

La spectroscopie des ondes hertziennes¹

Par C. J. GORTER, Leiden²

Résumé

L'introduction met en évidence la différence entre la spectroscopie des ondes hertziennes et celle des ondes plus courtes; ces remarques générales sont suivies d'une esquisse historique des premières recherches faites dans ce domaine. Ensuite sont exposés avec quelques détails trois des domaines étudiés en particulier au Laboratoire Kamerlingh Onnes. Après avoir insisté sur l'influence de l'entourage dans la résonance magnétique des noyaux, on expose les relations qui lient la relaxation paramagnétique à la résonance paramagnétique. La fin comprend les résultats provisoires d'une série de recherches récentes exécutées sur un cristal antiferromagnétique.

1° Introduction

Parmi les domaines de la physique récemment ouverts à la recherche, un des plus intéressants est la spectroscopie dans la région des ondes de T.S.F. et de radar.

Comme dans les spectres des rayons gamma jusqu'à l'infra-rouge, on a affaire dans ces spectres à des processus de transition entre les niveaux d'énergie d'un système nucléaire, atomique, ionique ou moléculaire, que nous désignerons dans la suite simplement par «atome».

Ces transitions sont soit des processus d'émission spontanée accompagnés d'une diminution de l'énergie de l'atome, soit des processus d'absorption au cours desquels l'énergie de l'atome s'accroît d'un quantum de radiation $h\nu$, soit enfin des processus d'émission stimulée, provoqués par la présence d'une radiation électro-magnétique de fréquence ν et donnant lieu à l'émission d'un quantum $h\nu$.

EINSTEIN³ a établi qu'il faut admettre l'existence d'une telle émission stimulée si l'on veut justifier la validité de la loi de Planck pour la radiation du corps noir. L'émission stimulée joue un rôle insignifiant devant l'émission spontanée tant que l'on reste dans les spectres des rayons gamma, des rayons X et de la lumière ultra-violette et visible; les rôles sont inversés avec les spectres des ondes hertziennes. Cela provient de ce que, lors de l'émission d'un quantum du spectre

visible, la durée moyenne d'un état excité est de l'ordre de 10^{-8} s, tandis que dans l'émission d'un quantum hertzien cette durée est de l'ordre de plusieurs heures, années ou même siècles.

On peut négliger complètement l'émission spontanée des quanta hertziens. Les processus d'absorption et d'émission stimulée par un rayonnement électro-magnétique dit noir, seraient également très rares à la température ambiante. L'importance de l'émission stimulée par les ondes hertziennes est due au fait que les techniques de la T.S.F. et du radar permettent de concentrer dans une étroite bande de fréquence une intensité de radiation énorme. Si la bande de fréquence coïncide avec une raie spectrale de l'atome, les ondes peuvent facilement provoquer des millions de processus d'absorption et d'émission par seconde¹.

Jusqu'ici, nous n'avons considéré l'atome qu'en interaction avec un champ électro-magnétique. Admettons maintenant une interaction avec son entourage. Si cette interaction est faible, on peut décrire le phénomène en première approximation à l'aide d'un système atomique isolé, et traiter l'interaction avec l'entourage comme perturbation. Cette perturbation entraîne deux conséquences. D'une part elle donne lieu à un déplacement ou à une séparation des niveaux d'énergie et des raies spectrales (si ce déplacement varie d'une façon irrégulière, la raie subit un élargissement); d'autre part, elle peut donner lieu à de nouvelles transitions entre les niveaux d'énergie (si le nombre de ces nouvelles transitions est comparable à celui que présente l'atome isolé, il se manifeste également un élargissement des raies). Ces deux effets de la perturbation sont bien connus et redoutés.

Les transitions peuvent correspondre à une élévation ou un abaissement de l'énergie de l'atome. La température thermodynamique ambiante est souvent décisive pour la fréquence relative des deux genres de processus. Dans ce cas l'interaction avec l'entourage a tendance à maintenir, et au besoin à rétablir la distribution statistique de BOLTZMANN sur les niveaux d'énergie d'un ensemble d'atomes séparés. Parfois la distribution statistique sur les niveaux est en accord avec un facteur

¹ Conférences prononcées en novembre 1951 devant la Faculté des Sciences de Paris dans le cadre de l'accord culturel franco-néerlandais.

² Kamerlingh Onnes Laboratorium, Rijksuniversiteit, Leiden.

³ A. EINSTEIN, Phys. Z. 18, 121 (1917).

¹ C. J. GORTER, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden Suppl. N° 97c; Proc. phys. Soc., London 61, 541 (1948). Dans les notes qui suivent, le périodique du Kamerlingh Onnes Lab. est cité par «Commun.».

de BOLTZMANN dans lequel figure une température effective, T_{eff} , qui n'est pas égale à celle de l'entourage. L'interaction a alors tendance à rapprocher T_{eff} de la température ambiante, et la dépendance du temps, exponentielle, de la différence des températures est caractérisée par un temps de relaxation qui joue un rôle important dans les recherches.

Remarquons encore que si l'on peut décrire la distribution statistique sur les niveaux d'énergie atomique à l'aide de cette température effective, on peut aussi définir une chaleur spécifique effective de l'ensemble, égale à l'énergie nécessaire pour faire monter la température d'un degré. Si les atomes ne contiennent que des niveaux d'énergie très bas en comparaison de l'énergie kT_{eff} , cette chaleur spécifique effective est inversement proportionnelle au carré de T_{eff} ¹.

Il ne faut pas perdre de vue qu'il n'est pas toujours possible de définir une seule température T_{eff} pour l'ensemble des atomes; parfois T_{eff} peut aussi affecter des valeurs curieuses. C'est ainsi que PURCELL² a pu réaliser une occupation préférentielle des niveaux supérieurs, ce qui correspondrait à une T_{eff} négative. Des raisonnements thermodynamiques montrent qu'il faut considérer ces températures négatives plutôt comme plus élevées qu'une température infinie que plus basses que le zéro absolu.

Résumons: La spectroscopie des ondes hertziennes, utilisant des quanta d'énergie inférieurs à l'énergie thermique kT_{eff} , se distingue de celle des régions à quanta d'énergie plus grands par l'importance de l'émission stimulée d'EINSTEIN. La description est facilitée par les notions de température effective et de chaleur spécifique effective.

L'expérience montre que dans la plupart des cas, mais pas toujours, c'est le champ magnétique variable qui est responsable des transitions. Il s'agit donc souvent de transitions de dipôles magnétiques et non de dipôles ou de quadrupôles électriques, comme dans les spectres habituels³.

Du point de vue expérimental, il faut distinguer entre les techniques employées dans le domaine des ondes de T.S.F. (ondes métriques) et celles utilisées dans les ondes de radar (ondes centimétriques).

Dans le domaine des ondes de T.S.F. on emploie un courant alternatif de haute fréquence pour produire le champ magnétique dans lequel on immerge les atomes à étudier. Si ceux-ci ont une préférence préexistante pour certains niveaux d'énergie, on peut l'annuler par des transitions provoquées. Dans le cas d'atomes dans un rayon atomique ou moléculaire, cette annulation

peut être directement observée par les méthodes de RABI et de ces collaborateurs¹. KASTLER² a imaginé d'autres méthodes, dont une a déjà été appliquée avec succès³. Si la préférence pour certains niveaux est due au facteur de BOLTZMANN, l'annulation correspond à une augmentation de la température effective, celle-ci devenant infinie quand l'annulation est complète. Cette élévation de température peut donner lieu à un transfert d'énergie à l'entourage; il y a dégagement de chaleur si les atomes se trouvent dans une substance condensée.

Lorsque T_{eff} augmente, on peut aussi étudier la réaction sur le circuit produisant le champ alternatif ou sur un circuit de mesure. Cette étude demande la construction d'un pont à courant alternatif ou d'un oscillateur dont le régime est sensible à de très petites variations dans le circuit d'utilisation. Les méthodes de RABI, dans lesquelles chaque atome a son parcours individuel, permettent d'enregistrer aussi bien les processus d'émission stimulée que les processus d'absorption. Les autres méthodes ne réagissent qu'aux variations de la distribution statistique, causée par la différence minime entre le nombre des deux genres de processus. Tandis que les effets observables par presque toutes les autres méthodes sont inversement proportionnels à la température ou plutôt à la température effective, les méthodes de RABI restent utilisables à une température infinie.

Dans le domaine des ondes hertziennes centimétriques, on emploie les méthodes perfectionnées pour le radar. Les oscillateurs sont du type klystron. On étudie soit l'influence de l'échantillon sur l'amortissement d'un résonateur à cavité, soit l'extinction d'une onde électro-magnétique qui se propage dans un guide d'ondes, cette dernière méthode n'étant appliquée qu'aux gaz et aux vapeurs. L'amortissement et l'extinction sont inversement proportionnels à la température effective.

Esquissons maintenant un tableau des différents domaines de recherche et de leur développement historique.

En 1934 CLEETON et WILLIAMS⁴ découvrirent la fameuse bande d'absorption de la molécule d'ammoniaque, NH_3 , située à une longueur d'onde de 1 cm 5. Ils employèrent un oscillateur à magnétron peu perfectionné et mesurèrent l'extinction d'un faisceau d'ondes par le gaz qui était contenu dans un sac en caoutchouc. L'extinction était très faible et la structure de la bande complètement brouillée par les collisions.

¹ H. B. G. CASIMIR et F. K. DUPRÉ, Commun. Suppl. N° 85a; Physica, 's-Grav. 5, 507 (1938). — C. J. GORTER *Paramagnetic Relaxation* (Elsevier Publ. Co. Inc., Amsterdam et New-York 1947).

² E. M. PURCELL, Physica, Amsterdam 17, 282 (1951).

³ C. J. GORTER, Commun. Suppl. N° 97c; Proc. phys. Soc., London 61, 541 (1948).

⁴ A. KASTLER, J. Phys. Radium (8) 11, 255 (1950); Physica, Amsterdam 17, 191 (1951).

⁵ J. BROSSEL, P. SAGALYN et F. BITTER, Phys. Rev. (2) 79, 225 (1950).

⁶ C. E. CLEETON et N. H. WILLIAMS, Phys. Rev. (2) 45, 234 (1934).

En 1946 les recherches furent reprises simultanément par plusieurs savants britanniques et américains, employant les techniques développées pour le radar pendant la Seconde Guerre mondiale. Une structure compliquée put être résolue, grâce à la basse pression utilisée¹. Guidés par ce succès, les chercheurs américains se tournèrent vers l'étude des spectres de rotation de molécules assez simples. Les effets isotopiques marqués, ainsi que les structures hyperfines, dues au moment magnétique et au moment quadripolaire des noyaux, attirèrent beaucoup l'attention². En 1950 DEHMELT et KRÜGER³ observèrent des transitions entre les niveaux quadripolaires des noyaux de chlore dans une substance organique cristallisée.

Dans les recherches sur les spectres atomiques on a fréquemment utilisé un champ magnétique continu réglable. Par effet ZEEMAN les niveaux d'énergie subissent une variation de l'ordre de quelques MHz par œrsted. (Si l'on a affaire à l'effet ZEEMAN nucléaire, la variation est de quelques KHz par œrsted.) L'oscillateur étant réglé à une fréquence constante, on ajuste le champ magnétique continu de manière à ce qu'une raie spectrale coïncide avec la fréquence de l'oscillateur. RABI, LAMB et leurs collaborateurs⁴ travaillant avec les atomes isolés d'un jet atomique, ont obtenu par cette méthode des résultats fondamentaux sur les spectres de l'hydrogène, du deutérium et de plusieurs autres atomes.

