

Techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la relaxation paramagnétique et de la résonance paramagnétique électronique

Jean Combrisson, Jean Uebersfeld

► To cite this version:

Jean Combrisson, Jean Uebersfeld. Techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la relaxation paramagnétique et de la résonance paramagnétique électronique. Journal de Physique et le Radium, 1953, 14 (12), pp.724-729. 10.1051/jphysrad:019530014012072400 . jpa-00234832

HAL Id: jpa-00234832 https://hal.science/jpa-00234832

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.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES POUR L'ÉTUDE DE LA RELAXATION PARAMAGNÉTIQUE ET DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

Par JEAN COMBRISSON et JEAN UEBERSFELD,

École Supérieure de Physique et Chimie.

Sommaire. — Après un bref rappel et une définition des grandeurs magnétiques considérées dans les études sur la relaxation paramagnétique et sur la résonance paramagnétique électronique, un certain nombre de techniques expérimentales sont décrites. Ce sont soit des techniques radioélectriques (relaxation), soit des techniques pour hyperfréquences (résonance).

1. Rappels théoriques.

1.1. Susceptibilité paramagnétique. — On définit la susceptibilité paramagnétique « statique » χ_0 d'un corps par le rapport $\frac{\Delta M_0}{\Delta H_0}$ du changement de moment magnétique du corps à la variation du champ magnétique auquel il est soumis. Pour une substance non isotrope, il faut considérer χ_0 comme un tenseur du second ordre; on peut porter son attention sur la valeur de χ_0 dans la direction des variations de champ ΔH , mais alors cette valeur est une fonction des orientations respectives de ΔH , de H_0 (champ magnétique moyen auquel est soumise la substance) et des axes cristallins. Pour une substance isotrope (ou en poudre), il faut considérer les deux cas où H_0 et ΔH sont perpendiculaires et où H_0 et ΔH sont parallèles et donc définir deux susceptibilités :

$$\chi_{0\perp} = \frac{\Delta M_{\perp}}{\Delta H_{\perp}}, \qquad \chi_{0\parallel} = \frac{\Delta M_{\parallel}}{\Delta H_{\parallel}},$$

 $\chi_{0\perp} = \chi_{0\parallel}$ si M est une fonction linéaire de H. En régime dynamique, c'est-à-dire si H varie sinusoïdalement autour d'une valeur H_0 :

$$H = H_0 + \Delta H \cos \omega t,$$

le moment magnétique varie également sinusoïdalement autour de M_0 , mais non en phase avec le champ :

$$M = M_0 + \Delta M' \cos \omega t + \Delta M'' \sin \omega t.$$

Par analogie avec $\chi_0 = \frac{\Delta M_0}{\Delta H_0}$ on définit :

$$\chi' = \frac{\Delta M'}{\Delta H}, \qquad \chi'' = \frac{\Delta M''}{\Delta H}.$$

En toute rigueur, ΔH , $\Delta M'$, $\Delta M''$ étant des vecteurs χ' et χ'' sont des tenseurs du second ordre qui, de plus, dépendent de l'orientation et de l'amplitude de H.

On peut, pour les substances isotropes (ou en poudre) décomposer les variations ΔH en variations parallèles et en variations perpendiculaires à H_0 et introduire : $\chi'_{||}, \chi'_{||}, \chi' \perp, \chi'' \perp$. En adoptant la notation par variables complexes, on est conduit à définir une susceptibilité complexe :

$$\chi = \chi' - j \chi''.$$

 χ' et χ'' sont, de plus, fonction de la fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ et de l'amplitude H_0 du champ magnétique.

 χ' est la dispersion paramagnétique, χ'' est l'absorption paramagnétique, on considère parfois le produit $\nu\chi''$: coefficient d'absorption.

A très basse fréquence, χ est équivalent à χ_0 et χ'' est nul. χ' et χ'' ne sont pas indépendants, ils sont liés par les relations :

$$\chi'(\nu_1) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu \chi''(\nu)}{\nu^2 - \nu_1^2} d\nu + C_1$$
$$\chi''(\nu_1) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu_1 \chi'(\nu)}{\nu^2 - \nu_1^2} d\nu.$$

Les travaux sur les phénomènes de relaxation paramagnétique (et de résonance paramagnétique électronique) ont eu pour but de mesurer χ', χ'' (ou plus exactement $\chi'_{||}, \chi''_{||}$ ou $\chi'_{\perp}, \chi''_{\perp}$) en fonction de H_0 , de la fréquence v, de la température de l'échantillon. D'une façon générale, il y a grand intérêt à expérimenter à la température la plus basse possible car la suceptibilité augmente et les pertes diélectriques ou par effet Joule diminuent.

