erreur expérimentale, on obtient : $q \Delta W = 76 \pm 11$ K.

[T_1 versus $1/T$ for 2 cells (Pyrex Ø 30 mm) : { ³He = 1.88 t + ²⁰Ne = 1.20 t } (*) and { ³He = 1.87 t + ²¹Ne = 1.24 t } (●). The straight line (case $\alpha = 0$) has a slope : $q \Delta W = 83 \pm 4$ K. As on figure 6 and 9, the uncertainty on α and the experimental error bars lead to : $q \Delta W = 76 \pm 11$ K.]

enduits de néon étaient dix fois trop courts. C'est peut-être le signe qu'il est plus difficile de former, avec du néon, un enduit uniforme de plusieurs couches et que l'état de surface des enduits que nous avons étudiés était beaucoup moins bon qu'avec D₂ ou H₂.

Les résultats que nous avons présentés ici ne sont malheureusement pas comparables directement aux travaux antérieurs de R. Chapman et M. G. Richards [4]. Ces auteurs utilisaient en effet des densités en ³He supérieures aux nôtres par un facteur 10⁵ environ, à des températures telles qu'ils avaient certainement une couche complète de ³He adsorbé sur le néon. Ceci explique qu'ils aient trouvé des temps de relaxation quasiment indépendants de la température et proportionnels à la densité de ³He⁽²⁴⁾.

4. Discussion. Conclusion.

4.1 ENERGIE D'ADSORPTION DE ³He SUR H₂, D₂, Ne SOLIDES. — Notre principale préoccupation au cours des expériences que nous venons de décrire était de déterminer l'énergie d'adsorption ΔW d'un atome de ³He à la surface de différents enduits solides : H₂, D₂, Ne.

Les modèles développés au paragraphe 1 prédisaient des variations de $1/T_1$ en $\exp(q \Delta W/kT)$ avec $1 \leq q \leq 2$. Les expériences détaillées que nous avons effectuées sur H₂ solide ont montré que le scénario $q = 1$ était en contradiction avec nos expériences.

En revanche, le scénario $q = 2$ est cohérent avec l'ensemble de nos mesures. Il conduit pour les trois types d'enduits étudiés à proposer les valeurs suivantes pour ΔW :

$$\begin{cases} \Delta W (\text{³He sur H}_2) = 12 \pm 3 \text{ K} \\ \Delta W (\text{³He sur D}_2) = 20 \pm 3 \text{ K} \\ \Delta W (\text{³He sur Ne}) = 38 \pm 5 \text{ K} \end{cases} \quad (20)$$

où la marge d'erreur indiquée tient compte à la fois des barres d'erreur expérimentales et de l'incertitude sur le coefficient α , lié à la dépendance en température des préfacteurs non exponentiels intervenant dans T_1 .

Les valeurs expérimentales données ci-dessus s'accordent bien avec les résultats numériques de L. Pierre, H. Guignes et C. Lhuillier [18]. Leur calcul consiste en une résolution numérique de l'équation de Schrödinger pour un atome de ³He soumis au potentiel créé par un solide donné : H₂, D₂ ou Ne, dont les atomes (ou molécules) sont délocalisés du réseau de base suivant une loi de probabilité gaussienne (celle du solide massif). Cette méthode de calcul permet d'obtenir la valeur de ΔW_{th} sur différentes faces

⁽²⁴⁾ Quand les enduits cryogéniques sont recouverts d'une couche complète de ³He, on a toujours $T_1^{-1} = (N_s/N_v) \times T_s^{-1}$ mais cette fois N_s est fixe (nombres d'atomes de la monocouche) et N_v augmente (à volume constant) comme la densité du gaz de ³He (voir Appendice A).

cristallines. Nous donnons ici, comme élément de comparaison, les valeurs ΔW_{th} calculées pour le plan cristallin (111) le plus dense (voir [18] pour plus d'information) :

$$\begin{cases} \Delta W_{th} (^3\text{He sur H}_2) = 13,7 \text{ K} \\ \Delta W_{th} (^3\text{He sur D}_2) = 18 \text{ K} \\ \Delta W_{th} (^3\text{He sur Ne}) = 37 \text{ K} . \end{cases} \quad (21)$$

La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques données en (20) et (21) est donc satisfaisante. Pour ^3He sur H_2 et ^3He sur D_2 , il n'existe pas d'autres déterminations expérimentales de ΔW à notre connaissance. Des expériences sont actuellement en cours à Sussex University dans le groupe de M. G. Richards [44] qui s'accordent avec nos résultats. Pour ^3He sur Ne , on peut citer les mesures de P. Wennerström, A. Torne et T. Lindqvist [45] de la capacité calorifique de ^3He adsorbé sur des films de néon solide qui indiquent une énergie d'adsorption de 55 K. Cependant, cette valeur est obtenue assez indirectement puisqu'elle résulte de l'ajustement des mesures de capacité calorifique sur un modèle contenant plusieurs paramètres ajustables, ce qui peut expliquer l'écart sensible entre cette détermination et la nôtre.

4.2 TENTATIVE D'IDENTIFICATION DES CENTRES RELAXANTS. — Pour discuter l'origine physique de la relaxation-paroi que nous avons observée, nous utiliserons surtout les résultats des expériences sur H_2 solide. Des valeurs de T_1 mesurées, on peut déduire un ordre de grandeur de la perturbation magnétique subie par un atome adsorbé pendant son temps de séjour τ_s , par la relation :

$$\langle \delta B^2 \rangle^{1/2} = (\gamma^2 \tau_s T_a)^{-1/2} = [\gamma^2 \tau_s T_1 (N_a/N_v)]^{-1/2}$$

(voir tableau II). On obtient ainsi $\langle \delta B^2 \rangle^{1/2} \simeq 5 \text{ G}^{(25)}$. A quoi l'attribuer ?

On peut difficilement envisager qu'un enduit de H_2 solide crée un champ inhomogène de cet ordre : le diamagnétisme électronique d'une molécule de H_2 ($\chi \simeq -4 \times 10^{-6}$) et le paramagnétisme nucléaire d'une molécule dans l'état ortho sont beaucoup trop faibles. D'autre part, nous avons déjà écarté plus haut (cf. § 3.1) la possibilité que des impuretés telles que H , H^+ , H_2^+ , $^3\text{He}^+$... piégées dans l'enduit de H_2 soient responsables de la relaxation.