Dans la plupart des recherches on observait les transitions entre les sous-niveaux de ZEEMAN obtenus par résolution magnétique d'un seul niveau d'énergie. Si l'on désigne par γ le rapport giromagnétique de l'atome dans ce niveau, on trouve pour la différence d'énergie ΔW entre deux sous-niveaux de ZEEMAN consécutifs

$$\Delta W = \gamma H \hbar / 2 \pi,$$

c'est-à-dire pour la fréquence de la raie dite de résonance magnétique

$$\nu = \gamma H / 2 \pi.$$

Dans le cas des noyaux, cette raie a été observée – après de vaines tentatives en Hollande⁵ – par RABI⁶ pour des jets atomiques, par ALVAREZ et BLOCH⁷ pour

un jet de neutrons et enfin par PURCELL¹ et par BLOCH² pour plusieurs atomes dans la matière condensée. Actuellement on effectue des mesures de précision de γ , ce qui permet de calculer le moment magnétique du noyau si son moment mécanique est connu. Le moment quadripolaire du noyau est également étudié⁸. Dans la matière condensée on observe toute une série de petits déplacements, de séparations et d'élargissements et les échanges d'énergie entre les spins des noyaux et leur entourage suscitent le plus vif intérêt.

Tandis que les ondes de T.S.F. sont suffisantes pour observer la résonance magnétique nucléaire dans un champ de l'ordre de quelques milliers d'œrsted, on doit utiliser des fréquences mille fois plus élevées si l'on veut étudier les séparations dues à l'effet ZEEMAN électronique dans un champ magnétique du même ordre de grandeur. Après quelques tentatives infructueuses en Hollande⁴, ZAVOISKY⁹ et GRIFFITHS¹⁰ observèrent en 1946 la résonance paramagnétique et la résonance ferromagnétique. En 1951, enfin, la résonance antiferromagnétique (voir § 4) fut découverte à Leiden⁷. Comme la largeur des bandes rencontrées dans ces recherches est beaucoup plus grande que celle des bandes nucléaires, il est évident qu'il faut travailler avec des ondes assez courtes et des champs magnétiques intenses.

Comme toute propriété ferromagnétique, la résonance ferromagnétique dépend fortement de la forme extérieure de l'échantillon soumis au champ de haute fréquence. Puisque presque toutes les substances ferromagnétiques sont de bons conducteurs électriques, l'effet pelliculaire complique les phénomènes comme l'a montré KITTEL⁸. La valeur expérimentale de γ diffère dans la plupart des substances de celle du spin isolé; ceci peut être attribué à une contribution orbitale au moment effectif magnétique et mécanique. On peut aussi remarquer que la largeur de la bande est considérablement plus grande que celle que prévoit la théorie actuelle⁹.

Les premières recherches sur la résonance paramagnétique dans les sels en poudre donnaient des bandes assez larges pour les sels hydratés, des bandes bien plus pointues pour les sels anhydres. Ce phénomène est attribué à l'échange entre les ions magnétiques¹⁰. Presque

¹ B. BLEANEY et R. P. PENROSE, Proc. roy. Soc. London [A] 189, 358 (1947). – W. E. GOOD, Phys. Rev. (2) 70, 213 (1946). – C. H. TOWNES, Phys. Rev. (2) 70, 665 (1946). – M. W. P. STRANDBERG, R. KYHL, T. WENTINK JR. et R. E. HILLGER, Phys. Rev. (2) 71, 326 et 639 (1947).

² C. H. TOWNES, Physica, Amsterdam 17, 364 (1951).

³ H. G. DEHMELT et H. KRÜGER, Naturw. 37, 111 (1950); L. Phys. 129, 401 (1951).

⁴ P. KUSCH, Physica, Amsterdam 17, 339 (1951).

⁵ C. J. GORTER, Commun. N° 247a; Physica, s'-Grav. 3, 995 (1936); Ned. T. Nat. 5, 97 (1938). – C. J. GORTER et L. J. F. BROER, Commun. N° 266a; Physica, s'-Grav. 9, 591 (1942).

⁶ I. I. RABI, J. R. ZACHARIAS, S. MILLMAN et P. KUSCH, Phys. Rev. (2) 53, 318 (1938) et (2) 55, 526 (1939). – J. B. M. KELLOGG et S. MILLMAN, Rev. mod. Phys. 18, 323 (1946).

⁷ L. W. ALVAREZ et F. BLOCH, Phys. Rev. (2) 57, 111 (1940).

⁸ E. M. PURCELL, H. C. TORREY et R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 73, 679 (1948).

⁹ F. BLOCH, Phys. Rev. (2) 70, 460 (1946).

¹⁰ R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 79, 685 (1950).

¹¹ L. J. DIJKSTRA, Thèse, Amsterdam 1943. – J. VOLGER, Thèse, Leiden 1946.

¹² E. ZAVOISKI, J. Physics U.S.S.R., Moscow 10, 197 (1946).

¹³ J. H. E. GRIFFITHS, Nature, London 158, 670 (1946).

¹⁴ N. J. POULIS, J. VAN DEN HANDEL, J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Phys. Rev. (2) 82, 552 (1951).

¹⁵ C. KITTEL, Phys. Rev. (2) 71, 270 (1947). – C. KITTEL, W. A. YAGER et F. R. MERRITT, Physica, s'-Grav. 15, 256 (1949).

¹⁶ N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. (2) 78, 572 (1950).

¹⁷ C. J. GORTER et J. H. VAN VLECK, Commun. Suppl. N° 97a; Phys. Rev. (2) 72, 1128 (1947). – J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. (2) 74, 1168 (1948).

toutes les recherches actuelles se font sur des monocristaux, dans lesquels les ions magnétiques sont fortement dilués par des ions non magnétiques. Dans ces conditions, les bandes sont très étroites et on peut étudier les séparations causées par les champs cristallins et par la structure hyperfine.

Les premières tentatives d'observation d'une résonance antiferromagnétique avec des ondes centimétriques dans des oxydes et des sels anhydres en poudre, donnèrent des résultats négatifs. Dans un monocrystal

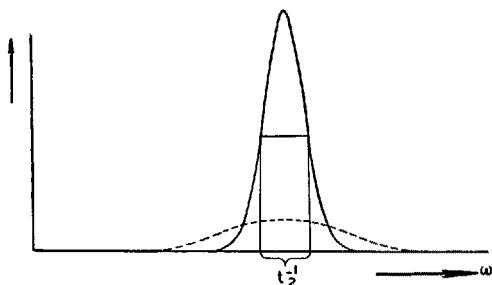


Fig. 1. Raie de résonance pour un champ alternatif de faible amplitude H_1 (ligne en trait plein) et pour un champ alternatif de grande amplitude (ligne pointillée).

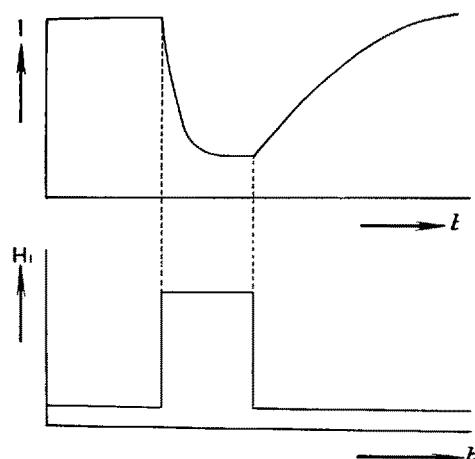


Fig. 2. Coefficient d'absorption en fonction du temps si l'on réduit brusquement l'amplitude H_1 du champ alternatif après une augmentation préliminaire.

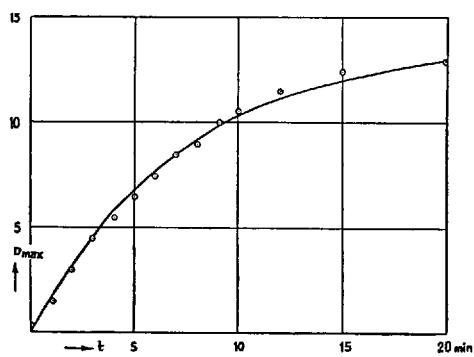


Fig. 3. Accroissement du coefficient d'absorption en fonction du temps après une réduction brusque de l'amplitude H_1 du champ alternatif. Substance CaF_2 ; température $2,1^\circ\text{K}$.

de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ on a récemment trouvé des résonances assez compliquées, mais une interprétation complète manque encore¹.

Il y a une branche de la spectroscopie des ondes hertziennes dont le caractère diffère bien de celui des spectres nucléaires atomiques et moléculaires mentionnés. Cette branche s'occupe de la fréquence de rotation d'une particule chargée libre se trouvant dans un champ magnétique homogène. Cette fréquence, appelée communément fréquence-cyclotron, est égale à

$$eH/2\pi mc,$$

où e et m indiquent la charge et la masse de la particule et c la vitesse de la lumière. En comparant cette fréquence à l'une des fréquences de résonance magnétique dans le même champ magnétique H , on peut obtenir les valeurs de γ – exprimées en e/mc – avec une précision extraordinaire².

En conclusion : La spectroscopie des ondes hertziennes a déjà donné des résultats de grande importance dans divers domaines de la physique³. En particulier la physique des particules élémentaires et des noyaux lui doit plusieurs découvertes fondamentales, rendues possibles par la grande précision des mesures de fréquence. Nous pensons, par exemple, aux expériences sur le spin magnétique de l'électron et sur les structures fines dans le spectre de l'hydrogène. Cette spectroscopie des ondes hertziennes permet de faire des mesures de précision de plusieurs constantes atomiques ; elle fournit des données sur les moments magnétiques et les moments quadripolaires des noyaux. Elle donne des informations sur l'interaction faible des noyaux avec leur entourage d'électrons et de matière condensée, ainsi que sur plusieurs aspects de la structure des liquides et solides. Des applications intéressantes ont été trouvées en chimie et en cristallographie et il semble que les applications techniques ne tarderont pas à venir.

2° La résonance magnétique des noyaux atomiques en phase condensée

Les expériences de résonance magnétique d'un noyau nous fournissent une valeur de la constante γ , rapport entre le moment magnétique de spin et son moment mécanique de spin. Si l'on multiplie cette constante γ par le moment mécanique $I\hbar/2\pi$, connu par des observations sur la structure hyperfine, on obtient le moment magnétique du noyau. Dans la relation

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma H$$

la fréquence ν de la raie, généralement très fine, se détermine par les méthodes usuelles de la technique des hautes fréquences avec une précision relative de

¹ N. J. POULIS, J. VAN DEN HANDEL, J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Phys. Rev. (2) 82, 552 (1951).

² F. BLOCH, Physica, Amsterdam 17, 272 (1951), – H. A. THOMAS, R. L. DRISCOLL et J. A. HIPPLE, Phys. Rev. (2) 78, 787 (1950).

³ C. J. GORTER, Commun. Suppl. N° 103b; Physica, Amsterdam 17, 169 (1951).

l'ordre de 10^{-5} , tandis que la précision de H est seulement de l'ordre de 10^{-3} . La détermination du rapport des γ de deux noyaux est donc généralement beaucoup plus précise que leur valeur absolue. Mais même la précision absolue est très améliorée par rapport à celle obtenue avec les structures hyperfines optiques, celle-là n'étant souvent que de l'ordre de 10%, à cause du champ magnétique des électrons de valence difficile à évaluer.

