Une nouvelle méthode de mesure des temps de relaxation très courts en résonance électronique : la méthode goniométrique

Henri Place

► To cite this version:

Henri Place. Une nouvelle méthode de mesure des temps de relaxation très courts en résonance électronique : la méthode goniométrique. *Revue de Physique Appliquée*, 1968, 3 (2), pp.203-208. 10.1051/rphysap:0196800302020300 . jpa-00242846

HAL Id: jpa-00242846

<https://hal.science/jpa-00242846>

Submitted on 1 Jan 1968

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.

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DES TEMPS DE RELAXATION TRÈS COURTS EN RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE : LA MÉTHODE GONIOMÉTRIQUE ⁽¹⁾

Par HENRI PLACE,

Institut d'Électronique Fondamentale, Laboratoire associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Orsay.

(Reçu le 20 février 1968.)

Résumé. — Dans cette méthode, le champ d'hyperfréquence est modulé en amplitude. Les variations résultantes de l'aimantation longitudinale à la fréquence de modulation sont représentées par un vecteur de Fresnel, dont l'extrémité décrit une courbe dans le plan complexe lorsque l'on fait varier le champ directeur en passant par la valeur de résonance. On montre que les valeurs de T_1 et de T_2^* sont déduites de mesures angulaires simples faites sur cette courbe. La mise en œuvre expérimentale de cette méthode est décrite et ses caractéristiques principales sont données : précision (5 à 10 %), gamme des temps mesurés (10^{-5} à 5×10^{-10} s) et sensibilité.

Abstract. — We describe a new method of electronic relaxation time measurement, using an amplitude modulated U.H.F. field. The resulting variations of longitudinal magnetization at the modulation frequency are represented by a Fresnel vector. Its extremity describes a curve in the complex plane, when the external magnetic field is swept through the resonance value. The T_1 and T_2^* values are easily deduced from angular measurements on this curve. The experimental set-up is described and its main characteristics are discussed : accuracy (5-10 %), range of measured relaxation times (from 10^{-5} to 5×10^{-10} s) and sensitivity.

Il existe de nombreuses méthodes de mesure des temps de relaxation en résonance électronique, mais la plupart sont limitées à la mesure de temps supérieurs à la microseconde. Seules la mesure du temps de relaxation spin-spin T_2 (ou T_2^* pour les raies inhomogènes) par mesure de la largeur de raie ou la mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 par saturation progressive de la résonance ne connaissent théoriquement pas de limite vers les temps très courts, mais leur précision est médiocre. La méthode que nous proposons est fondée sur le même principe que celle de Hervé et Pescia [1], [2], qui a permis de mesurer des temps T_1 compris entre 10^{-6} et 10^{-8} s; mais en améliorant sa précision, sa rapidité et l'étendue de sa gamme de mesure par un traitement plus général, nous l'avons transformée en une méthode entièrement nouvelle.

1. Exposé de la méthode. — Le principe de la méthode goniométrique est le suivant : on excite la résonance électronique de l'échantillon par un champ d'hyperfréquence modulé en amplitude. Les variations résultantes de l'aimantation longitudinale M_z

à la fréquence de modulation sont recueillies à l'aide d'une petite bobine et constituent le signal. On étudie alors la « courbe de résonance » décrite, dans le plan complexe, par l'extrémité du vecteur de Fresnel représentant ce signal, lorsque le champ directeur varie en passant par la valeur de résonance. C'est à partir de mesures angulaires très simples faites sur cette courbe que l'on détermine les temps de relaxation T_1 et T_2^* .

1.1. MISE EN ÉQUATIONS. — L'équation utilisée ici est l'équation de Bloch, qui décrit la relaxation par deux temps T_1 et T_2 . Elle s'écrit :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{M} - \frac{M_\perp}{T_2} \mathbf{M}_\perp \quad (1)$$

Les notations ont la signification suivante :

- M : aimantation instantanée,
- M_0 : aimantation à l'équilibre,
- M_z : composante de M parallèle au champ directeur,
- $M_\perp$: composante de M perpendiculaire au champ directeur,
- H_0 : champ directeur orienté suivant Oz,
- H_1 : champ d'hyperfréquence perpendiculaire à H_0 , modulé en amplitude à la fréquence $F = \Omega/2\pi$ avec un taux de modulation k .