En revanche, les temps de relaxation T_1 mesurés se sont révélés sensibles à la nature du verre utilisé pour la fabrication des cellules (cf. § 3.1). Il paraît donc raisonnable d'imputer les inhomogénéités du champ magnétique à la paroi de verre, substrat des enduits cryogéniques que nous avons étudiés. Ces inhomogénéités peuvent être créées, par exemple, par des

petits domaines ferromagnétiques liés à la présence d'impuretés de fer dont l'existence est connue dans le pyrex et dont le comportement a été étudié en fonction de plusieurs paramètres : température, concentration, « histoire » thermique du verre... [31].

L'hypothèse que les centres relaxants sont des petits domaines ferromagnétiques situés dans le verre permet de rendre compte des valeurs de T_1 que nous avons mesurées si l'on prend, par exemple, une aimantation par unité de volume de $1,5 \times 10^{21} \mu_B/\text{cm}^3$ dans des domaines de taille $a \sim 100 \text{ \AA}$ séparés par une distance moyenne $b \sim 3000 \text{ \AA}$ (ordres de grandeur compatibles avec les pourcentages typiques ($\sim 0,1\%$) d'impuretés Fe_2O_3 dans le pyrex) [35].

En conclusion, les expériences que nous avons décrites ont montré que l'utilisation du pompage optique conduisait à une méthode originale, complémentaire des techniques existantes, pour l'étude de l'adsorption de ^3He sur des surfaces cryogéniques. Deux prolongements de ce travail sont possibles, d'ailleurs directement reliés aux deux objectifs que nous nous étions fixés au départ.

Il serait fructueux de diminuer encore la relaxation-paroi en supprimant la contribution du substrat de verre. En ce sens, l'utilisation d'enduits composites (tels que $\text{Ar} + \text{H}_2$) ou de minces dépôts de cuivre (ou encore de téflon ou de silicone) sur la surface interne du verre pourrait être efficace, en augmentant la distance séparant les atomes de ^3He de la paroi de verre. Si l'effet des impuretés magnétiques du pyrex était éliminé, il serait alors possible d'étudier, par exemple, la relaxation produite par un enduit de H_2 (rôle de la concentration ortho-para, rugosité de la surface...) ou tout autre phénomène de surface caractéristique de l'enduit étudié.

D'autre part, notre technique expérimentale offre la possibilité d'étudier continûment la formation d'une monocouche de ^3He adsorbé sur une très large gamme de valeurs de X , taux de remplissage d'une couche complète, puisqu'on peut obtenir des T_1 de quelques minutes et plus avec une couche saturée [46]. De plus, l'originalité du pompage optique (vis-à-vis de la polarisation par un champ magnétique intense) ouvre la voie à des expériences sur le comportement bidimensionnel de $^3\text{He}\uparrow$ fortement polarisé. De même qu'on assiste, à 3 dimensions, à des modifications des coefficients de transport et du diagramme de phase de $^3\text{He}\uparrow$ [2, 47], on devrait pouvoir mettre en évidence le rôle joué par la polarisation nucléaire sur certaines propriétés de ^3He à 2 dimensions comme la diffusion de spin ou les processus de saturation et de dégénérescence dans une fraction de monocouche de ^3He . Ce serait là un domaine d'études tout à fait ouvert, tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

Remerciements.

Les auteurs remercient J. Dupont-Roc pour des discussions fructueuses, ainsi que C. Lhuillier, pour son travail sur les énergies d'adsorption qui a permis de confirmer l'interprétation des expériences.

⁽²⁵⁾ A titre de comparaison, un spin nucléaire et un spin électronique produisent respectivement des champs magnétiques de l'ordre de 1 G et 1000 G à 3 \AA du point où ils sont situés.

Appendice A

DISCUSSION DU COMPORTEMENT DE T_1 À « BASSE TEMPÉRATURE » : EFFETS DES INTERACTIONS ENTRE ATOMES ADSORBÉS. — Au paragraphe I, nous avons développé un modèle destiné à dégager les caractères généraux de la relaxation nucléaire due à la présence des parois. Nous avons ainsi obtenu des formules telles que (10) ou (12) qui prévoient des variations simples de la probabilité de relaxation $1/T_1$ en fonction de la température T ; de plus, ces formules impliquent que $1/T_1$ est complètement indépendant de la quantité du gaz de ³He qui se trouve dans la cellule.

Le but de cet appendice est de discuter comment ces prédictions sont modifiées, lorsqu'on atteint des températures assez basses pour qu'il ne soit plus possible d'ignorer les interactions entre adatoms ou la dégénérescence de la phase adsorbée. Les effets produits sur T_1 sont de deux sortes : modification de la fraction d'atomes adsorbés N_a/N_v par rapport aux formules (2) ou (13b) et changement du temps de relaxation en phase adsorbée T_a sous l'influence des interactions entre adatoms. Nous examinerons successivement chacun de ces processus, en utilisant toujours la formule (8) ⁽²⁶⁾ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{N_a}{N_v} \times \frac{1}{T_a}$$

et la formule (9a) (avec $\omega_0 \tau_c \ll 1$) :

$$\frac{1}{T_a} = \nu^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c.$$

1. *Limite du modèle simple d'une phase adsorbée non saturée et non dégénérée.* — A « haute » température, lorsque la phase bidimensionnelle se comporte comme un gaz parfait, le rapport du nombre d'atomes adsorbés N_a au nombre d'atomes en volume N_v est donné par la formule (2) :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{\lambda S}{V} \exp\left[\frac{\Delta W}{kT}\right] \quad (2)$$

ou par la formule (13b) si, au contraire, l'adsorption est de type « localisée » :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{n_s S \lambda^3}{V} \exp\left[\frac{\Delta W}{kT}\right]. \quad (13b)$$

A « basse » température, il existe une région où une monocouche complète d'atomes de ³He adsorbés est formée et où la deuxième couche quasiment

inexistante joue un rôle négligeable. Notons a_0 la distance moyenne entre atomes dans une couche complète. Dans cette région, le nombre d'atomes adsorbés est constant : $N_a = (S/a_0^2)$ et le nombre d'atomes en volume N_v aussi. Dans nos expériences, la cellule contient assez d'atomes pour former une dizaine de couches, de sorte que N_v en présence d'une monocouche complète reste quasiment égal à N , nombre total d'atomes. Dans une telle situation, on a donc :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{S}{a_0^2 N} \quad (A.1)$$

où, cette fois, N_a/N_v est indépendant de la température mais inversement proportionnel à N , c'est-à-dire aussi à la densité de remplissage de la cellule en ³He.