1.2. Le phénomène de relaxation [1]. — Il est analogue à celui qui existe pour les substances diélectriques et provient du fait que les moments magnétiques élémentaires des particules ne se réorientent pas immédiatement, par suite des interactions spin-réseau et spin-spin, spécialement quand la température est basse. L'étude du phénomène consiste à mesurer χ' et χ'' pour des variations ΔH à une période du même ordre que le temps de relaxation, en présence ou non de champ magnétique continu et à diverses températures.

1.3. Le phénomène de résonance paramagnétique. — C'est par rapport au phénomène de relaxation ci-dessus l'analogue de ce que l'absorption moléculaire des ondes H. F. est par rapport à la relaxation diélectrique. Il n'apparaît que lorsque l'on étudie les variations de χ' et χ'' pour des champs H_0 grands, perpendiculaires à la direction de ΔH [2].

La fréquence de résonance v est donnée par la relation :

$$h\mathbf{v}=g\,\beta H_0,$$

où β est le magnéton de Bohr, g le facteur de Landé, h la constante de Planck.

Si g = 2: ν (en MHz) # 3 H_0 (en Oersteds), $\nu = 9 000$ MHz pour $H_0 = 3 000$ Oe, $\nu = 9$ MHz pour $H_0 = 3$ Oe.

I es raies de résonance présentent une structure fine et une structure hyperfine [2] qu'il est intéressant de mettre en évidence et d'étudier au point de vue spectroscopique.

1.4. Principe des expériences. — On étudie les propriétés magnétiques (χ' , χ') d'une substance paramagnétique en la plaçant dans une région de champ magnétique alternatif H. F. ou U. H. F., c'est-à-dire dans l'inductance d'un circuit résonnant ou dans une cavité résonnante en un ventre de champ magnétique (donc en un nœud de champ électrique). On peut alors au besoin placer cette inductance ou cette cavité dans l'entrefer d'un électro-aimant et dans un système cryostatique.

Étudions comment se comporte l'impédance d'une bobine quand elle possède un noyau paramagnétique (les résultats seraient identiques pour une cavité). L'inductance propre $j\omega L_0$ devient :

$$j\omega L_0(\mathbf{I} + 4\pi\alpha\chi) = 4\pi\omega L_0\alpha\chi'' + j\omega L_0(\mathbf{I} + 4\pi\alpha\chi'),$$

 α étant un facteur « de remplissage » dépendant de la quantité de matière et de sa position.

La valeur de l'inductance étant augmentée, la fréquence de résonance du circuit est diminuée, un amortissement supplémentaire est apporté.

$$\Delta L = 4\pi\alpha L_0 \chi', \qquad \Delta R = 4\pi\alpha\omega L_0 \chi'';$$
$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = 2\pi\alpha\chi', \qquad \frac{1}{O'} = \frac{1}{O} + 4\pi\alpha\chi'';$$

en appelant Q et Q' les coefficients de surtension du circuit avec et sans substance.

On peut atteindre χ' et χ'' par la mesure du changement de fréquence d'un circuit résonnant ou celle du changement de son facteur de surtension. Il est souvent difficile de séparer complètement les deux phénomènes, le désaccord d'un circuit se traduisant par un amortissement apparent, un amortissement par un changement dans la fréquence de résonance. On peut mesurer l'atténuation globale : désaccord et variation de Q :

$$\eta = \frac{Z(\nu) - Z(\nu_0)}{Z(\nu_0)} = \frac{\Delta R + j\omega\,\Delta L}{R}, \\ \eta = 4\,\pi\alpha\,Q\chi'' + 4\,\pi j\alpha\,Q\chi', \\ |\,\eta\,|^2 = 4\,\pi^2\,\alpha^2\,Q^2(\chi'^2 + \chi''^2).$$

Un accroissement de χ' et χ'' ; se traduit par un accroissement de puissance absorbée proportionnel à $\chi'^2 + \chi''^2$. $|\eta|$ est d'autant plus grand que α et Q sont plus grands.