En projection sur les axes du trièdre tournant à la vitesse angulaire ω (pulsation du champ d'hyperfréquence H_1), cette équation donne les valeurs station-

⁽¹⁾ Cet article recouvre en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques présentée par l'auteur à la Faculté des Sciences d'Orsay le 11 décembre 1967 devant la Commission d'examen : M. Grivet, président ; MM. Froidevaux, Vautier, Hervé, examinateurs. Numéro d'enregistrement C.N.R.S. : A.O. 1894.

naires habituelles de l'absorption, de la dispersion et de l'aimantation longitudinale M_z .

En écrivant que la modulation d'amplitude agit comme une perturbation sur ces solutions stationnaires et en limitant le calcul au premier ordre ($k \ll 1$), le signal cherché, dû à cette perturbation, est donné par [1] :

$$s = -\frac{jakM_0}{1+a+\delta^2} \left[\frac{(1+jY)^2 + \delta^2 + (1+\delta^2)(1+jY)}{a(1+jY) + (1+jX)[(1+jY)^2 + \delta^2]} \right]. \quad (2)$$

En supposant $a \ll 1$, ce qui est toujours le cas en pratique, l'expression (2) s'écrit finalement :

$$s = -akM_0\Omega \left(\frac{1}{X-j} \right) \left(\frac{1}{1+\delta^2} + \frac{1+jY}{(1+jY)^2 + \delta^2} \right) \quad (3)$$

ou encore :

$$s = C \cdot \frac{1}{X-j} \cdot f(Y, \delta^2). \quad (4)$$

La méthode goniométrique est fondée sur l'enregistrement de la « courbe de résonance » décrite par l'image de s dans le plan complexe, lorsque δ varie. Nous allons étudier l'allure de cette courbe que nous appellerons S , suivant les valeurs de X et de Y .

1.2. ÉTUDE DES « COURBES DE RÉSONANCE ». — Il faut tout d'abord remarquer que, d'après l'expression (4), la forme des courbes S est donnée par la fonction f (qui seule dépend de δ). Cette forme ne dépend donc que de Y , c'est-à-dire de T_2 . Le terme $1/(X-j)$, qui est un facteur de similitude, n'intervient que pour fixer la position angulaire, par rapport aux axes du plan complexe, des courbes données par la fonction f , que nous appellerons courbes F . Les courbes F et les courbes S sont donc similaires dans leur forme (à une homothétie près), mais ont des positions angulaires différentes qui ne dépendent que de X , donc de T_1 .

Nous étudions d'abord l'évolution de la forme des courbes F en fonction de Y . La fonction :

$$f = \frac{1}{1+\delta^2} + \frac{1+jY}{(1+jY)^2 + \delta^2} \quad (5)$$

est la somme de deux termes qui représentent le premier une droite et le second un cercle. Lorsque Y varie de 0 à l'infini, les courbes F passent de la forme d'une droite (pour Y petit, f est équivalent à $2/(1+\delta^2)$) à celle d'un cercle et d'une droite (qui est le diamètre du cercle). Cette dernière forme est obtenue pour Y très grand : en effet, lorsque δ est également très grand, f se réduit au second terme qui représente le cercle et, lorsque δ est petit, le premier terme est prépondérant et donne l'axe réel limité à +1 (double du diamètre du cercle). Il vient donc à l'idée que de telles courbes

peuvent être des cubiques circulaires. En ramenant l'origine des coordonnées au point double $\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{Y}\right)$ de la courbe F , on obtient l'équation polaire :

$$\rho = \frac{2}{Y(Y^2+4)\sin\theta} - \frac{\sqrt{Y^2+1}}{2Y} \cos(\theta-\alpha) \quad (6)$$