Il est difficile de prévoir comment s'effectue le raccordement entre ces deux régimes. Lorsque le taux de remplissage de la monocouche devient appréciable, plusieurs processus entrent en jeu. On peut citer par exemple les interactions entre adatoms qui, suivant le signe du coefficient du viriel bidimensionnel, tendent à favoriser ou à entraver la formation d'une monocouche, les effets d'empêchement stérique et de dégénérescence qui se traduisent par une répulsion effective entre adatoms.

Les variations de N_a/N_v avec la température ont donc l'allure représentée sur la figure 11a où les raccordements possibles entre les deux régimes « haute » et « basse » température sont indiqués en pointillés. En complément, les variations du taux de remplissage $X = N_a a_0^2/S$ en fonction de $\Delta W/kT$ sont représentées sur les figures 11b et 11c, pour les modèles de gaz bidimensionnel ou d'adsorption localisée.

S'il est délicat de prédire *a priori* les détails du régime intermédiaire, on peut cependant donner un

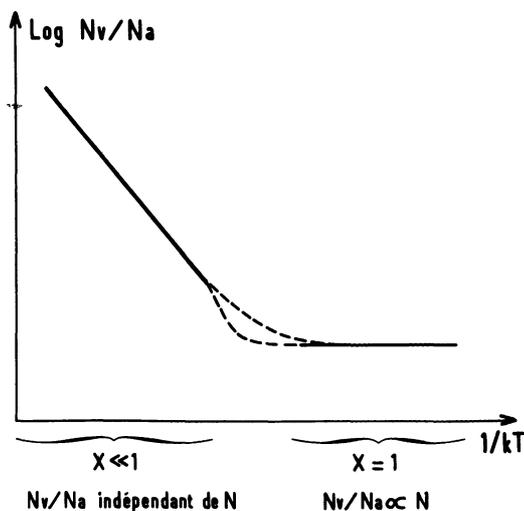


Fig. 11a. — Allure de $\text{Log } N_v/N_a$ en fonction de $1/T$. [$\text{Log } N_v/N_a$ versus $1/T$.]

⁽²⁶⁾ Cette expression est valable même lorsqu'une couche complète est formée ($X = 1$), pourvu que $T_a \gg \tau_s$ et $N_a \ll N_v$, conditions qui restent toujours satisfaites dans nos expériences, d'où il résulte que le temps de relaxation global de l'échantillon T_1 est toujours très grand devant T_a .

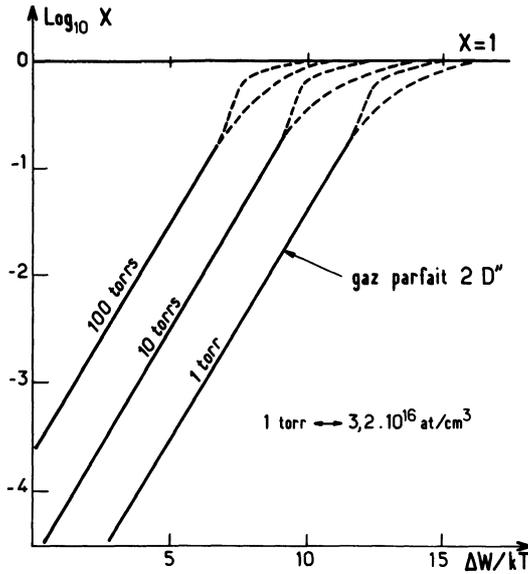


Fig. 11b. — Taux de remplissage d'une monocouche X en fonction de $\Delta W/kT$, pour un modèle de gaz bidimensionnel adsorbé. A haute température ($X \ll 1$), X est donné par la formule simple (dédue de l'expression (2)) :

$$X = (N_a a_0^2/S) = n_v \lambda a_0^2 \exp(\Delta W/kT).$$

Cette loi de variation est représentée, sur la figure, en traits pleins, en prenant $a_0^2 = 10 \text{ \AA}^2$ et $\lambda = 7 \text{ \AA}$ (valeur de λ à 2 K pour ^3He). La dépendance en température de λ est donc négligée.

Lorsque le taux de remplissage est plus important ($X > 0,1$), il faut tenir compte des interactions entre atomes adsorbés et des effets de statistique. Le second coefficient du viriel $b_2^{(2D)}$ de ^3He permet de corriger, à l'ordre le plus bas en densité, l'expression précédente de X , suivant la formule :

$$X = n_v \lambda a_0^2 \exp(\Delta W/kT) \left[1 - 2 \left(\frac{b_2^{(2D)}(T)}{a_0^2} \right) n_v \lambda a_0^2 \times \exp(\Delta W/kT) \right] \quad (\text{A.8})$$

où $b_2^{(2D)}$ (exprimé, ici, en unités de surface) vaut, pour fixer les idées, $+\lambda^2/8$ pour un gaz de fermions de spin 1/2 (non polarisés) et $a_0^2/2$ pour un gaz « classique » de sphères dures (de surface a_0^2). Plus généralement, ce coefficient $b_2^{(2D)}$ peut être positif ou négatif suivant les poids respectifs, à température donnée, de la partie répulsive du potentiel He-He et des effets de statistique (analogues à une répulsion effective pour des fermions) vis-à-vis de la partie attractive du potentiel d'interaction He-He. Suivant que $b_2^{(2D)}$ est positif (ou négatif), ces effets peuvent donc tendre à entraver (ou à favoriser) la formation d'une monocouche, comme le montre la formule (A.8) et la figure 11b dans la région en tirets.

[Fractional coverage X as a function of $\Delta W/kT$ in a « 2-D gas » model.]

ordre de grandeur de la température où apparaît ce régime de transition. Comme a_0 et λ sont du même ordre dans nos expériences, on peut montrer facile-