Si l'on utilise un bobinage, il est bon de placer l'échantillon à son centre et de supprimer l'action des variations de champ électrique par un blindage. Si l'on utilise une cavité résonnante, on place l'échantillon en un nœud de champ électrique où les pertes sont réduites.

2. Appareillages électroniques.

Les premières expériences de Gorter et de ses collaborateurs à partir de 1935 ont cherché à étudier le phénomène de relaxation paramagnétique, en fonction de la fréquence, de la température, de la présence d'un champ magnétique continu parallèle ou normal au champ H. F. Dans le cas où le champ continu était normal au champ H. F., les expérimentateurs n'ont pas trouvé les courbes de résonance, comme on pourrait s'y attendre, et ceci simplement parce qu'aux fréquences qu'ils utilisaient, il aurait fallu des champs très faibles, inférieurs aux champs résiduels des électroaimants.

Diverses méthodes ont été utilisées, elles ont été décrites dans l'ouvrage de C. J. Gorter [1], nous en donnerons simplement le principe.

2.1. Méthodes calorimétriques. – Dijkstra [1]. [3] a mesuré la chaleur dissipée dans un échantillon de matière placé au centre d'un bobinage faisant partie d'un circuit oscillant. Cette chaleur est proportionnelle à $\sqrt{\pi} (\Delta H)^2$ (où ΔH : champ magnétique oscillant valait de 20 à 2 Oe pour v valant de 100 kHz à 10 MHz). La substance peut être placée dans un vase Dewar et les variations de température sont mesurées au thermomètre à gaz. Il faut évidemment éviter la présence de toute trace métallique à l'intérieur du vase et protéger la substance contre le champ électrique H. F. en blindant extérieurement le Dewar. On fait une première mesure avec une substance diamagnétique de composition voisine de celle de la substance paramagnétique étudiée, ceci pour corriger les effets des élévations de température parasites. Le Dewar peut être placé dans le champ d'un électroaimant ou de bobines de Helmholtz.

2.2. Mesure de l'amortissement d'un circuit oscillant. — Zavoisky [4], [5], désirant vérifier la théorie de Frenkel, a utilisé la méthode suivante : l'échantillon paramagnétique est placé dans l'inductance du circuit oscillant d'un oscillateur dont la polarisation se fait grâce au courant de grille. Les variations de ce courant étant proportionnelles si elles sont faibles — aux variations d'amortissement du circuit oscillant, il suffit de les mesurer pour atteindre χ ". La mesure se fait par une méthode de zéro (montage potentiométrique) et en plaçant l'inductance dans un champ magnétique continu normal à son axe. Zavoisky a utilisé des longueurs d'onde de 5 m à 35 cm, il a pu mettre en évidence le phénomène de résonance.

2.3. Méthode par battement. — Une variation de χ' entraînant une variation d'inductance, un circuit oscillant comprenant cette inductance verra sa fréquence changer. On mesure cette variation de fréquence à l'aide d'un fréquencemètre hétérodyne [6] (fig. 1).

Il faut prendre soin que les variations de charge de l'oscillateur n'entraînent pas des variations de fréquence; il est bon d'opérer une première mesure avec un sel diamagnétique de structures cristalline et chimique voisines de celles du sel paramagnétique étudié.



Fig. 1. — Méthode par battement.

2.4. Méthodes de pont. — Par les méthodes de pont, on peut mesurer séparément les variations de χ' et celles de χ'' . Les premières mesures de Haas, du Pré, Casimir, Clark, Bijl [1], [7] à Leyde ont consisté à utiliser un pont à mutuelle inductance excité par un générateur B. F., l'appareil détecteur étant un galavanomètre à résonance. L'échantillon, à la température de l'hélium liquide, est placé au centre de deux bobinages concentriques, on peut compenser et mesurer la variation de mutuelle et la variation d'absorption.

On peut également utiliser un pont en Té ou en double Té en haute fréquence.