En regardant le tableau imposant des valeurs connues de γ ou des moments magnétiques, on découvre des régularités frappantes comme celles dans la série 2D , 6Li , ^{14}N , où l'addition consécutive de particules alpha est accompagnée d'une diminution régulière de γ . Ce tableau, ensemble avec celui des moments quadripolaires déduits d'autres recherches à l'aide des ondes hertziennes, est déjà à la base de multiples spéculations et théories sur la structure des noyaux. Il faut remarquer que la précision des données expérimentales est jusqu'ici très supérieure à celle des prévisions théoriques.

Un champ électrique inhomogène, dû à l'entourage du noyau, n'agit pas directement sur le spin; malgré cela on observe parfois une décomposition des raies, causée par le moment quadripolaire du noyau¹.

On s'est rendu compte assez tôt de ce que le champ magnétique agissant sur le noyau n'est pas tout à fait égal au champ appliqué: il faut tenir compte du fait que l'enveloppe électronique est polarisée par le champ appliqué et cause ainsi un champ additionnel à l'endroit du noyau. Ce phénomène se produit également dans l'atome libre²; dans une molécule il faut en outre tenir compte de la rotation moléculaire et de l'influence des autres atomes. Dans la matière condensée l'influence de l'entourage est multiple. La forme extérieure de l'échantillon étudié intervient sous forme de champ dit démagnétisant. Ces champs additionnels étant souvent proportionnels au champ appliqué, ils donnent lieu à une correction relative de γ constante. Cette correction relative n'est que de l'ordre 10^{-4} dans les substances normalement diamagnétiques³. Mais comme RAMSEY⁴ l'a montré, il faut s'attendre à d'autres déplacements des raies dus au paramagnétisme dit indépendant de la température introduit par VAN VLECK⁵. Dans des cas spéciaux, comme dans les complexes contenant l'ion trivalent de cobalt³ on trouve des déplacements relatifs de l'ordre de 10^{-2} . Tout récemment des collaborateurs de BLOCH⁶ ont découvert des déplacements relatifs de l'ordre 10^{-6} pour les différents protons dans une molécule organique, ce qui permet de

prévoir des applications intéressantes en chimie organique. D'autre part KNIGHT¹ a étudié dans les

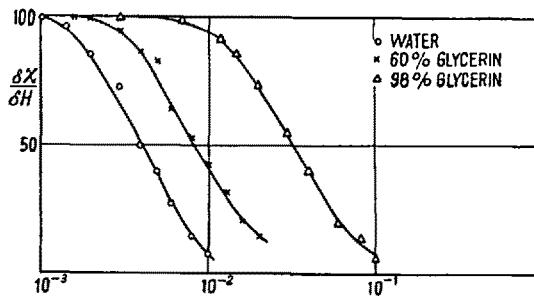


Fig. 4. Diminution du coefficient d'absorption en fonction du carré de l'amplitude H_1 du champ alternatif. Substances: l'eau et des mélanges d'eau et de glycérine (60% et 98% de glycérine); température ambiante; échelle logarithmique pour H_1^2 .

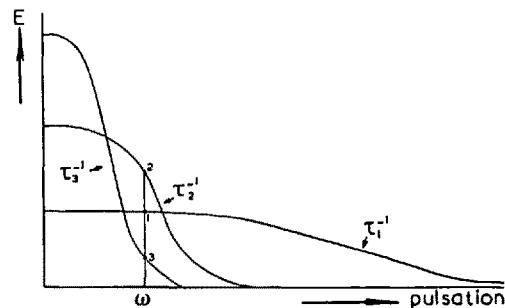


Fig. 5. Spectres des mouvements irréguliers dans un liquide pour trois valeurs de la viscosité c'est-à-dire de la constante de relaxation τ . On voit que l'intensité des mouvements à une certaine pulsation ω est maximum quand $\omega\tau = 1$. Le temps de relaxation t_1 passe alors par un minimum.

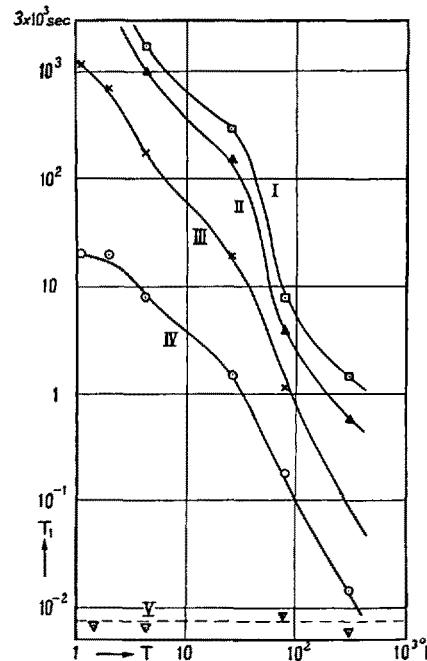


Fig. 6. Temps de relaxation t_1 — en fonction de la température — du proton dans un alun contenant des traces de Cr⁺⁺⁺. La courbe I se rapporte à la substance de base qui ne contient que des traces de fer. Dans les substances II, III, IV et V, 0,004%, 0,03%, 0,26% et 3,5% des ions d'aluminium sont remplacés par des ions de chrome.

¹ R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 79, 685 (1950).

² W. E. LAMB JR., Phys. Rev. (2) 60, 817 (1941).

³ W. G. PROCTOR et F. C. YU, Phys. Rev. (2) 77, 717 (1950); (2) 81, 20 (1951).

⁴ N. E. RAMSEY, Phys. Rev. (2) 77, 567 (1950) et (2) 78, 699 (1950).

⁵ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. (2) 31, 587 (1928); *The theory of magnetic and electric susceptibilities* (Cambridge University Press 1932).

⁶ J. T. ARNOLD, S. S. DHARMATTI et M. E. PACKARD, J. chem. Phys. 19, 507 (1951).

¹ W. D. KNIGHT, Phys. Rev. (2) 76, 1259 (1949). — C. H. TOWNES, C. HERRING et W. D. KNIGHT, Phys. Rev. (2) 77, 852 (1950).

métaux les déplacements beaucoup plus grands, dus au paramagnétisme des électrons de conduction.

Quand le champ additionnel n'est pas dû à une polarisation mais à des moments permanents, il faut s'attendre à une décomposition de la raie ou, si le sens et l'écart dans cette décomposition sont variables, à un élargissement. L'interaction entre les deux protons dans une molécule d'eau de cristallisation donne lieu à une décomposition de la raie qui ne dépend pas de la valeur absolue de la fréquence. Elle dépend par contre de l'angle entre la droite qui joint les deux protons et le champ magnétique. Si cet angle est de $54\frac{3}{4}^\circ$, le champ causé par l'un des protons à l'endroit où se trouve l'autre est perpendiculaire au champ appliqué et ne provoque aucune décomposition. La décomposition a été étudiée par PAKE¹ pour les protons dans le gypse (SO_4)₂ Na + 10 H₂O où elle équivaut à un champ magnétique de l'ordre de 10 cœrsteds. Mais l'élargissement ne se produit pas dans les liquides comme l'eau, la paraffine liquide, l'alcool et des solides comme la paraffine et la glace à des températures pas trop basses. Les raies de résonance des protons dans ces substances sont donc au moins cent fois plus fines qu'on ne s'y attendait. BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND² ont établi que la réduction de la largeur de la bande est due à la rapidité des mouvements relatifs des protons voisins, ce qui fait que la perturbation séculaire ne correspond qu'à un champ très faible. Il se produit un effet plus ou moins identique quand on étudie la résonance magnétique nucléaire dans une substance contenant des ions ayant un moment magnétique permanent. Dans des solutions paramagnétiques et dans beaucoup de sels solides paramagnétiques, l'élargissement est considérable et parfois si grand que la bande est inobservables. Mais quand on prend des sels solides où les ions paramagnétiques sont assez concentrés pour qu'il existe un effet d'échange d'une fréquence assez élevée, la bande se rétrécit et redevient assez fine³. A basse température il se produit alors une décomposition de cette bande rétrécie, due au fait que le moment moyen de chaque ion est positif⁴. Nous y reviendrons.

Nous avons mentionné qu'un déplacement irrégulier ou variable de la raie de résonance magnétique cause un élargissement à condition que les variations des perturbations ne soient pas trop rapides. Cela ne constitue pas le seul facteur qui contribue à la largeur de la bande : il faut ajouter un élargissement dû aux transitions spontanées entre les niveaux d'énergie. BLOCH a introduit un temps caractéristique $t_2 = 1/(2\pi\Delta\nu)$, où $\Delta\nu$ désigne la largeur totale de la bande.

¹ G. E. PAKE, J. chem. Phys. 16, 327 (1948).

² N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 73, 679 (1948).

³ C. J. GORTER et J. H. VAN VLEK, Commun. Suppl. N° 97a; Phys. Rev. (2) 72, 1128 (1947). — J. H. VAN VLEK, Phys. Rev. (2) 74, 1168 (1948).

⁴ N. BLOEMBERGEN, Commun. N° 280c; Physica, 's-Grav. 16, 95 (1950). — N. J. POULIS, Commun. N° 283a; Physica, Amsterdam 17, 392 (1951).

En général on a affaire à une interaction avec un système de grande capacité thermique qui a tendance à établir, ou au besoin à rétablir, la distribution de BOLTZMANN parmi les niveaux d'énergie considérés. On a l'habitude de caractériser l'ensemble de ces transitions par la constante de relaxation t_1 intervenant dans le rétablissement de la température T parmi les niveaux d'énergie. BLOCH¹ présenta en 1946 son célèbre calcul du comportement classique d'un gyroscope magnétique. L'équation de mouvement du gyroscope est donnée par

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma [\vec{\mu} \times \vec{H}],$$

où μ indique le moment magnétique et les crochets le produit vectoriel. Le gyroscope précessé autour d'un champ constant avec une fréquence angulaire

$$\omega = \gamma H.$$

Cette précession est sérieusement perturbée si l'on ajoute un champ faible H_1 perpendiculaire au champ constant H , pivotant avec une fréquence angulaire qui coïncide à peu près avec ω autour de ce dernier. La composante perpendiculaire de μ se met alors à suivre le champ H_1 , tandis que sa composante dans la direction du champ constant se met à varier sensiblement.

BLOCH a introduit deux termes d'amortissement dans les équations dynamiques, l'un agissant sur la composante parallèle au champ constant et l'autre sur la composante perpendiculaire. Le premier, qui peut transmettre de l'énergie potentielle, est caractérisé par un temps de relaxation t_1 (en suivant PURCELL² nous écrivons t_1 et t_2 et non pas T_1 et T_2 , qui prêtent à confusion avec la température absolue), et le second par un temps de relaxation t_2 . On parle parfois de temps de relaxation parallèle et perpendiculaire. On trouve que la largeur, sur l'échelle des fréquences, de la bande d'absorption est égale à $(1 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2)^{1/2} t_2^{-1}$ et que l'intensité totale est proportionnelle à $(1 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2)^{-1/2}$. On trouve donc que pour une faible amplitude H_1 , la largeur de la bande est égale à t_2^{-1} , tandis que pour des valeurs plus grandes de H_1 elle s'élargit et disparaît.

Les équations de BLOCH sont valables pour le comportement moyen d'un ensemble de noyaux où la résultante des vecteurs de moment mécanique est très grande en comparaison avec la constante de PLANCK. Ils sont indispensables dans la discussion de la phase des précessions et de certains effets d'intercallement et de transition. Mais plusieurs des résultats obtenus par leur application peuvent être retrouvés par des raisonnements plus simples, basés sur la notion de niveaux d'énergie et de température effective. Prenons un exemple : Quand l'intensité du champ alternatif, proportionnelle à H^2 , augmente de telle façon que le nombre de transitions provoquées par lui devient du même ordre de grandeur que le nombre des transitions spontanées, les niveaux d'énergie et les raies spectrales

¹ F. BLOCH, Phys. Rev. (2) 70, 460 (1946).