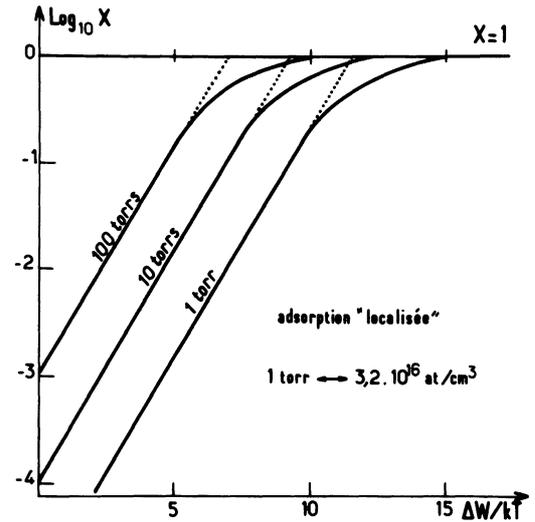


Fig. 11c. — Taux de remplissage d'une monocouche X en fonction de $\Delta W/kT$ dans un modèle d'adsorption localisée. A haute température $X \ll 1$, X varie suivant la loi simple (dédue de la formule (13b) en prenant $n_s = N_s/S = 1/a_0^2$) :

$$X = n_v \lambda^3 \exp \Delta W/kT. \quad (\text{A.9})$$

Lorsque $X > 0,1$, on peut tenir compte des effets de saturation, en prenant l'entropie des atomes adsorbés égale à $k \text{Log} [N_s!/(N_a!(N_s - N_a)!)]$, ce qui conduit, par un calcul thermodynamique simple, à l'expression suivante de X :

$$X = \frac{1}{1 + [n_v \lambda^3 \exp(\Delta W/kT)]^{-1}} \quad (\text{A.10})$$

(équivalente à (A.9) pour $X \ll 1$).

C'est cette loi de variation qui est représentée sur la figure, où l'on a négligé la dépendance en température de λ en prenant partout $\lambda = 7 \text{ \AA}$, comme sur la figure 11b.

Remarque :

Ce modèle conduit (dans la région où $X \ll 1$) à des taux de remplissage X différant par un facteur multiplicatif λ^2/a_0^2 du modèle « gaz parfait 2 D », ce qui explique le décalage que l'on peut observer entre les droites des figures 11b et 11c.

[Fractional coverage X as a function of $\Delta W/kT$ in a « localized-adsorption » model.]

ment que les trois conditions : atomes adsorbés sans interaction, non-saturation et non-dégénérescence de la phase adsorbée cessent d'être valables à des températures telles que :

$$kT \simeq \frac{\Delta W}{\text{Log}(V/N\lambda^3)} \simeq \frac{\Delta W}{\text{Log}(V/N\lambda a_0^2)} \quad (\text{A.2})$$

Dans nos expériences, où le facteur $\text{Log}(V/N\lambda^3)$ est compris entre 10 et 15, ceci se produit, comme le montrent les figures 11b et 11c, lorsque :

$$kT \simeq \frac{\Delta W}{10}. \quad (\text{A.3})$$

Remarque :

Cette discussion montre que, si les atomes en volume ne sont jamais susceptibles d'être dégénérés dans nos expériences parce que $V/N\lambda^3 \gg 1$, on peut, par contre, atteindre assez facilement des températures où les atomes adsorbés ont une densité suffisante pour former un fluide dégénéré bidimensionnel.

2. Effets sur T_a des interactions entre adatoms. — Cette discussion est menée dans l'appendice A de la référence [35] en comparant la distance L_s parcourue par un atome pendant son temps de séjour à la longueur de corrélation L_c du champ local, supposée fixée. Différents régimes peuvent apparaître suivant les ordres de grandeur respectifs de L_c , N et T :

— A haute température, on trouve le régime de forte corrélation où le temps de séjour des atomes est si court que $L_s \ll L_c$ (cas où $\tau_c = \tau_s$, ce qui implique $1/T_a \propto \exp(\Delta W/kT)$).

— Vient ensuite une zone de température où $L_s > L_c$. Deux cas peuvent se produire :

- si la densité des atomes adsorbés n_a est assez faible, les atomes se déplacent toujours en vol libre et $\tau_c \sim L_c \sqrt{V}$ de sorte que T_a est quasiment indépendant de la température et du nombre total d'atomes N ;

- pour des densités n_a plus élevées, les atomes suivent un mouvement de diffusion et $\tau_c = \tau_D(L_c) \sim L_c^2/D \sim L_c^2/\bar{v}l_{2D}$. En se reportant à l'expression de l_{2D} adoptée dans le tableau II, on voit que dans ce cas τ_c et donc $1/T_a$ sont proportionnels à $\exp(\Delta W/kT)$ et à N .

— Enfin, lorsqu'une monocouche complète est formée ($X = 1$), on atteint un régime où les adatoms sont beaucoup moins mobiles de sorte que $1/T_a$ est indépendant de la température (au moins en première approximation).

3. Effets sur T_1 . — Les effets sur T_1 des interactions entre atomes adsorbés se déduisent simplement de ceux que nous avons examinés pour N_a/N_v et $1/T_a$: $1/T_1$ varie en $\exp(q \Delta W/kT)$ avec $q = 2, 1$ ou 0 suivant les dépendances en température de N_a/N_v et T_a . Ces variations sont indiquées sur la figure 12.

Rien n'assure que tous les régimes représentés peuvent effectivement être observés. Leur existence dépend en effet de plusieurs paramètres, dont L_c et N . En particulier, le régime $q = 1$ disparaît pour des densités telles que la distance parcourue sur la paroi pendant τ_s est toujours petite devant L_c .

Remarque :

Dans cette discussion, nous avons négligé le rôle des interactions magnétiques dipolaires entre adatoms. Si elles entraient en jeu, on aurait des variations de T_1 avec la température et le nombre d'atomes N analogues à ce qui se produit dans le régime intermédiaire $\tau_c = \tau_D(L_c)$. Cependant, ce processus de relaxation venant

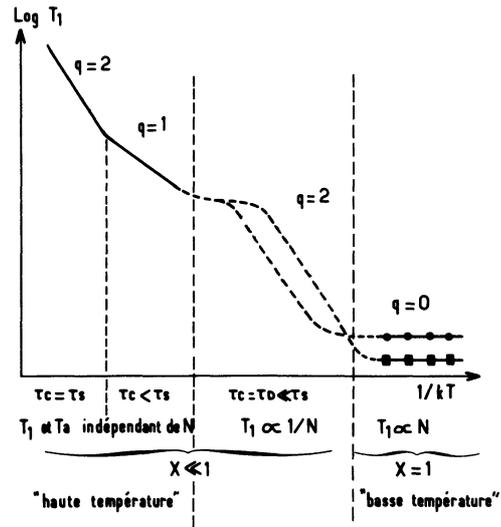


Fig. 12. — Comportement de $\text{Log } T_1$ en fonction de $1/T$ lorsqu'on peut observer un régime intermédiaire de self-diffusion des atomes adsorbés dans les gradients de champ créés par la paroi.

[Behaviour of $\text{Log } T_1$ versus $1/T$, when self-diffusion of ³He adatoms through the wall magnetic field gradients can be observed.]