Toutes ces méthodes électroniques mises au point pour l'étude de la relaxation paramagnétique ont le grave défaut de ne pas permettre une étude facile de la courbe de résonance paramagnétique des échantillons, car elles obligent à opérer à des champs magnétiques trop faibles pour permettre l'utilisation d'électroaimants.

Signalons cependant que la résonance paramagnétique des métaux alcalins a été étudiée à des fréquences de l'ordre de 9 MHz, le champ magnétique, de l'ordre de 3 Oe est alors produit par des bobines orientables avec précision par rapport au champ terrestre [8].

Ces diverses méthodes sont voisines de certaines techniques d'étude des phénomènes de résonance nucléaire.

3. Appareillages pour hyperfréquences.

Après la guerre de 1939-1945, le procédé de choix pour l'étude spectroscopique de la résonance paramagnétique électronique a été celui de l'absorption des ondes d'hyperfréquences par les corps paramagnétiques placés dans un champ continu. On a étudié des poudres, des monocristaux, des dilutions magnétiques, des solutions aqueuses, à la température ordinaire et à des températures plus basses atteignant celle de l'hélium liquide. Les travaux se sont développés avec une grande rapidité à partir de 1947 au Clarendon Laboratory, à Oxford (Bleaney et ses collaborateurs), au King's College, à Newcastle (Schneider) et dans de nombreuses Universités américaines. Depuis 1950, les Japonais ont publié de nombreux travaux sur cette question. En U.R.S.S. où le phénomène de résonance a été mis en évidence, les travaux se développent plus lentement.

Les longueurs d'onde utilisées le plus souvent

sont 10, 3, 1,25 et 0,85 cm. La plupart des résultats ont été obtenus pour 3 cm, le champ continu nécessaire étant alors de 3 000 Oe environ. Le phénomène de résonance paramagnétique du proton et les résultats du National Bureau of Standards sur le rapport gyromagnétique du proton permettent une mesure commode et très précise (à 10⁻⁴ près) de ce champ. On peut aussi utiliser le diphényltrinitrophénylhydrazyle [9]. Enfin certains auteurs comparent le champ de l'électroaimant à celui d'un aimant permanent en comparant les forces électromotrices aux bornes de deux bobines qui tournent à la même vitesse, l'une dans le champ magnétique de l'électroaimant, l'autre dans celui de l'aimant permanent [9].

3.1. Montage type. — On peut transposer les montages radioélectriques décrits précédemment en montages pour hyperfréquences, les montages utilisés sont plus précisément la transposition du montage de Pound pour l'étude de la résonance nuclérire. Au lieu de la variation d'inductance d'un circuit résonnant, on étudie les variations des propriétés (au point de vue magnétique) d'une cavité résonnante lorsqu'on passe par la condition de résonance. Le schéma de base des montages utilisés est celui de la figure 2 [10].

Les ondes produites par l'oscillateur U.H.F. excitent les vibrations d'une cavité résonnante suivant le mode choisi. Un atténuateur découple l'oscillateur du circuit d'utilisation, un ondemètre permet de mesurer la fréquence. L'échantillon est placé dans la cavité en un ventre de champ magnétique. Un cristal placé dans le guide de sortie détecte la puissance U.H.F. transmise, un galvanomètre la mesure.

Ce montage de base nécessite certaines précautions et a subi des perfectionnements.



Fig. 2. Montage type.

3.2. Montages perfectionnés. – 3.2.1. Production des oscillations. – L'oscillateur utilisé est un klystron reflex, les puissances mises en jeu sont 100 mW au maximum. Exceptionnellement, on utilise un magnétron pour étudier les effets de saturation. Le klystron permet éventuellement une modulation en fréquence, ou par tout ou rien, des ondes U. H. F. qui doivent être stables en puissance et en fréquence [20]. Cette stabilité est réalisée par l'emploi d'alimentations stabilisées (il est recommandé de se servir de piles et accumulateurs), par un découplage convenable entre le klystron et le circuit d'utilisation. On fixe souvent la fréquence à l'aide du montage classique de Pound où une cavité sert de discriminateur, il est préférable que la cavité expérimentale elle-même joue ce rôle. Puissance et fréquence sont mesurées et contrôlées à l'aide d'une dérivation par coupleur directionnel, d'un ondemètre, d'un cristal

détecteur et d'un galvanomètre. Cummerow et Halliday donnent la description d'un tel appareillage [11].