² E. M. PURCELL, Physica, Amsterdam 17, 282 (1951).

doivent s'élargir. La distribution primitive est modifiée de manière telle que la température effective augmente, c'est-à-dire l'excès observable d'absorption sur l'émission stimulée d'EINSTEIN diminue en proportion inverse de la température effective.

La largeur de la bande observée donne directement $1/t_2$. Il est plus difficile, mais plus intéressant, de mesurer t_1 , qui caractérise l'interaction énergétique entre les spins nucléaires et leur entourage. Il existe deux méthodes¹ pour déterminer t_1 . Dans la première méthode on applique d'abord un champ magnétique alternatif de très grande intensité, ce qui augmente considérablement la température effective. Puis on réduit brusquement le champ alternatif jusqu'à une faible valeur. On observe par un oscilloscopie comment se rétablit en fonction du temps l'absorption ou la dispersion dans la raie (ou près de la raie spectrale) qui s'était presque éteinte. De cette manière on étudie les t_1 qui sont plus grands qu'une seconde. La deuxième méthode s'emploie spécialement pour l'étude des rapports entre les t_1 d'une série de substances pour lesquelles on peut admettre que t_2 est du même ordre de grandeur. On étudie alors comment l'intensité de l'absorption ou de la dispersion diminue en fonction de H^2 . Cette diminution est déterminée par le produit $\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2$. En mesurant les valeurs de H^2 nécessaires pour provoquer une diminution déterminée, on peut calculer le rapport des produits $t_1 t_2$. De cette manière on a mesuré des t_1 aussi bas que 10^{-5} s.

Dans les recherches sur t_1 pour les protons dans une série d'huiles, d'alcools et des mélanges glycérine-eau à diverses températures, on a trouvé une corrélation frappante entre t_1 et la viscosité. Le temps de relaxation t_1 est en général inversement proportionnel à la viscosité et comme celle-là approximativement proportionnel au temps de relaxation diélectrique τ de DEBIJE. On trouve que le produit $t_1 \tau$ est à peu près constant. Cette corrélation confirme l'hypothèse que les mouvements irréguliers des noyaux magnétiques dans le liquide sont responsables des transitions spontanées. En effet, ces mouvements causent des variations irrégulières et rapides du champ magnétique local, provoquant des absorptions et des émissions stimulées, qui à leur tour rétablissent au besoin la répartition statistique de BOLTZMANN. Quand la viscosité augmente, le spectre de ces variations irrégulières se déplace vers les basses fréquences, t_1 diminue en conséquence.

Cette explication est confirmée par le fait que t_1 passe par un minimum lorsque la viscosité augmente jusqu'à rendre τ de l'ordre de ω^{-1} . Pour quelques solides comme la paraffine et la glace, les résultats sont identiques.

Les recherches sur une série de cristaux isolants, faites dans un très grand intervalle de températures, ont révélé une influence énorme des très petites impuretés paramagnétiques².

Si l'on remplace par exemple dans l'alun 0,004% des ions d'aluminium par le chrome, on cause déjà une réduction de t_1 par un facteur de 2. Du point de vue théorique il faut s'attendre à une interaction très faible entre les spins nucléaires et les vibrations thermiques du réseau d'un cristal pur, ce qui donnerait à t_1 une valeur de l'ordre de 10³ s quand on travaille à la température ambiante. D'autre part, il est clair que des impuretés paramagnétiques causent des variations irrégulières du champ magnétique local, établissant ainsi un échange d'énergie rapide d'une façon analogue à celui rencontré dans les liquides. Il est donc plausible d'attribuer les t_1 de l'ordre d'une seconde, observées à la température ambiante, à la présence d'impuretés paramagnétiques minuscules. En prenant des cristaux d'une pureté extraordinaire, PURCELL³ a obtenu des t_1 de l'ordre de 100 s, même à la température ambiante; c'est dans ces cristaux qu'il a su provoquer et maintenir pendant un temps considérable des températures effectives de signe négatif.

Dans les métaux la valeur de t_1 est inversement proportionnelle à la température absolue⁴. Ceci est en accord avec les prévisions théoriques de HEITLER et TELLER⁵ sur l'interaction des électrons de conduction et les spins des noyaux. Il est clair que la valeur de la fonction d'onde des électrons de valence à l'endroit du noyau est décisive pour cette interaction et que c'est cette même valeur qui détermine le déplacement de fréquence de la raie de résonance magnétique nucléaire⁶. KORRINGA⁷ a prouvé que, sous certaines conditions, on trouve la relation

$$t_1(\Delta\gamma)^2 = \frac{\hbar}{2\pi^2 k T} \left(\frac{e}{2mc} \right)^2,$$

relation qui a été vérifiée expérimentalement en ce qui concerne les ordres de grandeur rencontrés.

Valeurs de γ (en s⁻¹·œrsted⁻¹) de quelques noyaux légers

Noyau	I	γ
¹ n	$\frac{1}{2}$	- 18 331
¹ H	$\frac{1}{2}$	26 752
² D	1	4 108
³ T	$\frac{1}{2}$	28 544
³ He	$\frac{1}{2}$	(-) 20 386
⁴ He	0	-
⁶ Li	1	3 938
¹⁰ B	3	2 876
¹⁴ N	1	1 934

London 160, 436 (1947). - N. BLOEMBERGEN, Commun. N° 277a; Physica, 's-Grav. 15, 386 (1949).

³ E. M. PURCELL, Physica, Amsterdam 17, 282 (1951).

⁴ N. BLOEMBERGEN, Commun. N° 277b; Physica, 's-Grav. 15, 588 (1949). - B. V. ROLLIN et J. HATTON, Phys. Rev. (2) 74, 346 (1948). - N. J. POULIS, Commun. N° 281b; Physica, 's-Grav. 16, 373 (1950).

⁵ W. HEITLER et E. TELLER, Proc. roy. Soc. London [A] 155, 629 (1936).

⁶ W. D. KNIGHT, Phys. Rev. (2) 76, 1259 (1949). - C. H. TOWNES, C. HERRING et W. D. KNIGHT, Phys. Rev. (2) 77, 852 (1950).

⁷ J. KORRINGA, Commun. Suppl. N° 101b; Physica, 's-Grav. 16, 601 (1950).

¹ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 73, 679 (1948). - N. BLOEMBERGEN, Thèse, Leiden 1948.

² B. V. ROLLIN, J. HATTON, A. H. COOKE et R. J. BENZIE, Nature,

3° La relaxation et la résonance paramagnétique

La formule qui décrit un système résonant magnétique, électrique ou mécanique, amorti par des chocs ou des collisions irrégulières, est

$$\chi = \chi_0 \frac{1 + \tau^2 \omega_0^2 + i\tau\omega}{\tau^2 \omega_0^2 + (1 + i\tau\omega)^2}, \quad (1)$$

où χ est la partie variable de la susceptibilité. Les com-

posantes réelles et imaginaires donnent la dispersion et l'absorption en fonction de la pulsation ω .

Cette formule de VAN VLECK, WEISKOPF¹ et FRÖHLICH² est identique à la formule classique de LORENTZ pour le cas des amortissements faibles si l'on ne considère que des fréquences voisines de la fréquence de résonance:

$$\chi = \chi_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega_0^2 \tau' \omega}. \quad (2)$$

Dans le cas d'un amortissement considérable, la première formule montre que la région de dispersion et de grande absorption se déplace vers les hautes fréquences; on aboutit alors à la formule de WAGNER-DEBIJE³

$$\chi = \chi_0 \frac{1}{1 + i\tau\omega}, \quad (3)$$

tandis que la formule de LORENTZ conduirait à un déplacement opposé et une courbe de dispersion inacceptable.

Le niveau d'énergie fondamental d'un ion magnétique se décompose en une série de niveaux sous l'influence combinée du champ électrique inhomogène de son entourage et d'un champ magnétique appliqué. Le spectre hertzien est dû à des transitions entre ces niveaux. Si le champ magnétique prédomine, les niveaux sont à peu près équidistants et les fréquences des transitions permises sont identiques (à part de petits déplacements, dus au champ électrique inhomogène). Ces transitions, dites de résonance paramagnétique, ont le caractère dipolaire magnétique de polarisation perpendiculaire au champ appliqué. Il ne faut pas oublier les transitions de fréquence zéro, qui laissent chaque niveau inchangé; ceux-là sont polarisés parallèlement au champ. Si l'on admet entre les ions une interaction magnétique ou d'échange, les niveaux et les raies s'élargissent. Une transition de fréquence zéro persiste et ne révèle son caractère que si l'on admet encore un autre genre d'interaction des ions avec leur entourage. C'est l'interaction avec des ondes thermiques qui provoquent des transitions «spontanées», établissant – ou rétablissant – l'équilibre de BOLTZMANN avec une température constante. D'une part cette interaction cause un élargissement de la raie de fréquence zéro, ce qui conduit à une susceptibilité du type (3), d'autre part les raies de résonance subissent un élargissement additionnel du type (1). La valeur de τ dans ces formules est l'analogie parfait du temps de relaxation t_1 qu'on rencontre dans la théorie de la résonance magnétique nucléaire. Nous allons considérer d'abord la région des fréquences relativement basses où l'on trouve la bande de relaxation paramagnétique. Nous reviendrons après à la résonance paramagnétique.

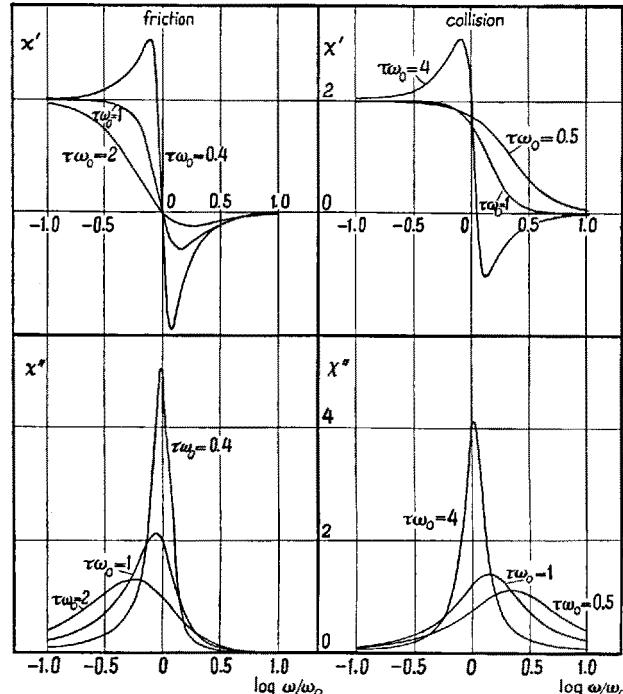


Fig. 7. Composante réelle χ' et composante imaginaire χ'' de la susceptibilité $\chi = \chi' - i\chi''$ en fonction de la pulsation ω . A gauche les courbes pour un oscillateur amorti par frottement (formules classiques de LORENTZ). A droite les courbes pour un amortissement par chocs (formules de VAN VLECK, WEISSKOPF et FRÖHLICH). On donne les courbes pour plusieurs valeurs de $\tau\omega_0$. Pour les petites valeurs de $\tau\omega_0$ (amortissement fort) les courbes à droite s'approchent des courbes du type WAGNER-DEBIJE.