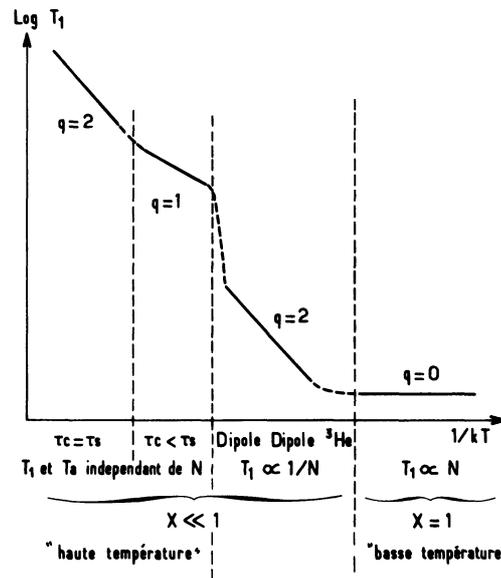


Fig. 13. — Allure de T_1 en fonction de $1/T$ lorsque le processus de relaxation dipôle-dipôle dans la phase adsorbée intervient entre les régimes « haute » et « basse » températures.

[$\text{Log } T_1$ versus $1/T$ when dipole-dipole relaxation in the adsorbed phase interplays between the « high » and « low » temperatures regimes.]

s'ajouter à la contribution des gradients du champs local créé par la paroi, on pourrait observer une « chute » de T_1 semblable à celle que montre la figure 13.

Appendice B

FORME GÉOMÉTRIQUE DE L'ENDUIT D'HYDROGÈNE SOLIDE. — La forme géométrique de l'enduit cryogénique déposé sur la paroi interne de la cellule peut jouer un rôle important pour la valeur du temps de relaxation T_1 des spins nucléaires de ^3He . La situation idéale serait celle où l'hydrogène forme un film d'épaisseur uniforme, sa surface étant la plus régulière possible à l'échelle microscopique (peu de marches, etc...) et où le film reste figé dans cet état pendant toute la durée de l'expérience. Dans une telle situation, l'énergie d'adsorption ΔW des atomes de ^3He serait bien définie : pour un film suffisamment mince, elle serait d'ailleurs fonction de l'épaisseur du film d'hydrogène (effet de l'attraction de Van der Waals de la paroi de verre) ; il serait, en outre, aisé de faire varier à volonté cette épaisseur puisqu'elle serait simplement proportionnelle à la quantité d'hydrogène gazeux initialement admise dans la cellule. De plus, si l'interaction magnétique qui dépolarise les spins nucléaires de ^3He provient des impuretés magnétiques dans la paroi de verre, il suffirait en principe de mettre suffisamment d'hydrogène pour diminuer la perturbation magnétique vue par les spins, et donc allonger T_1 .

A l'inverse, la situation la pire serait probablement celle où l'enduit d'hydrogène formerait des cavités ou des régions spongieuses dans lesquelles les atomes de ^3He pourraient pénétrer. Le temps de corrélation des perturbations magnétiques pourrait alors devenir très long et, en conséquence, le taux de relaxation nucléaire très élevé.

La seule force qui tend à rendre uniforme l'épaisseur d'un film d'hydrogène est l'attraction de Van der Waals de la paroi de verre. Le but de cet appendice est de discuter dans quelles conditions (homogénéité de température. ...) le film est effectivement uniforme, et en combien de temps la forme du film peut changer lorsque certaines régions se sont évaporées et d'autres condensées. Nous verrons que, tant que l'on se limite à des films très minces de quelques couches moléculaires, l'attraction du substrat de verre est probablement suffisante pour leur donner une épaisseur pratiquement uniforme. En revanche, au-delà d'une dizaine de couches environ, les films deviennent très fragiles et, de plus, très mobiles à 4,2 K. Il est donc important de bien choisir la quantité d'hydrogène initialement mise dans les cellules, car il faut éviter deux écueils : d'une part, si l'on ne met pas suffisamment d'hydrogène, les atomes de ^3He ne sont pas efficacement protégés, ni de l'attraction de Van der Waals de la paroi, ni de ses perturbations magnétiques ; d'autre part, si l'on en met trop, on risque de permettre la formation de cristallites de structure plus ou moins complexe, dont l'effet sur la relaxation nucléaire est néfaste (sites d'adsorption très liés, déformation des lignes de champ magnétique, etc...). La discussion qui suit n'est qu'une étude très qualitative et simplifiée, son but n'étant que de fixer des ordres de grandeur pour les conditions expérimentales

à rechercher. Par exemple, nous pourrions en tirer une idée de la valeur des gradients thermiques sur la cellule qui sont acceptables, ou des temps nécessaires avant que l'enduit n'ait pris sa forme d'équilibre à une température donnée.

1. *Enduit cryogénique en équilibre à température uniforme.* — Commençons par étudier une situation où l'enduit cryogénique est à l'équilibre thermique à une température T , supposée parfaitement uniforme ; nous calculerons en particulier la pression d'hydrogène p_{H_2} en phase gazeuse comme fonction de l'épaisseur x du film (évaluée en couches monomoléculaires de H_2) et de T . Cette pression fait intervenir $p_\infty(T)$, pression de vapeur saturante du solide macroscopique et u_v , correspondant à l'attraction de Van der Waals d'une paroi de verre diminuée de celle d'une paroi de H_2 . On peut écrire, en effet, d'après [35], que :

$$p_{\text{H}_2}(x, T) = p_\infty(T) \exp\left[-\frac{u_v}{x^3 kT}\right] \quad (\text{B. 1a})$$

où $p_\infty(T)$ varie essentiellement comme $\exp(-u_{\text{H}_2}/kT)$; comme u_{H_2} , énergie de liaison d'une molécule de H_2 dans le solide, vaut 90,62 K d'après [48], $p_\infty(T)$ décroît donc très vite en dessous de 4,2 K. Quant à u_v , cette quantité est plus difficile à évaluer et, en fait, moins bien définie car l'homogénéité microscopique d'une paroi de verre peut être assez mauvaise. Partant des résultats de la référence [49] et négligeant l'attraction de Van der Waals par un solide de H_2 (de faible densité), nous choisissons : $u_v = 80$ K mais il faut garder à l'esprit que des erreurs d'un facteur 2 sur u_v sont parfaitement possibles.

La pression devient pratiquement indépendante de l'épaisseur du film x lorsque :

$$x \gg \left[\frac{u_v}{kT}\right]^{1/3} \quad (\text{B. 1b})$$

condition qui exprime que le film est saturé (dans nos conditions expérimentales, la saturation se produit quand x dépasse environ 4 ou 5).