3.2.2. Cellule expérimentale. — On utilise soit une cellule d'absorption constituée par une portion de



Fig. 3. — Mode TE₁₁₁ d'une cavité cylindrique : lignes de force du champ magnétique et position de l'échantillon.

guide, soit une cavité résonnante. Le premier procédé est réservé à l'étude des gaz, le guide est alors rempli sur une certaine longueur et l'on étudie la puissance transmise. Pour les solides et liquides, on utilise une cavité, le calcul reliant la puissance transmise par la cavité à la susceptibilité magnétique complexe de la substance qu'elle contient est la même que celui fait en 1.4 pour un circuit résonnant. La cavité est utilisée soit par transmission soit par réflexion, les relations entre puissance transmise ou puissance réfléchie et susceptibilité étant analogues]12].

Les cavités sont soit cylindriques, soit rectangulaires, l'échantillon est toujours placé en un ventre de champ magnétique. Il y a intérêt à utiliser de[•] cavités aussi petites que possibles, ceci augmente le rapport du volume de l'échantillon à celui de la cavité, réduit l'encombrement et permet de mieux réaliser la condition d'homogénéité du champ magnétique continu sur tout l'échantillon. L'utilisation du mode TE_{111} d'une cavité cylindrique donne pour celle-ci un diamètre de 2 à 3 cm.

On utilise principalement le mode TE_{111} d'une cavité cylindrique, mode où les lignes de force du champ magnétique ont l'aspect indiqué figure 3. Ce mode est le plus favorable pour l'étude des monocristaux et des solutions. Le monocristal est fixé



Fig. 4. — Mode TE_{011} 'd'une cavité cylindrique : lignes de force du champ magnétique et position de l'échantillon.

au centre de l'une des faces de la cavité, face que l'on peut éventuellement faire tourner autour de l'axe du cylindre; le champ magnétique continu étant normal à cet axe, on peut ainsi faire varier par rapport à sa direction celle des axes cristallins. La solution est déposée en couche mince entre le fond de la cavité et une lamelle couvre-objet pour microscope, ceci diminue les pertes dues au fort moment dipolaire électrique de l'eau [13]. Ce mode se prête aussi à l'étude de la résonance d'un métal paramagnétique dont un disque mince serait placé sur une face plane de la cavité [9].

Le mode TE₀₁₁ d'une cavité cylindrique résonnant sur une longueur d'onde de 1,25 [14] ou de 3 cm [15], [16] est aussi utilisé, la forme des lignes de champ est indiquée sur la figure 4, l'échantillon peut être placé suivant l'axe de la cavité [15], [16].

On se sert enfin de cavités rectangulaires (mode TE_{011} principalement) pour des longueurs d'onde de 3 cm [17] et pour des longueurs d'onde supérieures dans le but de diminuer les dimensions de l'entrefer nécessaire; le guide est alors remplacé par du câble coaxial [14].

3.2.3. Couplage de la cavité expérimentale au guide. — Il est réalisé de deux façons :

a. La cavité peut être couplée directement au guide par trous, c'est le cas de la plupart des appareillages américains et c'est la méthode commode



Fig. 5. — Cavité couplée par guides coaxiaux à l'oscillateur et au détecteur. Elle est placée dans un Dewar et dans le champ d'un électro-aimant. Un dispositif permet de faire tourner l'échantillon monocristallin.

lorsque l'on étudie la résonance paramagnétique à la température ambiante. A ce type se rattache le mode de couplage utilisé dans le montage de Lacroix et Extermann [17], où la cavité est constituée par une portion de guide comprise entre un trou de couplage et un piston sur lequel est déposée la substance paramagnétique.

b. On peut coupler la cavité au guide à l'aide de feeders qui sont, soit des câbles coaxiaux (pour 10 ou 3 cm), soit des guides de faible section (pour 1 cm). Ces feeders jouent également le rôle d'atténuateurs. Ce dispositif est utilisé pour les expériences à basse température, car on peut alors placer facilement la cavité dans un vase Dewar [10] (fig. 5). On bénéficie donc d'une absorption plus importante à la résonance par suite d'un accroissement de la susceptibilité (loi de Curie), des plus faibles pertes diélectriques, d'un coefficient de surtension de la cavité beaucoup plus important.