avec :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{3Y^2+4}{Y^3}.$$

C'est bien l'équation d'une cubique circulaire. On en déduit la construction suivante : chaque point d'une courbe F est obtenu comme différence des distances entre un point d de coordonnées $\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{Y}\right)$ situé sur un cercle de rayon $\frac{\sqrt{Y^2+1}}{4Y}$ et de centre $\left(\frac{3Y^2+8}{4(Y^2+4)}, -\frac{7Y^2+20}{4Y(Y^2+4)}\right)$, et d'une part une droite Δ parallèle à l'axe réel d'ordonnée $-\frac{Y^2+2}{Y(Y^2+4)}$, d'autre part le cercle précédent, cette différence étant prise à partir du point d . Les courbes F sont limitées d'un côté à l'origine des coordonnées et de l'autre côté au point de coordonnées :

$$\left(\frac{Y^2+2}{Y^2+1}, -\frac{Y}{Y^2+1}\right).$$

Les figures 1 et 2 montrent deux exemples de formes que peuvent prendre les courbes F suivant les valeurs du paramètre Y . C'est à partir de considérations géométriques simples faites sur ces courbes que nous avons déterminé les temps de relaxation T_1 et T_2 .

FIG. 1. — Construction de la courbe F et de la droite D .

Dans le second cas, le signal s'écrit sensiblement :

$$s^* = g(\omega_0) \int_{-\infty}^{+\infty} s(\delta^2) d\delta = \frac{2\pi C}{X-j} g(\omega_0).$$

La courbe S est donc une droite confondue avec la droite D, ce qui permet de déterminer simplement T_1 . Ce cas se rencontre couramment dans l'étude de poudres ferromagnétiques.

2. Mise en œuvre de la méthode. — Les expériences ont été faites dans trois bandes d'hyperfréquences différentes (S, X et Ka). Aussi nous décrirons d'abord brièvement la partie U.H.F. de l'appareillage, qui constitue la production du signal s et qui diffère suivant la bande d'hyperfréquences utilisée. La partie H.F. et B.F. de l'appareillage qui sert à l'amplification du signal et à son enregistrement sera analysée ensuite : elle est commune aux trois bandes d'hyperfréquences. Le schéma de principe de l'appareillage est représenté sur la figure 3.

FIG. 3. — Schéma de principe de l'appareillage nécessaire à la méthode goniométrique.

2.1. PRODUCTION DU SIGNAL. — Quelle que soit la bande d'hyperfréquences utilisée, on retrouve dans les trois montages des éléments essentiels différents dont la fonction est identique. Il s'agit de la source d'hyperfréquences, du modulateur d'amplitude, de la référence de phase et de l'extraction du signal.

2.1.1. Source d'hyperfréquences. — La source doit être d'une puissance suffisante (de l'ordre de quelques watts) pour éviter l'emploi, comme organe d'excitation de la résonance de l'échantillon, d'une cavité résonnante : en effet, aux fréquences de modulation très élevées (jusqu'à 100 MHz) nécessaires pour mesurer des temps de relaxation très courts, la bande passante étroite de la cavité risque d'introduire un déphasage des bandes latérales et d'entacher les mesures d'une grave erreur.

Nous avons donc utilisé en bande S (de 2 à 4,4 GHz) un générateur U.H.F. suivi d'un tube à onde progressive, en bande X (de 8,7 à 9,7 GHz) un magnétron accordable, et en bande Ka (de 35 à 37 GHz) un klystron accordable.

2.1.2. Modulateur d'amplitude. — Nous avons adopté comme principe du modulateur d'amplitude le seul qui permette de s'affranchir d'une modulation de

fréquence parasite : la modulation est créée directement sur l'onde émise par la source et non sur la source elle-même. La variation d'impédance produite par la tension H.F. appliquée aux bornes d'une diode provoque une variation de la puissance d'hyperfréquence absorbée par la diode et par conséquent la modulation d'amplitude des micro-ondes.

Ce procédé de modulation présente les avantages suivants : faible puissance H.F. appliquée sur la diode (au maximum 20 mW), donc faible rayonnement parasite, modulation bien sinusoïdale, taux de modulation suffisant (de l'ordre de 10 %) correspondant aux conditions théoriques, puissance modulée également suffisante (satisfaisant à la condition $a \ll 1$).