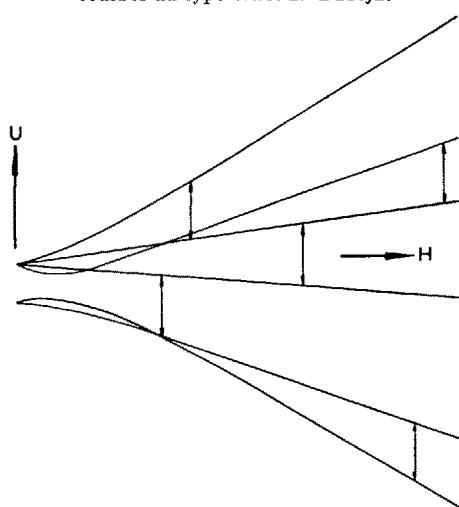


Fig. 8. Décomposition d'un niveau d'énergie sextuple sous l'influence d'un champ magnétique et d'un champ électrique de symétrie cubique, la direction (0,1) coïncidant avec le champ magnétique. On a indiqué les cinq valeurs du champ magnétique qui donnent lieu à une ligne de résonance magnétique d'une fréquence déterminée.

¹ J. H. VAN VLECK et V. WEISSKOPF, Rev. mod. Phys. 17, 229 (1945).

² H. FRÖHLICH, Nature, London 157, 478 (1946).

³ K. W. WAGNER, Ann. Phys. (4) 40, 817 (1913). – P. DEBIJE, *Polare Molekeln* (Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929).

Suivant CASIMIR et DU PRÉ¹ on peut envisager la relaxation paramagnétique d'un point de vue différent. Au système des moments magnétiques on peut attribuer une température effective T_{eff} et une chaleur spécifique dU/dT_{eff} , qu'on appelle d'habitude la température des spins et la chaleur spécifique des spins. Si maintenant on juxtapose un champ magnétique alternatif parallèlement au champ constant H , la température des spins se met à osciller avec la fréquence du champ alternatif. L'amplitude de ces oscillations dépend de la chaleur spécifique des spins, de l'amplitude des champs et enfin de la fréquence des oscillations. Si la pulsation ω des oscillations est beaucoup plus grande que τ^{-1} on trouve une susceptibilité adiabatique; si elle est beaucoup plus petite que τ^{-1} la température des spins reste constante et on retrouve la susceptibilité statique. Le calcul de CASIMIR et DU PRÉ donne, pour une substance qui obéit à la loi de CURIE,

$$\chi = \frac{\chi_0 F}{1 + i\tau\omega} + \chi_0(1 - F) \quad (4)$$

où

$$F = \frac{CH^2}{b + CH^2}. \quad (5)$$

C est la constante de CURIE ($C = \chi T$); $(b + CH^2)/T^2$ est la chaleur spécifique des spins. Ces formules sont en bon accord avec les nombreux résultats obtenus sur la relaxation paramagnétique d'une cinquantaine de sels paramagnétiques dans un grand intervalle de température². Il faut cependant faire deux remarques. Dans les recherches sur l'absorption, on trouve un petit excès de la composante imaginaire de χ sur celle donnée par la formule (4). Souvent cet excès est simplement proportionnel à ω ; dans ce cas on a pu l'expliquer comme étant un contrepoint des raies de résonance, élargies par les interactions magnétiques et d'échange entre les ions. Mais dans l'alun de chrome DE VRIJER³ a récemment trouvé un phénomène de relaxation dans le système des spins qui n'est pas encore expliqué en détail.

L'application des formules (4) et (5) aux données expérimentales a permis de déterminer le temps de relaxation τ en fonction de la température et la chaleur spécifique des systèmes de spin, due au positions des niveaux d'énergie et de leurs élargissements.

Tournons-nous maintenant vers la résonance paramagnétique, qui a été découverte par ZAVOISKY⁴, se manifestant sous forme d'irrégularité dans les courbes de relaxation observée avec les ondes T.S.F. Toutes les recherches ultérieures ont été faites avec des ondes

centimétriques où les bandes sont relativement plus étroites. Le centre de la bande donne $\gamma = \omega/H$ qui est égal à $ge/2mc$ où e et m indiquent la charge élémentaire et la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière et g le facteur de LANDÉ. Dans les substances où le moment est constitué de spins purs (comme dans les sels des ions bivalents de manganèse ou des ions trivalents de fer, de chrome ou de gadolinium), g est sensiblement égal à 2. Quand les moments orbitaux interviennent (comme dans les sels de cuivre ou de nickel), g a une valeur différente, souvent un peu supérieure à 2, comme dans la résonance ferromagnétique. Dans ce cas on trouve souvent une anisotropie cristalline considérable.

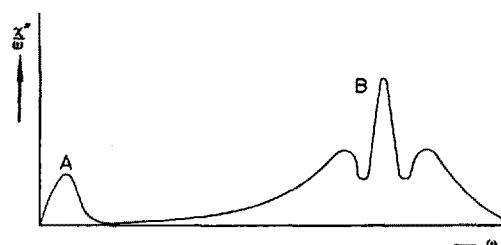


Fig. 9. Spectre d'absorption. A bande de relaxation paramagnétique; B raies de résonance paramagnétique.

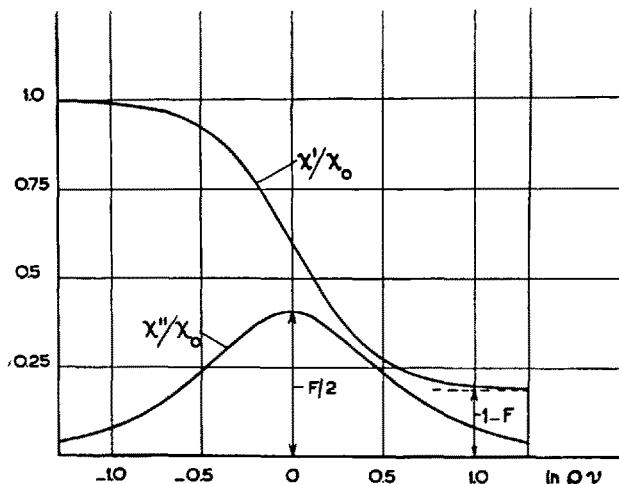


Fig. 10. Composante réelle χ' et composante imaginaire χ'' de la susceptibilité $\chi = \chi' - i\chi''$ en fonction de $\tau\omega$, suivant les formules de CASIMIR et DU PRÉ.

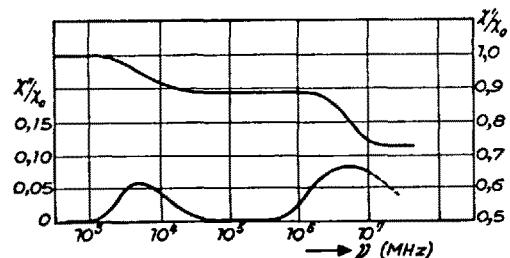


Fig. 11. Anomalie de la susceptibilité de l'alun de chrome trouvé par DE VRIJER. Composante réelle χ' et composante imaginaire χ'' de la susceptibilité pour un champ constant $H = 320$ oersteds. Température 20,4°K.

¹ H. B. G. CASIMIR et F. K. DU PRÉ, Commun. Suppl. N° 85a; Physica, 's-Grav. 5, 507 (1938).

² C. J. GORTER, Paramagnetic Relaxation (Elsevier Publ. Co. Inc., Amsterdam et New-York 1947).

³ F. W. DE VRIJER et C. J. GORTER, Physica, 's-Grav. 14, 617 (1949). — F. W. DE VRIJER, Thèse, Leiden 1951. — F. W. DE VRIJER et C. J. GORTER, Commun. N° 289b, Physica, 's-Grav. 18, 549 (1952).

⁴ E. ZAVOISKY, J. Physics U.S.S.R., Moscow 10, 197 (1946).

Pour des raisons de commodité expérimentale on travaille généralement à une fréquence constante et on fait varier le champ magnétique appliqué. D'après la théorie¹, la largeur de la bande – déterminée à mi-hauteur – est à peu près $1,3 H_i$, où H_i est la racine du

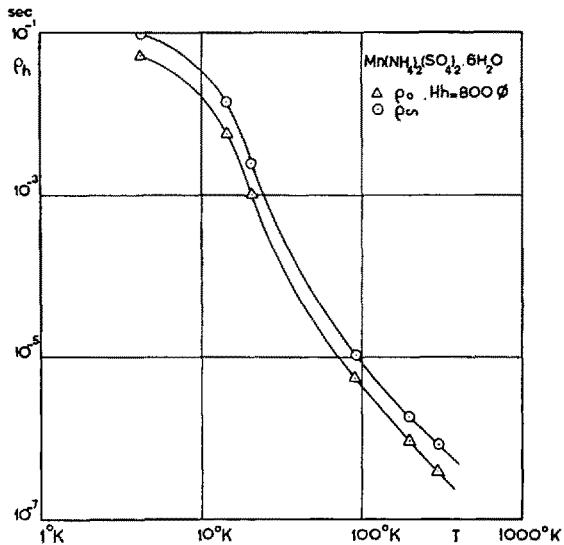


Fig. 12. Temps de relaxation dans le sulfure double de manganèse et d'ammonium pour un champ constant de 800 oersteds et pour un champ constant très grand. L'échelle verticale donne $\rho = 2 \pi \tau$.

champ carré moyen produit à l'endroit d'un ion par ses voisins magnétiques. Cela est seulement vrai si l'on néglige les autres causes de l'élargissement. Expérimentalement les bandes des sels anhydres ont une résonance beaucoup plus pointue, ce que l'on attribue à un effet d'échange¹, par analogie aux effets semblables obtenus dans la résonance magnétique nucléaire.

Presque toutes les recherches récentes sont effectuées sur des cristaux uniques dans lesquels on réduit H_i en diluant les ions magnétiques par un excès d'ions non magnétiques². De cette manière on a étudié la structure de la bande provoquée par le champ électrique inhomogène. On a pu comparer les résultats avec les données déduites de l'étude de la chaleur spécifique des spins³. On trouve également des sauts multiples à la moitié, au tiers, etc. du champ de résonance paramagnétique, ces sauts étant contraires aux règles élémentaires de sélection. Ils sont provoqués par un champ électrique inhomogène⁴. C'est aussi dans un tel cristal dilué que PENROSE⁵ a découvert la structure hyperfine de la bande, étudiée ensuite avec beaucoup de succès par BLEANEY⁶.

A l'aide d'un Hamiltonien relativement simple pour le moment électronique et le moment magnétique et quadripolaire du noyau sous l'influence du champ électrique inhomogène et du champ magnétique appliquéd, ABRAGAM, PRYCE et BLEANEY⁷ ont pu expliquer beaucoup de résultats obtenus dans l'étude des décompositions et des structures hyperfines.

Une conclusion remarquable en découle: Pour rendre compte de la structure hyperfine assez étendue des ions cuivreux, il faut admettre une petite contribution des fonctions propres $4s$ à ceux des électrons de la couche incomplète $3d$.

Signalons enfin qu'on peut construire des ponts très sensibles⁸ qui permettent d'étudier la résonance para-

¹ C. J. GORTER et J. H. VAN VLECK, Commun. Suppl. N° 97a; Phys. Rev. (2) 72, 1128 (1947). — J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. (2) 74, 1168 (1948).