3.2.4. Conditions optima pour obtenir une grande sensibilité. — Schneider [13], [18] a indiqué l'amplitude du signal que l'on peut obtenir dans le cas de la cellule d'absorption (guide d'onde) et dans le cas de la cavité. Sa formule montre que dans ce dernier cas le coefficient de surtension de la cavité (avec l'échantillon) doit rester grand — ce qui n'est pas le cas si la cavité est complètement remplie [10] – et que le rapport du volume de l'échantillon à celui de la cavité doit être grand. On obtient une condition optimum quand le coefficient de surtension de la cavité remplie est les deux tiers de celui de la cavité vide.

3.3. Autres types de montages. — Dans le but d'augmenter la sensibilité, on a utilisé des méthodes de zéro (ponts) et des méthodes de détection par hétérodyne.

3.3.1. Utilisation d'un Té magique. — L'oscillateur est placé dans un bras du Té, le cristal détec-



Fig. 6. — Montage utilisant un Té magique.

teur dans le bras conjugué. Les deux bras symétriques contiennent l'un la cavité expérimentale, l'autre une impédance réglable ou une cavité identique identiquement remplie et non placée dans le champ magnétique. En l'absence de résonance, le Té est équilibré, à la résonance il y a un déséquilibre qui peut être mesuré ou enregistré. La figure 6 donne le schéma de l'appareillage utilisé par Whitmer et ses collaborateurs [12]. On peut mesurer à l'aide d'un Té : $\chi'^2 + \chi''^2$ ou séparément χ' ou χ'' ; (au moins en valeurs relatives) [13].

3.3.2. Utilisation d'un « Hybrid ring ». – Elle permet une méthode de zéro comme celle d'un Té.

3.3.3. Détection hétérodyne. — On peut [13] superposer à la méthode de pont l'utilisation d'un oscillateur local qui permet un montage superhétérodyne (fig. 7).



Fig. 7. — Montage du Docteur Schneider : utilisation d'un pont (hybrid ring) d'une détection hétérodyne d'une modulation du champ magnétique.

Les ondes U. H. F. apparaissant dans un bras du pont au moment de la résonance sont mélangées à l'aide d'un cristal avec les ondes U. H. F. provenant d'un autre klystron oscillant à une fréquence calée à f (45 MHz par exemple) de celle de l'oscillateur principal. Un amplificateur H. F. accordé sur f est placé à la sortie du cristal mélangeur. On détecte finalement la moyenne fréquence f amplifiée. Cette méthode accroît notablement la sensibilité, elle permet donc d'étudier les structures hyperfines de la résonance des solutions très diluées et, d'une manière générale, la détection d'un petit nombre de centres paramagnétiques (centres F, par exemple). Les expériences à 1,25 cm ne nécessitent pas un montage aussi sensible, car on peut réaliser des rapports : volume de l'échantillon à volume de la cavité beaucoup plus grands. De plus, à basse température les effets magnétiques étant plus élevés, le montage direct est généralement suffisant.

3.4. Méthodes de détection. - 3.4.1. Mesure de la puissance transmise. – On désire tracer la courbe de résonance : χ' , χ'' ou $\chi'^2 + \chi''^2$ en fonction de H_0 point par point. Pour cela on utilise un cristal détecteur et un galvanomètre, l'ensemble ayant été préalablement étalonné en puissance [10]; on peut aussi moduler le klystron par tout ou rien [11], donc remplacer le galvanomètre par un amplificateur B.F. sélectif. L'ensemble est étalonné à l'aide d'un atténuateur calibré. Nous avons utilisé une méthode analogue [15] : la fréquence du klystron est modulée sinusoïdalement (ce qui est légitime moyennant certaines précautions) et la tension B. F. obtenue aux bornes du cristal détecteur est amplifiée et mesurée. On mesure l'atténuation due au phénomène de résonance en la comparant à celle d'un atténuateur calibré. Weidner et Whitmer [19] modulent la fréquence du klystron en très basse fréquence : 0,5 Ĥz en faisant osciller mécaniquement le piston de la cavité de contrôle de fréquence du montage de Pound; en notant le point d'absorption maximm de la cavité pour un champ magnétique continu fixe, on obtient la valeur du coefficient d'absorption.