2.1.3. Référence de phase. — Le principe de la détection du signal s est fondé sur la détection synchrone : il est donc nécessaire de posséder une référence de phase. Dans les trois bandes d'hyperfréquences considérées, cette référence est prise avant la tête de mesure sur le bras d'un coupleur à 20 dB. Un atténuateur permet de faire varier la tension U.H.F. détectée, c'est-à-dire la tension de référence à la fréquence de modulation, pour la maintenir constante quelle que soit cette fréquence.

2.1.4. Tête de mesure. — La tête de mesure est l'organe où se produit l'excitation de la résonance de l'échantillon qui donne naissance au signal s . Dans le cas des bandes X et Ka, elle est constituée d'un guide rectangulaire terminé par un piston de court-circuit ; la petite bobine caprice est placée à l'extérieur du guide, sur sa face large, et son couplage à l'échantillon situé dans le guide est rendu possible par un trou elliptique percé dans cette face (fig. 4). En bande S,

FIG. 4. — Vue en perspective, couvercle enlevé, de la tête de mesure en bande Ka. La bobine de détection f , dont les extrémités a' et b' sont soudées sur les bornes a et b reliées au coaxial e , est placée sur l'orifice c percé dans le guide 8 mm g . L'échantillon est introduit dans le trou d percé dans le blindage h et le guide g .

où la transmission des micro-ondes se fait par ligne coaxiale, l'échantillon se trouve placé dans une boucle et la petite bobine captrice a son axe dans le plan de la boucle et s'appuie sur elle. Dans les trois montages, un épais blindage protège la bobine de tout rayonnement extérieur.

2.2. AMPLIFICATION ET ENREGISTREMENT DU SIGNAL.

— Le signal s recueilli par la petite bobine est très faible : de l'ordre du μV . Il faut donc l'amplifier et le transformer pour mesurer à la fois son amplitude et sa phase. Cette transformation se fait par un changement de fréquence qui permet de faire une double détection synchrone du signal en basse fréquence avec deux références, l'une en phase, l'autre en quadrature. En enregistrant ces deux signaux sur un enregistreur XY, on obtient exactement la représentation du vecteur de Fresnel du signal initial et, en faisant varier lentement le champ directeur, l'extrémité de ce vecteur décrit une courbe S .

2.2.1. *Amplificateurs superhétérodynes.* — Il s'agit d'abord d'amplifier séparément le signal et la référence. Chaque voie comprend un préamplificateur à large bande (la voie « signal » comporte en plus un étage à faible bruit), un changeur de fréquence à diodes à partir d'un oscillateur local commun et un amplificateur sélectif à double T accordé sur une fréquence intermédiaire de 30 kHz. La voie « référence » possède en plus un contrôle automatique de gain, pour maintenir constante la tension de référence appliquée aux détecteurs synchrones. L'ensemble de la chaîne d'amplification a un gain de 10^6 pour la voie « signal » et de 10^4 pour la voie « référence », pour des fréquences d'entrée comprises entre 100 kHz et 15 MHz. Nous avons cependant pu l'utiliser au-delà pour des fréquences allant jusqu'à 65 MHz. Sa bande passante est de 5 kHz et son bruit propre ramené à l'entrée de 0,1 μV .

2.2.2. *Détecteurs synchrones.* — A partir du signal de référence amplifié à 30 kHz, que nous appellerons R_0 , on élabore un second signal de référence $R_{\pi/2}$ en quadrature avec le premier. Le signal de modulation est alors appliqué simultanément à deux détecteurs synchrones identiques ayant R_0 et $R_{\pi/2}$ pour références. Les tensions continues fournies par ces deux détecteurs sont respectivement proportionnelles à $s \cos \psi$ et $s \sin \psi$, si on désigne par s l'amplitude du signal $s(\Omega)$ et par ψ sa phase par rapport à R_0 . Elles sont alors appliquées aux entrées X et Y d'un enregistreur.