² R. T. WEIDNER, P. R. WEISS, C. A. WHITMER et D. R. BLOSSER, Phys. Rev. (2) 76, 1727 (1949). — C. A. WHITMER et R. T. WEIDNER, Phys. Rev. (2) 84, 159 (1951). — D. J. E. INGRAM, Proc. Phys. Soc., London 62A, 664 (1949). — D. M. S. BAGGULEY, B. BLEANEY, J. H. E. GRIFFITHS, R. P. PENROSE et B. I. PLUMPTON, Proc. Phys. Soc., London 61, 542 et 551 (1948). — J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Commun. N° 283b; Physica, Amsterdam 17, 213 (1951). — R. P. PENROSE, Commun. N° 278f; Nature, London 163, 942 (1949).

³ D. BIJL, Thèse, Leiden 1950. — P. MEYER, Commun. Suppl. N° 103e; Physica, Amsterdam 17, 899 (1951).

⁴ J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Commun. N° 283b; Physica, Amsterdam 17, 213 (1951). P. MEYER, Commun. Suppl. N° 103e; Physica, Amsterdam 17, 899 (1951).

⁵ R. P. PENROSE, Commun. N° 278f; Nature, London 163, 992 (1949).

⁶ B. BLEANEY, Phys. Rev. (2), 78, 214 (1950); Physica, Amsterdam 17, 175 (1951). — B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, Nature, London 164, 116 (1951); Proc. roy. Soc. London [A] 205, 336 (1951).

⁷ A. ABRAGAM et M. H. L. PRYCE, Nature, London 163, 992 (1949); Proc. phys. Soc., London 63A, 409 (1950); Proc. roy. Soc. London [A] 205, 135 (1951). — A. ABRAGAM, Phys. Rev. (2) 79, 534 (1950); Physica, Amsterdam 17, 209 (1951). — B. BLEANEY, Phys. Rev. (2) 78, 214 (1950); Proc. phys. Soc., London 64A, 315 (1950); Phil. Mag. (7) 42, 441 (1951).

⁸ E. E. SCHNEIDER et T. S. ENGLAND, Physica, Amsterdam 17, 221 (1951).

Fig. 13. Temps de relaxation dans le sulfure hydraté de gadolinium pour un champ constant de 1600 oersteds. L'échelle verticale donne $\rho = 2 \pi \tau$.

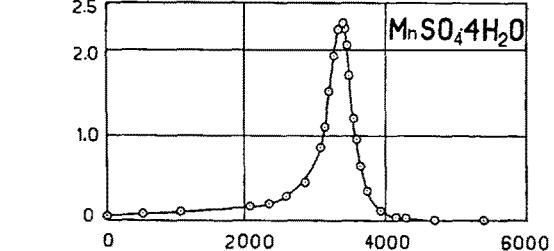


Fig. 14. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans le $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ à 9375 MHz d'après CUMMEROW, HALLIDAY et MOORE. Rétrécissement par échange.

¹ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. (2) 74, 1168 (1948).

magnétique de minuscules quantités d'ions magnétiques (centres de phosphorescence ou centres colorants dans les halogénides alcalins) dont la concentration relative est de l'ordre 10^{-6} . Il faut s'attendre à des applications importantes en chimie et en technique.

4° Les résonances magnétiques dans un cristal antiferromagnétique

Pendant assez longtemps on a supposé que dans le refroidissement d'une substance normalement paramagnétique, cette substance passe par une température de CURIE en dessous de laquelle elle devient ferromagnétique. Mais depuis les travaux de WOLTJER¹, JEAN BEQUEREL², SCHUBNIKOV³ et DE HAAS⁴ sur les anomalies cryomagnétiques des sels anhydres et ceux de BIZETTE, SQUIRE, BITTER et d'autres sur des oxydes et sulfures⁵, on sait qu'on passe bien par une température de transition, mais qu'en dessous de cette température les propriétés magnétiques ont très souvent un caractère bien différent du ferromagnétisme. NÉEL⁶ a proposé une théorie phénoménologique de l'état antiferromagnétique qui rend compte du comportement de ces substances en dessous du point de transition qu'on pourrait, pour le distinguer de la température de CURIE, appeler à juste titre: la température de NÉEL. D'après cette théorie, on peut diviser les ions magnétiques dans un cristal en deux systèmes. En plus du champ appliqué, les ions de chaque système seraient soumis à un champ de WEISS proportionnel à l'aimantation de l'autre système, mais de direction opposée. Tandis que les théories quantiques de KRAMERS, HULTHÉN⁷, etc. qui attribuent la tendance des deux systèmes à s'orienter antiparallèlement l'un à l'autre à un échange (ou superéchange) de signe négatif, se rassurent peu aux données expérimentales, la théorie phénoménologique de NÉEL, élaborée par lui-même,

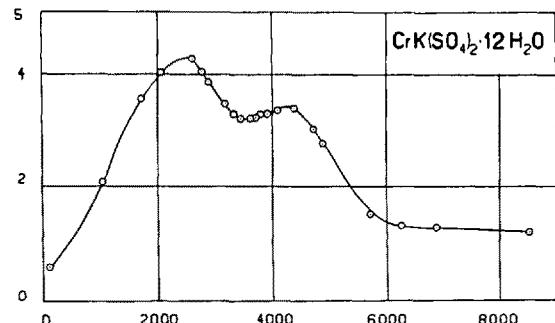


Fig. 15. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans le $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ d'après CUMMEROW, HALLIDAY et MOORE.

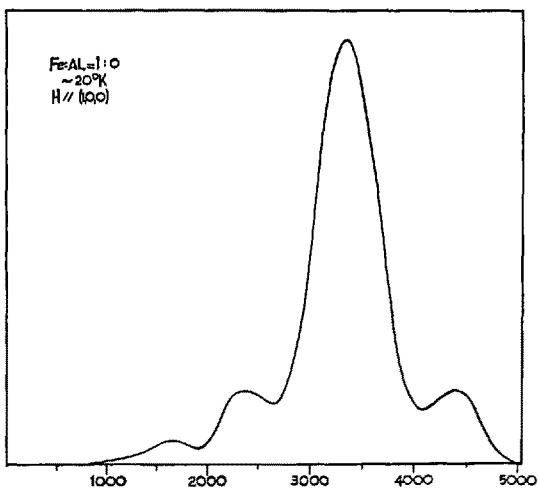


Fig. 16. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans un cristal de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Direction du champ: $(1, 0, 0)$. Température 20°K . Fréquence 9200 MHz.

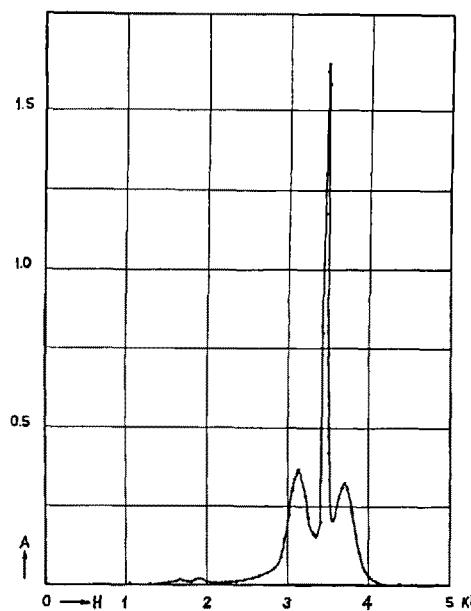


Fig. 17. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans un cristal d'alun de fer dilué par l'aluminium (1:80). Direction de champ: $(1, 0, 0)$. Température 20°K . Fréquence 9200 MHz.

¹ H. R. WOLTJER, Commun. N° 173b, Proc. Kon. Akad., Amsterdam 28, 536 (1925). — H. R. WOLTJER et H. KAMERLINGH ONNES, Commun. N° 173c; Proc. Kon. Akad., Amsterdam 28, 544 (1925). — H. R. WOLTJER et E. C. WIERSMA, Commun. N° 201a; Proc. Kon. Akad., Amsterdam 32, 735 (1929).

² JEAN BEQUEREL et J. VAN DEN HANDEL, Commun. N° 255b; J. Phys. Radium (7) 10, 10 (1939).

³ O. N. TRAPEZNICKOWA et L. W. SCHUBNIKOW, Phys. Z. Sov. Union, Charkow 7, 66 et 255 (1935). — O. TRAPEZNICKOWA, L. SCHUBNIKOW et G. MILJUTIN, Phys. Z. Sov. Union, Charkow 9, 231 (1936).

⁴ W. J. DE HAAS et C. J. GORTER, Commun. N° 215a; Proc. Kon. Akad. Amsterdam 34, 317 (1931). — W. J. DE HAAS et B. H. SCHULTZ, Commun. N° 255a; J. Phys. Radium (7) 10, 7 (1939). — W. J. DE HAAS, B. H. SCHULTZ et J. KOOLHAAS, Commun. N° 259a; Physica, 's-Grav. 7, 57 (1940).

⁵ H. BIZETTE, Thèse, Paris 1946. — H. BIZETTE, C. F. SQUIRE et B. TSAV, C. r. Acad. Sci. Paris 207, 449 (1938). — C. F. SQUIRE, Phys. Rev. (2) 56, 922 (1939). — C. STARR, F. BITTER et A. R. KAUFMANN, Phys. Rev. (2) 58, 977 (1940).

⁶ L. NÉEL, Ann. Physique (10) 18, 5 (1932); (11) 5, 232 (1936); (12) 3, 137 (1948); C. r. Acad. Sci., Paris 203, 304 (1936).

⁷ H. A. KRAMERS, Physica, 's-Grav. 1, 182 (1933-1934); Physica, Amsterdam 18, 101 (1952). — L. HULTHÉN, Proc. Kon. Akad., Amsterdam 39, 190 (1936); Arkiv Mat. Astron. Fysik, [A] 26, N° 11 (1938). — P. W. KASTELEIJN, Physica, Amsterdam 18, 104 (1952).

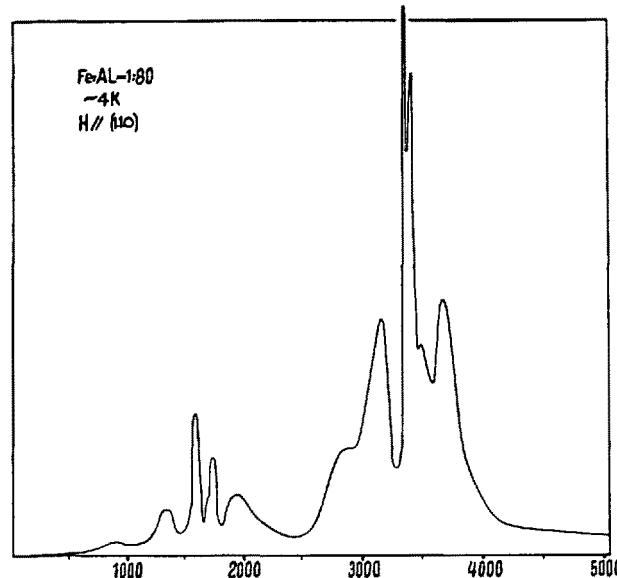


Fig. 18. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans un cristal d'alun de fer dilué par l'aluminium (1:80). Direction du champ: (1, 1, 0). Température 4°K. Fréquence 9200 MHz.

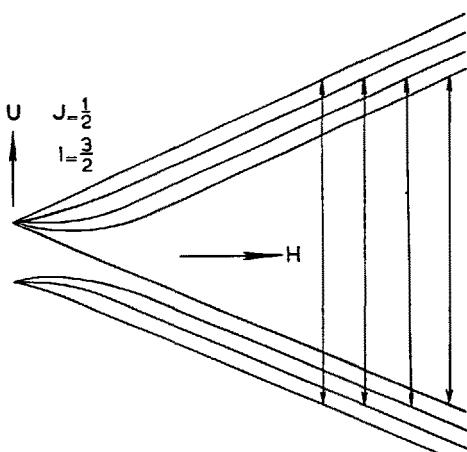


Fig. 19. Décomposition d'un niveau atomique avec $J = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$ en fonction d'un champ magnétique. Structure hyperfine de la bande de résonance paramagnétique.