Cependant, quelle que soit son épaisseur, la forme d'équilibre du film mince est toujours celle d'un enduit d'épaisseur uniforme, pourvu que la température soit parfaitement uniforme. En effet, s'il existait des régions du film plus épaisses que d'autres, elles tendraient à entretenir une pression de vapeur d'hydrogène plus élevée et, *via* la phase gazeuse, les molécules iraient se condenser dans les régions les plus minces jusqu'au moment où l'épaisseur serait redevenue uniforme. La rapidité d'un tel rééquilibrage, qui dépend beaucoup de la température, sera discutée au paragraphe 3. ci-dessous.

2. *Effets des gradients de température.* — Supposons maintenant l'existence d'un gradient de température sur l'échantillon. Suivant l'argument ci-dessus, on voit facilement que les régions chaudes vont tendre à

évaporer des molécules de H_2 jusqu'à ce que la diminution du nombre x de couches moléculaires, et l'augmentation consécutive de l'attraction du verre, ramène la pression d'équilibre à ce qu'elle est pour la région froide (²⁷).

Pour avoir une idée de l'importance de ces effets, prenons un cas particulièrement simple en évaluant le nombre x de couches moléculaires d'un film à la température $T + \delta T$, en équilibre avec la même pression de vapeur saturante qu'un échantillon macroscopique de H_2 solide, à la température T . Nous supposons que $\delta T \ll T$ et que $kT \ll u_{\text{H}_2}$, de sorte que les variations de la pression p_{H_2} proviennent principalement de l'exponentielle. Ecrivant alors que $\delta T/T = \delta u/u$, nous obtenons :

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{1}{x^3} \frac{u_v}{u_{\text{H}_2}} \quad (\text{B.2a})$$

c'est-à-dire, puisque u_v et u_{H_2} sont du même ordre de grandeur :

$$x = [\delta T/T]^{-1/3}. \quad (\text{B.2b})$$

Cette formule simplifiée a l'intérêt de montrer que x ne dépend que lentement du rapport $\delta T/T$. Si l'homogénéité de température sur la cellule est médiocre, de 10 % en valeur relative par exemple, il existe à l'équilibre des régions de la cellule où l'enduit s'amincit jusqu'à 2 ou 3 couches. Si l'homogénéité relative est bien meilleure, de 10^{-3} par exemple, les régions où la température est la plus élevée sont, à l'équilibre, recouvertes d'un enduit de 10 couches moléculaires environ. Donc, dans toutes les situations où l'enduit d'hydrogène a le temps de se mettre en équilibre avec sa pression de vapeur saturante, il semble *a priori* inutile — voire nuisible — de mettre plus d'hydrogène que la quantité nécessaire à former une dizaine de couches; au-delà, on risque de former aux points froids des cristallites qui augmentent probablement le taux de relaxation (accroissement de la surface relaxante, déformation des lignes de champ magnétique [37], création de sites d'adsorption privilégiés pour les atomes de ^3He tels que marches, etc..., voire de régions spongieuses où les atomes de ^3He pourraient rester trappés).

3. Mobilité de l'enduit cryogénique. — (i) première couche moléculaire.

Commençons par évaluer la vitesse de formation de la première couche de l'enduit à partir de la vapeur d'hydrogène, en supposant qu'il existe initialement

une région où la paroi de verre est nue (²⁸). Une paroi de ce type est très active et va fixer toutes les molécules de H_2 qui la frappent (nous supposons un coefficient de collage égal à 1). La température T étant supposée uniforme, nous supposons d'autre part qu'il existe dans la cellule une quantité suffisante d'hydrogène solide pour y maintenir la pression de vapeur saturante d'hydrogène correspondante.

Le taux de croissance à partir de zéro de la couche solide d'épaisseur x est alors donné par :

$$\dot{x}_0 = n_{\text{H}_2}(\bar{v}/4) \sigma \quad (\text{B.3a})$$

où $n_{\text{H}_2} = p_{\infty}(T)/kT$; σ est la surface occupée par une molécule de H_2 adsorbée :

$$\sigma = 12 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (\text{B.3b})$$

et \bar{v} , la vitesse thermique moyenne des molécules de H_2 en phase gazeuse :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m_{\text{H}_2}}}. \quad (\text{B.3c})$$

Dans (B.3a), la variation exponentielle avec la température de n_{H_2} entraîne une variation très rapide du taux de croissance \dot{x}_0 en fonction de T . On trouve par exemple :

T	4,6 K	4,2 K	3,8 K	3,4 K
\dot{x}_0	120 couches/s	15 couches/s	1,5 couche/s	0,1 couche/s

Clairement, si un enduit d'hydrogène solide endommagé se « répare » relativement rapidement à 4,2 K (température de l'hélium liquide), ce n'est plus le cas dès que l'on descend la température d'un degré ou plus. En dessous de 3 K, un enduit peut souvent être considéré comme « figé » dans la géométrie où il a été préparé initialement.

(ii) formation d'un film épais.

Considérons maintenant le cas plus général où l'enduit est déjà partiellement formé et croît dans des conditions telles que celles schématisées sur la figure 14 : dans une cellule à température uniforme T se trouve contenu un mélange gazeux de ^3He et de H_2 ; cette cellule contient également, à une distance mutuelle L , un échantillon macroscopique d'hydrogène solide, et un film de x couches moléculaires. Ce dernier ayant une pression de vapeur saturante d'autant plus faible que x est petit, la pression partielle

(²⁷) Nous discutons ici la forme d'équilibre d'un film solide, dont les déformations se produisent par évaporation et condensation, c'est-à-dire *via* les molécules en phase vapeur. Pour un film liquide (ou, mieux, superfluide), le retour à l'équilibre pourrait être effectué par des écoulements au sein du fluide, et la situation serait très différente.

(²⁸) Cette région peut avoir été créée par un chauffage ponctuel de la paroi. Elle peut par exemple être produite par une décharge gazeuse dans le mélange de ^3He et H_2 que contient la cellule; dans certaines situations et en particulier près des électrodes, une décharge peut être intense et faire subir un bombardement électronique ou ionique violent à une région localisée de la paroi.