3. Caractéristiques pratiques de la méthode.

Le problème qui se pose maintenant est de savoir comment, à partir de la courbe S d'un échantillon donné, tracée par l'enregistreur, on en déduit les valeurs de T_1 et de T_2^* et avec quelle précision on les mesure. Il faut connaître également les valeurs limites des temps de relaxation mesurés et la sensibilité de la méthode. On aura alors décrit complètement cette nouvelle méthode de mesure des temps de relaxation.

3.1. ÉTALONNAGE. — La détermination du temps de relaxation T_2^* est immédiate lorsque la courbe S de l'échantillon est tracée : il suffit (cf. § 1.3) de mesurer l'angle $\Delta\varphi$. Mais la détermination de T_1 , par la mesure de l'angle φ (cf. § 1.4), n'est possible que si l'on connaît la position de l'axe imaginaire. On l'obtient de deux façons différentes :

- En enregistrant à la même fréquence de modulation la courbe S d'un corps de T_1 connu : on construit sa droite D et, puisque l'angle φ est connu, on peut tracer l'axe imaginaire;
- En enregistrant à la même fréquence de modulation la courbe S d'un corps de T_1 très court, beaucoup plus court que celui de l'échantillon à étudier : alors $\Omega T_1 \ll 1$ et la droite D de ce corps étalon est confondue avec l'axe imaginaire.

En pratique, c'est ce dernier procédé que nous avons utilisé dans les expériences : la figure 5 donne un exemple de courbes S de divers échantillons en

FIG. 5. — Exemples d'enregistrements de courbes S de différentes substances en poudre.

poudre et du choix de l'axe imaginaire. On remarque également sur cette figure la parfaite concordance entre les formes des courbes théoriques (fig. 1 et 2) et expérimentales.

3.2. PRÉCISION. — Pour évaluer la précision de la méthode goniométrique, il faut tenir compte d'une erreur systématique due à l'approximation faite pour obtenir l'expression du signal s et d'une erreur de mesure.

On montre que si les taux de modulation et de saturation ne sont plus infiniment petits, comme on l'a supposé précédemment, l'erreur systématique introduite est de l'ordre de $a/2$, à condition que k ne dépasse pas 20 %.

Quant à l'erreur de mesure, elle s'écrit, à partir des formules (8) et (10) et en appelant ψ soit $\Delta\varphi$, soit φ , et T soit T_2 , soit T_1 :

$$\frac{dT}{T} = \frac{d(\operatorname{tg} \psi)}{\operatorname{tg} \psi} + \frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{2 d\psi}{\sin 2\psi} + \frac{d\Omega}{\Omega}.$$

L'erreur sur la fréquence est toujours négligeable ($< 10^{-4}$). Si l'on néglige l'erreur systématique, ce que l'on peut toujours faire en pratique, il reste celle sur les mesures d'angles que l'on peut évaluer à $\pm 1^\circ$, ce qui conduit pour T à une erreur minimale, pour $\psi = 45^\circ$ ou $\Omega T = 1$, de :

$$(dT/T)_m = (2\pi/180) d\psi = 3,5 \, \%.$$

En revanche, si l'angle ψ est très petit (ou, au contraire, très proche de 90°), l'erreur devient :

$$(dT/T)_M \simeq d\psi/\psi$$

c'est-à-dire que, pour un angle de 2° , l'erreur faite sur T est de $\pm 50 \, \%$. Si l'on veut mesurer les temps de relaxation avec une précision de $\pm 10 \, \%$, il faut choisir la fréquence de modulation telle que l'angle ψ soit compris entre 10° et 80° .

3.3. GAMME DES TEMPS DE RELAXATION MESURÉS. —

Il est intéressant maintenant de connaître l'étendue de la gamme des temps de relaxation mesurés avec la précision indiquée précédemment. La fréquence de modulation peut, dans nos expériences, varier de 100 kHz à 65 MHz. Avec une précision de $\pm 10 \, \%$, on a donc mesuré des temps de relaxation compris entre 9×10^{-6} et $4,5 \times 10^{-10}$ s. Mais la mesure peut s'étendre vers les temps de relaxation inférieurs à 10^{-10} s, à condition d'augmenter la fréquence de modulation.