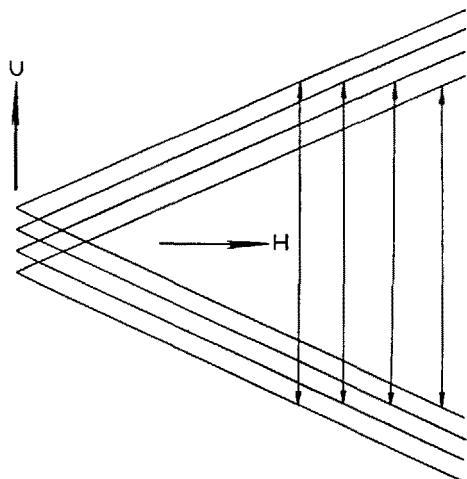


Fig. 20. La même décomposition que dans la figure 19 modifiée par un champ électrique interne.

par VAN VLECK et d'autres¹ s'accorde bien avec les différents résultats expérimentaux.

Tout récemment on a obtenu à Leiden un grand nombre de résultats² sur des cristaux uniques de $\text{Cl}_2\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O}$, dont la température de NÉEL est de 4,3° K. (En dessus de cette température ce cristal rhombique est paramagnétique.) Dans la région de l'hélium liquide la susceptibilité dans les directions b et c du cristal est complètement indépendante de la température, tandis que la susceptibilité dans la direction a s'annule rapidement quand la température s'abaisse³. Ceci est vrai pour un champ appliqué faible; si ce champ est augmenté, l'aimantation dans la direction a s'accroît plus vite que ne le laisse prévoir une proportionnalité au champ appliqué. La pente de la courbe devient raide dans un champ de l'ordre de 6500 œrstds, de manière telle que dans un champ supérieur à 8000 œrstds l'anisotropie redevient du même ordre que dans l'état paramagnétique. A des températures inférieures à 2°K le moment magnétique dans la direction a est négligeable dans un champ faible; elle prend subitement une valeur normale quand le champ atteint la valeur-seuil de 6500 œrstds.

Si l'on fait tourner le champ extérieur dans le plan ab , le seuil devient graduellement moins prononcé, mais il ne change pas de position. Si par contre le champ est tourné dans le plan ac , le champ-seuil augmente, la pente devenant un peu moins raide. Quand l'angle entre le champ et la direction a est plus grand que 55° le seuil disparaît complètement.

Il n'est pas difficile d'expliquer tous ces résultats par la théorie phénoménologique, au moins en principe. NÉEL a en effet déjà prévu le champ-seuil dans le plan ab tandis que VAN VLECK a calculé comment l'anisotropie dans un champ faible dépend de la température. Avec la coopération de J. HAANTJES, professeur de géométrie à Leiden, nous avons précisé le calcul pour le zéro absolu en l'étendant au cas d'une symétrie rhombique⁴.

Il faut supposer l'existence d'une anisotropie du champ de WEISS, de manière à ce que la direction privilégiée soit la direction a tandis que la direction c serait la moins privilégiée. Dans un champ faible, l'aimantation des deux systèmes reste voisine des directions a et $-a$, ce qui explique l'anisotropie marquée. Si le champ appliqué devient très grand, les aimantations s'orientent à peu près perpendiculairement au champ, parce qu'alors la diminution d'énergie magnétique est maximum. Si le champ est appliqué dans une direction quelconque, l'angle aigu entre le

¹ J. H. VAN VLECK, J. chem. Phys. 9, 85 (1941). — F. BITTER, Phys. Rev. (2) 64, 79 (1938). — P. W. ANDERSON, Phys. Rev. (2) 77, 705 (1950). — T. NAGAMIYA, Progr. theor. Phys. 6, 342 (1951).

² N. J. POULIS, J. VAN DEN HANDEL, J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Phys. Rev. (2) 82, 552 (1951).

³ J. VAN DEN HANDEL, Proc. int. Conf. low. Temp. Phys., Oxford 1951, p. 161. — J. VAN DEN HANDEL, H. M. GIJSMAN et N. J. POULIS Commun. N° 290c; Physica, Amsterdam 18, 862 (1952).

⁴ C. J. GORTER et J. HAANTJES, Commun. Suppl. N° 104b; Physica, Amsterdam 18, 285 (1952).

champ et l'une des aimantations croît jusqu'à 90° , mais si le champ est orienté dans le plan ac on a la possibilité d'un passage discontinu à la direction b ($-b$).

C'est POULIS¹ qui a découvert l'antiferromagnétisme du cristal, en remarquant que les décompositions de la

raie de résonance magnétique des protons sont toujours symétriques dans la région de l'hélium liquide, contrairement à ce qu'on trouve dans un cristal paramagnétique. La position d'une composante spectrale

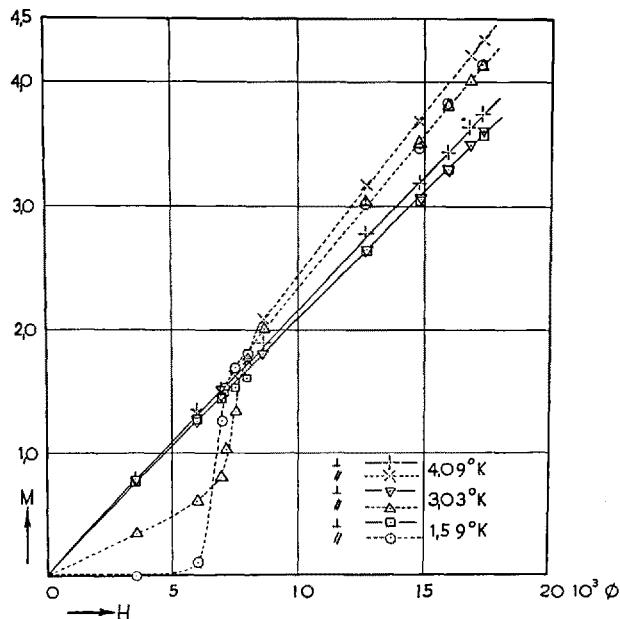


Fig. 21. L'aimantation M en fonction d'un champ H dans la direction a (\parallel) et b (\perp) pour le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour plusieurs températures très basses. Si le champ est dans la direction b (\perp) l'aimantation ne dépend que très peu de la température. Aux températures les plus basses on trouve un champ-seuil dans la direction a (\parallel).

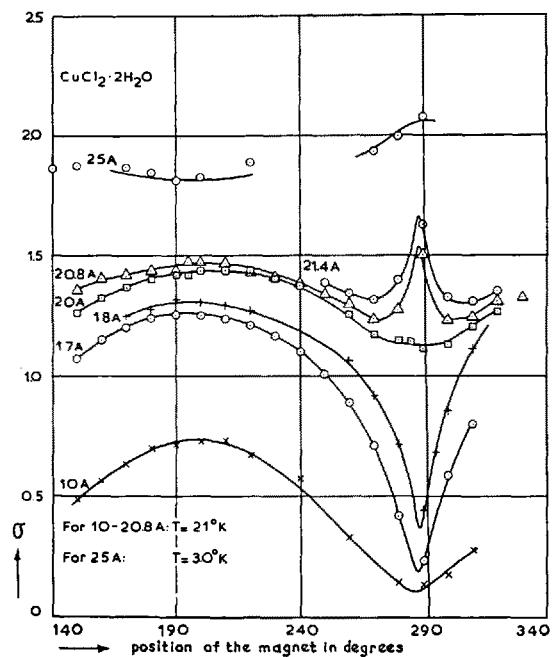


Fig. 22. L'aimantation en fonction de l'orientation (donnée en degrés) du champ dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour quelques valeurs du courant dans l'électro-aimant. Un courant de 21 A correspond à peu près à la valeur du champ-seuil (6500 œrstds). Température 2.1°K .

¹ N. J. POULIS, Proc. int. Conf. low Temp. Phys., Oxford 1951, p. 162. — N. J. POULIS et G. E. G. HARDEMAN, Commun. N° 287 a; Physica, s'Grav. 18, 201 (1952).

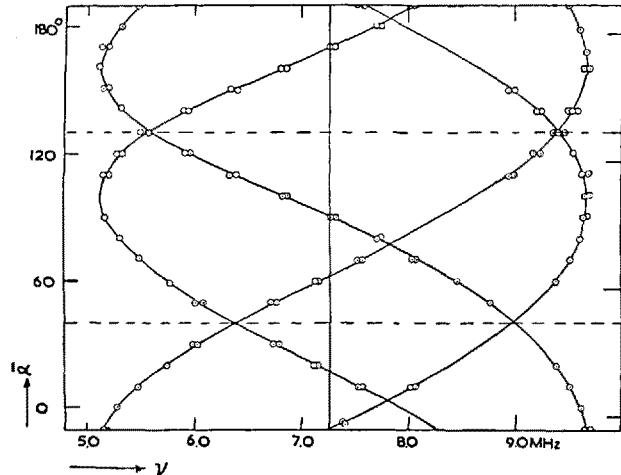


Fig. 23. Fréquences ν des composantes de la raie de résonance magnétique des protons quand on fait varier l'orientation d'un champ magnétique de 1700 œrstds dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Température 3.5°K .

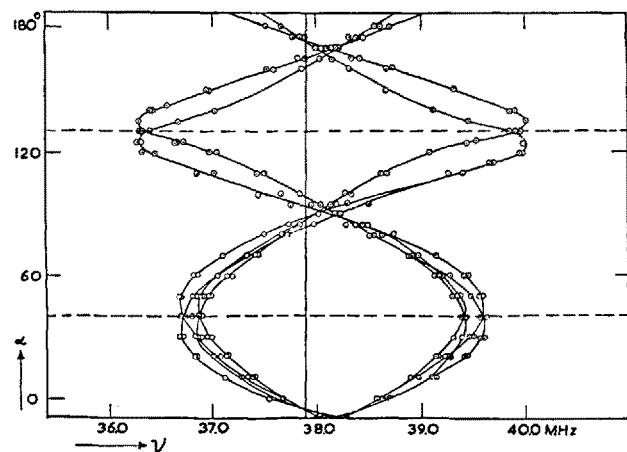


Fig. 24. Fréquences ν des composantes de la raie de résonance magnétique des protons quand on fait varier l'orientation d'un champ de 8800 œrstds dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Température 3.5°K .

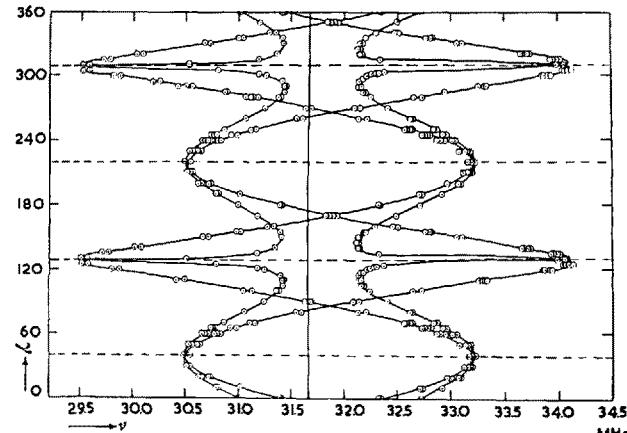


Fig. 25. Le même diagramme que les figures 23 et 24 pour un champ de l'ordre du champ-seuil (7400 œrstds).