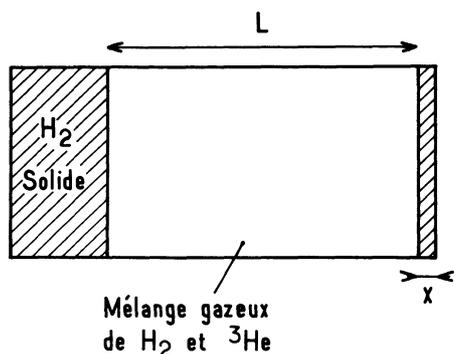


Fig. 14. — Situation discutée dans le texte. Dans une cellule à température uniforme T , il existe un échantillon macroscopique d'hydrogène solide et, à une distance L , un film de x couches moléculaires d'hydrogène. Le transport de molécules de H_2 de l'un vers l'autre et donc, la croissance de l'épaisseur x , sont limités par la diffusion des molécules de H_2 dans le mélange gazeux d'hélium et d'hydrogène.

[Sketch of the configuration discussed in the text. In a cell at uniform temperature, there coexists a bulk sample of solid H_2 and, at a distance L from it, a x layers thick H_2 film. The transport of H_2 molecules, through the gas from one to the other, and therefore, the increase of x is limited by the diffusion of H_2 molecules in the binary gaseous mixture of 3He plus H_2 .]

d'hydrogène ne sera pas uniforme sur la cellule (celle d'hélium non plus, mais leur somme est constante). Le transport d'hydrogène depuis le solide macroscopique vers le film mince sera donc limité par le phénomène de diffusion des molécules H_2 dans le gaz d'hélium. Si nous appelons D le coefficient de diffusion correspondant, et δn la différence des densités d'hydrogène aux deux extrémités, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \dot{x} &= D \frac{\delta n}{L} \sigma \\ &= \frac{D\sigma}{L} n_{H_2} \frac{u_v}{kT} \frac{1}{x^3} \end{aligned} \quad (B.4a)$$

[nous avons supposé : $\delta n/n \ll 1$ ou $u_v/x^3 \ll u_{H_2}$].

Posons :

$$D = \bar{v}l \quad (B.4b)$$

où l est le libre parcours moyen des molécules H_2 dans le gaz de 3He . Il vient :

$$\dot{x} = \left[\dot{x}_0(T) \frac{l}{L} \frac{u_v}{kT} \right] \frac{4}{x^3} \quad (B.4c)$$

qui s'intègre en ⁽²⁹⁾ :

⁽²⁹⁾ En toute rigueur, la formule (B.4d) ne s'applique pas à des temps t trop proches de t_0 , si l'on part de $x = 0$, puisque la formule (B.4c) prévoit alors une divergence non physique de \dot{x} .

$$x(t) = \left[\dot{x}_0(T) \frac{l}{L} \frac{u_v}{kT} \right]^{1/4} (t - t_0)^{1/4}. \quad (B.4d)$$

Les variations de $x(t)$ ne sont donc pas exponentielles, et la limite d'une couche macroscopique très épaisse est atteinte relativement lentement [le caractère non exponentiel provient physiquement des variations rapides de u_v/x^3]. Il n'est donc pas possible de définir un temps caractéristique du phénomène. Numériquement, en supposant que :

$$l/L = 10^{-2}$$

et que la température est de 4,2 K, on trouve les résultats suivants :

t	0	0,3 s	5 s	80 s	1 h	15 h
x	0	1	2	4	10	20

A la température de l'hélium liquide, la formation d'un film d'hydrogène de 5 à 10 couches est donc relativement rapide ⁽³⁰⁾. Il faut cependant à nouveau garder à l'esprit les variations très rapides de x_0 en fonction de la température : une variation de quelques dixièmes de Kelvin de la température peut changer d'un facteur 10 l'échelle des temps dans un sens ou dans l'autre.

Remarque

Formation du film à partir d'un petit cristal : on peut facilement modifier les résultats obtenus plus haut dans le cas où l'échantillon macroscopique d'hydrogène solide est de surface très petite devant celle du film à former. C'est ce qui se produit si, au cours d'un refroidissement très rapide, tout l'hydrogène forme par exemple un (ou quelques) petit cristal de dimension d localisé en un point froid de la cellule. Quel est alors le temps nécessaire pour former un film de 5 ou 10 couches sur la surface de la cellule ? Un raisonnement simple montre que le gradient de densité d'hydrogène, localisé autour du cristal dans une région de taille comparable, est donc approximativement donné par $\delta n/d$, et que le flux de molécules d'hydrogène est $Dd^2 \delta n/d$ molécules/s. Tous les calculs précédents s'appliquent donc, mais il faut changer l'échelle des temps nécessaires au recouvrement d'une surface S , qui deviennent plus longs dans le rapport : S/Ld .

Ceci n'est vrai que pour une dimension de cristal $d > 1$. Si $d \ll 1$, le cristal désorbe au maximum $n_{H_2} d^2 \bar{v}/4$ molécules/s, bien inférieur au flux écrit ci-dessus. Dans ce cas, l'évolution du film d'hydrogène est donc limitée par le taux de désorption du petit cristal. A titre de repère, un cristal de 0,1 mm de côté a environ 3×10^5 couches d'épaisseur ; il peut en éva-

⁽³⁰⁾ En revanche, pour des films plus épais, comme ceux considérés dans la référence [20] qui ont de l'ordre de 10^5 couches moléculaires de H_2 , les temps de formation ou de déplacement par diffusion dans un gaz de 3He pourraient être extrêmement longs.

porer à peu près 10 s ; il faut donc une dizaine d'heures pour l'évaporer totalement.

En conclusion de cette étude concernant les caractéristiques géométriques du film et leur évolution, il apparaît raisonnable expérimentalement d'espérer produire des films cryogéniques réguliers allant jusqu'à 5 ou 10 couches moléculaires, les temps d'équilibre diminuant très vite lorsque T croît et étant au maximum de quelques heures à 4,2 K. Il y a cependant bien des problèmes que nous n'avons pas abordés du fait de leur complexité : structure microscopique de la

surface (présence de marches, rugosité, etc...), caractère polycristallin du film, ... dont les constantes de temps peuvent être beaucoup plus longues que celles que nous avons évaluées. Il serait évidemment souhaitable de le faire car, par exemple, la rugosité d'une surface devrait créer des sites d'adsorption privilégiés pour les atomes de ^3He et donc affecter les temps de relaxation nucléaire. Il existe cependant peu de données dans ce domaine et nous nous limiterons à un modèle simple qui semble en accord acceptable avec nos expériences.