[•] 3.4.2. Obtention du spectre des raies d'absorption. — La plupart des expérimentateurs ont été intéressés par l'étude spectroscopique des raies d'absorption (structure hyperfine). Le champ magnétique *H* est alors modulé sinusoïdalement à 50 Hz à l'aide d'un enroulement supplémentaire. Cette modulation est transmise aux plaques de déflexion horizontale d'un oscillographe cathodique. A la condition de résonance, la tension de sortie aux bornes du cristal détecteur est modulée à 50 Hz, on peut l'amplifier, la détecter et l'appliquer aux bornes des plaques de déflexion verticale de l'oscillographe. Le spectre apparaît sur l'écran.

Cette méthode est la seule capable actuellement de mettre en évidence des phénomènes très fins, elle est schématisée à la figure 7. Malheureusement, l'interaction entre les inhomogénéités du champ continu et le champ alternatif introduisent un bruit supplémentaire qui s'ajoute aux fluctuations du klystron et au bruit des amplificateurs. C'est en diminuant ces sources de bruit, en particulier en améliorant l'homogénéité du champ continu en le modulant à plus basse fréquence que l'on peut espérer augmenter la finesse de résolution.

Nous n'avons mentionné qu'un faible nombre

d'articles fondamentaux traitant des techniques expérimentales, celles-ci restant les mêmes dans de nombreuses publications. Nous remercions M. Blanc

(Collège de France) pour les facilités qu'il nous a données pour nos recherches bibliographiques.

Manuscrit reçu le 26 juin 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

Ouvrages à consulter :

- BLENNEY B., STEVENS K. W. H., Paramagnetic resonance. Rep. Progr. Phys., G. B., 1953, p. 108.
- GORDY W., SMITH W. V. et TRAMBARULO R. F. Microwave spectroscopy, J. Wiley and Sons, New-York.
- [1] GORTER C. J. Paramagnetic relaxation. Elsevier Publishing Co.
- [2] UEBERSFELD J. et COMBRISSON J. J Physique Rad., 1953, **14**, 104.
- [3] DIJKSTRA L. J. Thèse, Amsterdam.
- [6] ZAVOISKY. J. Phys. U.S.S.R., 1945, 9 211 et 247.
 [5] ZAVOISKY. J. Phys. U.S.S.R., 1946, 10 170 et 197.
 [6] BROER L. J. F. et SCHERING D. C. Ph sica, 1930,
- 10, 631.
- [7] CASIMIR H. B. G., BIJL D. et DU PRÉ F. K. Physica, 1928, 8, 453.
- [8] HUTCHISON C. A. et PASTOR R. C. Rev. Mod. Physics, 1953, **25**, 285. [9] KIP A. F. — *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 229.
- [10] BAGGULEY D. M. S., BLEANEY B., GRIFFITH T. H. E., PENROSE R. et PLUMPTON B. I. - Proc. Phys. Soc., 1948, 61, 551.
- [11] CUMMEROW R. L., HALLIDAY D. et MOORE G. F. -*Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1233. [12] WHITMER C. A., WEIDNER R. T., HSIANG J. S. et WEISS
- P. R. Phys. Rev., 1948, 74, 1478.
- [13] ENGLAND T. S. et SCHNEIDER E. F. Physica, 1951, 17. 221.
- [14] BAGGULEY D. M. S. et GRIFFITH J. H. E. Proc. Roy. Soc., 1950, A **204**, 188. [15] UEBERSFELD J. — C. R. Acad. Sc., 1953, **236**, 1645.
- [16] TOWNES C. H. et TURKEVITCH J. Phys. Rev., 1950, 77, 148.
- [17] LACROIX R. et EXTERMANN R. Physica, 1951, 17, 427.
- [18] Summarized proceedings of a conference on microwave physics (Oxford, July 1952). Brit. J. Appl. Phys., 1953, **3**, 337.
- [19] WEIDNER R. T. et WHITMER C. A. Rev. Sc. Instr., 1952, 23, 75. [20] HIRSHON J. M., WHITE R. L. et FRAENKEL G. K. —
- Rev. Sc. Instr., 1952, 23, 772.