3.4. SENSIBILITÉ. — Il faut d'abord bien faire la différence qui existe entre la sensibilité d'un spectromètre classique, qui est la possibilité de détecter des raies pour mesurer par exemple leur facteur de Landé, et celle de notre montage, qui permet de mesurer des temps de relaxation avec une certaine précision. Dans notre cas, la sensibilité sera d'autant moins bonne que la précision exigée sera meilleure. Nous avons néanmoins fait le calcul de la sensibilité en conservant sa définition habituelle en résonance paramagnétique : elle s'exprime par le nombre de centres paramagnétiques qui donne un rapport signal sur bruit égal à l'unité. La précision n'intervient que dans l'application numérique.

En supposant que la bobine caprice est infiniment mince et a un rayon r égal à sa distance à l'échantillon de volume V , on trouve que le nombre minimal de spins que le montage peut détecter avec un rapport signal sur bruit égal à l'unité est donné par :

$$(N_0 V)_{\min} = \frac{32(\pi\mu_0 \Delta F T_1)^{1/2} (rKT)^{3/2}}{ak(\gamma\hbar)^2 H_0 Q^{1/2}} \sqrt{\frac{(X^2 + 1)(Y^2 + 1)}{X(Y^2 + 4)}}$$

où ΔF est la bande passante de l'appareil, T la température et Q le coefficient de surtension de la bobine supposée accordée.

La quantité sous le radical dépend des valeurs de T_1 et de T_2 :

— En supposant $T_1 \gg T_2$ et avec $X = 1$, on trouve :

$$(N_0 V)_{\min} = \frac{16(2\pi\mu_0 \Delta F T_1)^{1/2} (rKT)^{3/2}}{ak(\gamma\hbar)^2 H_0 Q^{1/2}}$$

— En supposant $T_1 = T_2$ et toujours avec $X = 1$, on trouve alors :

$$(N_0 V)_{\min} = \frac{64(\pi\mu_0 \Delta F T_1)^{1/2} (rKT)^{3/2}}{ak(\gamma\hbar)^2 H_0 (SQ)^{1/2}}.$$

La différence entre ces deux résultats est minime. Nous avons fait le calcul dans le premier cas, en nous plaçant en bande X . En prenant les valeurs suivantes : $H_0 = 3\,300$ G, $r = 5$ mm, $Q = 20$, $F = (1/2\pi)$ Hz (bande passante de l'enregistreur), $a = 0,01$ et $k = 0,1$, nous trouvons, en donnant à T_1 les valeurs limites mesurables par notre méthode (de 9×10^{-6} à $4,5 \times 10^{-10}$ s), que $(N_0 V)_{\min}$ est compris entre 8×10^{15} et 5×10^{13} centres. En fait, pour que la mesure des temps de relaxation soit possible avec une précision de l'ordre de $\pm 10 \, \%$, il faut que le rapport signal sur bruit soit au moins égal à 10. Dans ces conditions, le nombre de spins minimal utile varie entre 5×10^{14} et 8×10^{16} , suivant les valeurs des temps de relaxation mesurés.

En conclusion, la méthode goniométrique est particulièrement intéressante pour les raisons suivantes :

— Elle permet de mesurer les temps de relaxation dans une gamme très étendue (de 10^{-5} à 5×10^{-10} s) avec une précision de $\pm 10 \, \%$.

— Elle est rapide, puisque deux enregistrements de « courbes de résonance » (du corps étalon et du corps à étudier) suffisent à déterminer T_1 et T_2 . On peut encore la rendre plus rapide dans le cas où la mesure des temps de relaxation porte sur une famille de corps de temps de relaxation voisins : le même enregistrement comporte alors les courbes S du corps étalon et de chaque corps de la famille, tracées successivement.

— Elle est surtout bien adaptée, par son principe même, à la mesure des temps de relaxation spin-réseau très courts, ce qui jusqu'à présent n'était possible qu'avec une très mauvaise précision.

Remerciements. — Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à MM. J. N. Aubrun et P. Veillet pour leur importante contribution à l'élaboration de cette méthode.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HERVÉ (J.) et PESCIA (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1962, 255, 2926.
- [2] PESCIA (J.), Thèse, Paris, 2 juin 1964.