Bibliographie

- [1] Voir par exemple : *Spin Polarized Quantum Systems*, *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C7.
- [2] LHUILLIER, C. et LALOË, F., *J. Physique* **40** (1979) 239.
- [3] COLEGROVE, F. D., SCHEARER, L. D. and WALTERS, G. K., *Phys. Rev. A* **132** (1963) 2561.
- [4] CHAPMAN, R. and RICHARDS, M. G., *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 18.
- [5] CHAPMAN, R., Thesis (U.B.C., Vancouver), 1975 ; *Phys. Rev. A* **12** (1975) 2333.
- [6] BARBÉ, R., Thèse d'Etat (Paris VI), 1977.
- [7] BARBÉ, R., LALOË, F., BROSSEL, J., *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1488.
- [8] CHAPMAN, R. and BLOOM, M., *Canad. J. Phys.* **54** (1976) 861.
- [9] TABER, M. A., *J. Physique Colloq.* **39** (1978) C6-192.
- [10] RICHARDS, M. G., *N.M.R. in adsorbed ^3He* , dans *Phase transitions in surface films*, edited by J. G. Dash and J. Ruvals (Plenum Publ. Corp.) 1980.
- [11] FRIEDMAN, L. J., MILLET, P. J. and RICHARDSON, R. C., *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1078.
- [12] CHAPPELLIER, M., *J. Physique Lett.* **43** (1982) L-609.
- [13] BREWER, R. G., *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 3015.
- [14] BOUCHIAT-GUICHON, M. A., Thèse d'Etat, Paris (1964) ; *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **260** (1965) 6823 ; *Phys. Rev.* **147** (1966) 41.
- [15] CAGNAC, B., LEMEIGNAN, G., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **264B** (1967) 1850 ; LEMEIGNAN, G., Thèse de 3^e cycle (Paris VI), 1967.
- [16] FITZSIMMONS, W. A., TANKERSLEY, L. L. and WALTERS, G. K., *Phys. Rev.* **179** (1969) 156.
- [17] TIMSIT, R. S., DANIELS, J. M. and MAY, A. D., *Canad. J. Phys.* **49** (1971) 560.
- [18] PIERRE, L., GUIGNES, H., LHUILLIER, C., *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 496.
- [19] HARDY, W. N., BERLINSKI, A. J. and WHITEHEAD, L. A., *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1042.
- [20] CRAMPTON, S. B., GREYTAK, T. J., KLEPPNER, D., PHILLIPS, W. D., SMITH, D. A. and WEINRIB, A., *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1039.
- [21] CRAMPTON, S. B., KRUPCZAK, J. J. and SOUZA, S. P., *Phys. Rev. A* **25** (1982) 4383.
- [22] SILVERA, I. F. and WALRAVEN, J. T. M., *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1268.
- [23] VAN YPEREN, G. H., MATTHEY, A. P. M., WALRAVEN, J. T. M., SILVERA, I. F., *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 800.
- [24] MORROW, M., JOCHEMSEN, R., BERLINSKY, A. J., HARDY, W. N., *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 195 et **47** (1981) 852.
- [25] CLINE, R. W., GREYTAK, T. J. and KLEPPNER, D., *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1195.
- [26] SCHEARER, L. D. and WALTERS, G. K., *Phys. Rev. A* **139** (1965) 1398.
- [27] BARBÉ, R., LEDUC, M. et LALOË, F., *J. Physique* **35** (1974) 699 et 935.
- [28] DASH, J. G., *Films on Solid Surfaces* (Academic Press) 1975.
- [29] JEN, C. K., FONER, S. F., COCHRAN, E. L. and BOWERS, V. A., *Phys. Rev.* **104** (1956) 846. JEN, C. K., FONER, S. N., COCHRAN, E. L., BOWERS, V. A., *Phys. Rev.* **112** (1958) 1169.
- [30] KATUNIN, A. Ya., LUKASHEVICH, I. I., OROZMAMATOV, S. T., SKLYAREVSKII, V. V., SURAEV, V. V., FILIPPOV, V. V., FILIPPOV, N. I., SHEVTSOV, V. A., *Sov. J. Low Temp. Phys.* **8** (5) (1982) 240.
- [31] LEVY, R. A. and HAGESAWA, R. ed., *Amorphous Magnetism*, T. II (Plenum Press) 1977.
- [32] ABRAGAM, A., *Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford) ou *Les Principes du Magnétisme nucléaire* (Presses Universitaires de France), 1961, chap. VIII.
- [33] EDEL'MAN, V. S., FALEY, M. I., *J. Low Temp. Phys.* **52** (1983) 301.
- [34] SINVANI, M., COLE, M. W., GOODSTEIN, D. L., *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 188.
- [35] LEFEVRE-SEGUIN, V., Thèse d'Etat (Université Paris VI), 1984.
- [36] CAGNAC, B., Thèse d'Etat (Paris), 1960.
- [37] NACHER, P. J., Thèse de 3^e cycle (Paris VI), 1979.
- [38] LALOË, F., Thèse d'Etat (Paris, 1970). LALOË, F., *Ann. Phys.* **6** (1971) 5.
- [39] COLEGROVE, F. D., SCHEARER, L. D. and WALTERS, G. K., *Phys. Rev. A* **135** (1964) 353.
- [40] PAVLOVIĆ, M. et LALOË, F., *J. Physique* **31** (1970) 173.
- [41] DUPONT-ROC, J., LEDUC, M. et LALOË, F., *J. Physique* **34** (1973) 961 et 977.

- [42] NACHER, P. J., LEDUC, M., TRENEC, G. et LALOË, F., *J. Phys. Lettres* **43** (1982) L-525.
- [43] WEBSTER, G. D. L., CHESTER, M., WEBSTER, E., OESTERREICH, T., *J. Low Temp. Phys.* **40** (1980) 207.
- [44] SECCA, M., RICHARDS, M. G. (communication privée).
- [45] WENNERSTROM, P., TORNE, A., LINDQVIST, T., *Phys. Script.* **25** (1982) 939.
- [46] LEDUC, M., CRAMPTON, S. B., NACHER, P. J., LALOË, F., *Nuclear Science Application* **2** (1984) 1 (Harwood Academic Publishers GmbH).
- [47] LHUILLIER, C. et LALOË, F., *J. Physique* **43** (1982) 197 et 225.
- LHUILLIER, C., *J. Physique* **44** (1983) 1 (pour les valeurs numériques des coefficients de transport de $^3\text{He}\uparrow$, $\text{H}\uparrow$ et $\text{D}\uparrow$).
- [48] SILVERA, I. F., *Rev. Mod. Phys.* **52** (1980) 393.
- [49] BENVENUTI, C., CALDER, R. S., PASSARDI, G., *J. Vac. Sci. Technol.* **13** (1976) 1172.
-