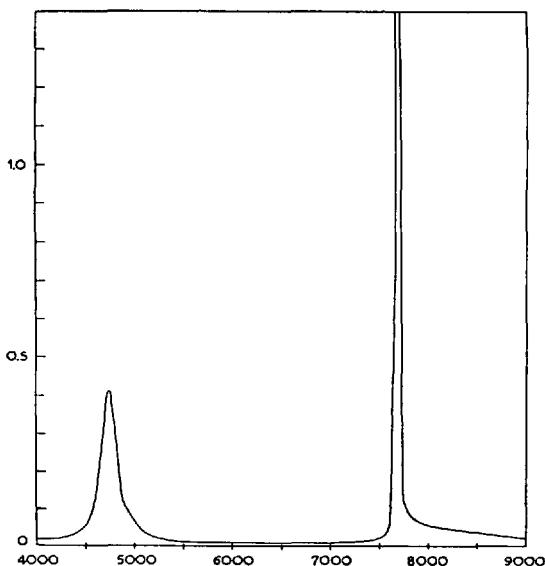


Fig. 26. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ qui ne fait qu'un angle de 1° avec la direction a du cristal de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Fréquence 9200 MHz . Température $3,27^\circ\text{K}$.

dépend du champ moyen local dû aux moments magnétiques des ions de cuivre à l'endroit de l'un des protons. La symétrie mentionnée prouve directement l'existence des deux systèmes d'ions; à chaque proton qui se trouve sous l'influence prépondérante de l'un des systèmes correspond toujours un second proton qui est sous l'influence opposée de l'autre système. D'autre part la finesse des composantes montre que les systèmes n'échangent leur place que très lentement. Si l'on fait tourner la direction du champ par rapport au cristal, la composante des champs locaux dans la direction du champ appliqué se répète après 360° , l'orientation des moments de cuivre restant fixée dans les directions

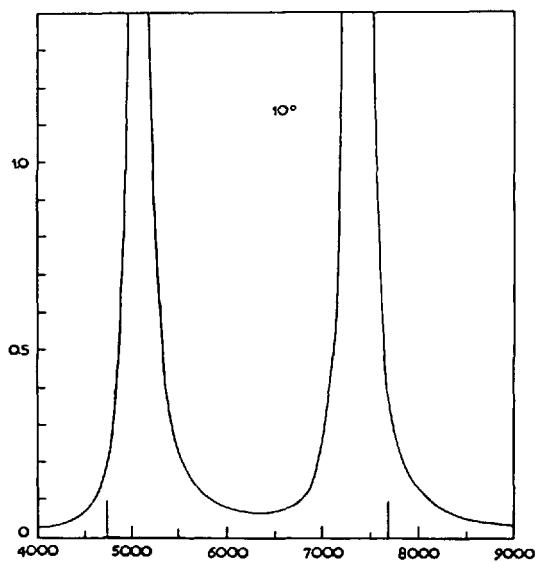


Fig. 27. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formant un angle de 10° avec la direction a . Les deux raies de la figure 26 se rapprochent. Fréquence 9200 MHz . Température $3,27^\circ\text{K}$.

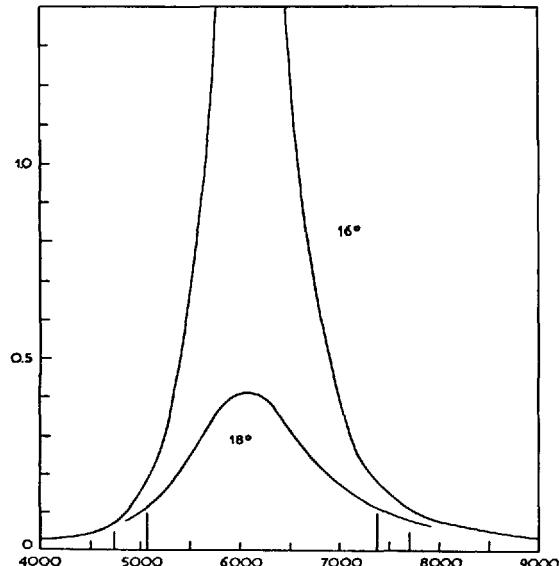


Fig. 28. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formant un angle de 16° et de 18° avec la direction a . Les deux raies se confondent et l'intensité diminue rapidement. Fréquence 9200 MHz . Température $3,27^\circ\text{K}$.

a et $-a$. Mais si les moments tournent en restant perpendiculaires à un champ élevé, la période est de 180° .

Dans la région du champ-seuil on trouve des courbes très compliquées. On peut étudier la saturation magnétique des systèmes en fonction de la température et calculer la place exacte des protons dans le cristal.

Tout récemment on n'avait pas encore observé une résonance antiferromagnétique dans le domaine des micro-ondes. La résonance paramagnétique disparaît à la température de NÉEL, même dans le cristal

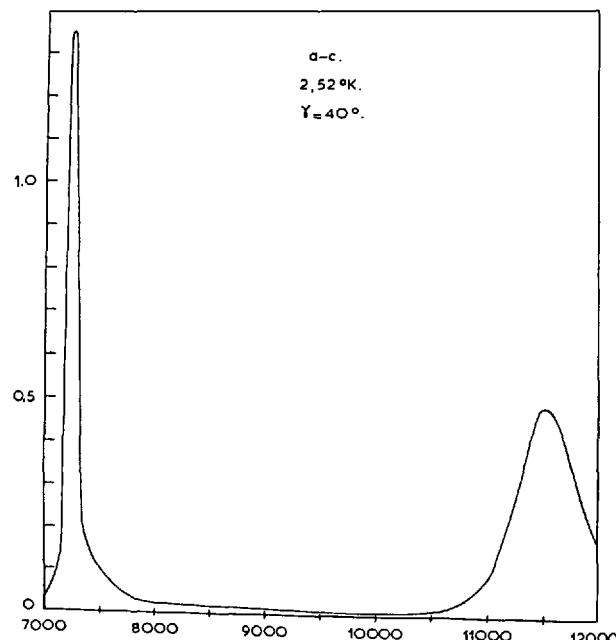


Fig. 29. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ dans le plan ac du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formant un angle de 40° avec la direction a . Les deux raies de la figure 26 se déplacent vers les champs plus intenses. Fréquence 9200 MHz . Température $2,52^\circ\text{K}$.

unique MnF_2^1 . Mais dans le $Cl_2Cu + 2 H_2O$ UBBINK² a découvert des résonances marquées et assez compliquées avec des longueurs d'onde de 3 cm et de 7 cm.

Les valeurs du champ qui provoque les résonances à ces fréquences varient beaucoup avec l'orientation du champ. Ces valeurs ne sont d'ailleurs pas très éloignées de celles du champ-seuil, ce qui peut expliquer pourquoi on n'a pas trouvé de résonance dans d'autres substances pour lesquels le champ-seuil est sans doute très haut. Les résonances sont très marquées quand le champ a la direction α ; on trouve alors deux raies voisines de

dispersion opposée. L'explication de ces résonances est en train d'être esquissée.

Summary

In the introduction (1) the differences between radio-wave spectroscopy and the usual optical spectroscopy are discussed, and afterwards the early history and development of the different branches of radio-wave spectroscopy are recalled. In the following sections three branches of radio-wave spectroscopy, on which research is proceeding in the Kamerlingh Onnes Laboratory at Leiden, are considered in some detail. In (2) a review is presented of experiments on nuclear magnetic resonance (nuclear induction) in solids and liquids. In (3) an introduction is given to the interrelated topics of paramagnetic relaxation and paramagnetic resonance, while (4) contains a provisional account of radio-wave spectroscopical work on antiferromagnetic crystals of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

¹ E. P. TROUNSON, D. F. BLEIL et L. R. MAXWELL, Phys. Rev. (2) 79, 226 (1950).
² J. UBBINK, Proc. int. Conf. low Temp. Phys., Oxford 1951, p. 163; Phys. Rev. (2) 86, 564 (1952). — J. UBBINK, J. A. POULIS, H. J. GERRITSEN et C. J. GORTER, Commun. N° 288d; Physica, Amsterdam 18, 361 (1952).

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Über orientierte Aufwachsungen von Kristallen auf Talk und Kadmiumjodid

Während die orientierte Aufwachung von Alkali-halogeniden auf der Spaltfläche von Glimmer schon von FRANKENHEIM¹ gefunden wurde, gelang es ROYER² bei seinen grundlegenden Untersuchungen (1928) nicht, orientierte Aufwachsungen auf den geometrisch den Glimmerspaltflächen sehr analogen Spaltflächen des Talks zu erzielen. Das Problem des unterschiedlichen Verhaltens von Glimmer einerseits und Talk andererseits im Aufwachungsversuch wurde 1933 von ROYER³ nochmals aufgegriffen; dabei wurden Pyrophyllit und Kaolin, deren Spaltflächen ebenfalls denen des Glimmers geometrisch sehr analog sind, in die Untersuchung mit einbezogen. Auf den Spaltflächen der letztgenannten Schichtgitter war ebenso wie auf derjenigen des Talks keine Orientierung zu erzielen. Nach ROYER ist der Grund für dieses Ergebnis darin zu suchen, dass die Schichten dieser Schichtgitter elektrisch neutral sind.

Die erste orientierte Abscheidung von Kristallen auf der Spaltfläche (001) von Talk, und zwar von Kristallen der Bernsteinsäure, wurden von WILLEMS⁴ gelegentlich einer allgemeinen Untersuchung über orientierte Verwachsungen von Kristallen organischer Verbindungen

erwähnt. Dabei wurde auf die Sonderstellung dieser Verwachsung im Hinblick auf die nur mit schwachen van-der-Waalschen Kräften nach aussen wirkende Spaltfläche des typischen Schichtgitters des Talks hingewiesen. Diese Orientierung von Bernsteinsäure auf Talk, die leicht durch Aufbringen einer gesättigten Lösung von Bernsteinsäure in siedendem Amylather auf die Spaltfläche des Talks zu erhalten ist, blieb völlig vereinzelt, trotz der ausserordentlich grossen Zahl der inzwischen gefundenen orientierten Aufwachsungen auf Trägergittern der verschiedensten Art.

Im Zuge der obenerwähnten allgemeinen Untersuchungen über orientierte Verwachsungen von Kristallen organischer Verbindungen¹ wurde das Orientierungsvermögen von Spaltflächen von typischen Schichtgittern der erwähnten Art nunmehr näher geprüft. Dabei liessen sich auf der Spaltfläche von Talk ohne weiteres orientierte Aufwachsungen von Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol und besonders gut von Anthrachinon (Abb. 1) durch Aufdampfen nach dem Verfahren von BRANDSTÄTTER² bei einer Heiztischtemperatur von etwa 165–180° erhalten. Die drei Stoffe scheiden sich auf (001)-Talk in Form von Nadeln ab, und zwar in den aus Abbildung 1 ersichtlichen 3 Stellungen, entsprechend der Symmetrie der Unterlage. Eine der Nadelrichtungen liegt in der optischen Achsenebene, das heisst also // b - Talk. Damit entsprechen diese 3 Aufwachsungen

¹ L. M. FRANKENHEIM, Pogg. Ann. 37, 516 (1836).

² M. L. ROYER, Bull. Soc. fr. Min. 51, 74 (1928).

³ L. ROYER, C. r. Acad. Sci. 196, 552 (1933).

⁴ J. WILLEMS, Naturwissenschaften 31, 232 (1943).

¹ J. WILLEMS, vgl. Z. Elektrochem. 56, 345 (1952).

² M. BRANDSTÄTTER, Microchimica 33, 184 (1947).