Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 4 (1951)
Heft: 6

Artikel: Interprétation de cas complexes de relaxation paramagnétique
Autor: Lacroix, Roger-P. / Béné, Georges-J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739992

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Roger-P. Lacroix et Georges-J. Béné. — *Interprétation de cas complexes de relaxation paramagnétique.*

1. *Le cas classique.*

Sous sa forme la plus simple, la théorie formelle de la relaxation dipolaire est déjà ancienne [1]. On admet que l'application soudaine d'un champ constant E donne naissance à un déplacement D qui n'atteint sa valeur d'équilibre qu'après un retard plus ou moins long, caractérisé par une fonction de la forme

$$D(t) = D_0 + (D_\infty - D_0)(1 - e^{-t/\tau}) \qquad (1)$$

dans laquelle

$D(t)$ est la grandeur du déplacement à l'instant t,
D_0 est la grandeur du déplacement à l'instant $t = 0$,
D_∞ est la grandeur du déplacement à l'instant $t = \infty$ ou valeur d'équilibre,
τ = temps caractéristique de relaxation.

Si à un tel système est appliqué un champ sinusoïdal de fréquence circulaire ω, la constante diélectrique ε, définie par:

$$D = \varepsilon E$$

prend la forme complexe

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \qquad (2)$$

dans laquelle

τ est toujours le temps de relaxation,
ε_0 la constante statique,
ε_∞ la constante correspondant à l'application d'un champ de fréquence très élevée (∞).

On peut, dans une telle relation, séparer les composantes réelle et imaginaire

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

On préfère parfois aux relations obtenues d'autres diagrammes plus directement reliés à l'expérience.

On peut tout d'abord éliminer $\omega\tau$ entre les relations donnant ε' et ε''; on obtient alors la relation entre ces deux grandeurs, soit:

$$\left[(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}\right]^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2$$

C'est un demi-cercle centré sur l'axe des ε' dont le rayon et le centre se déduisent immédiatement de l'équation ci-dessus.

Il est clair que cette relation, éliminant $\omega\tau$, ne prouve pas certainement la validité de l'équation (2).

On lui adjoint parfois une autre relation qui se déduit aussi simplement des expressions de $\varepsilon'(\omega)$ et de $\varepsilon''(\omega)$

$$\varepsilon_0 - \varepsilon' = \omega\,\tau\,\varepsilon''$$

Le diagramme représentant $\varepsilon_0 - \varepsilon'$ en fonction de $\omega\varepsilon''$ est une droite de pente τ.

Un certain nombre de substances dipolaires — diélectriques liquides ou paramagnétiques — satisfont correctement ces relations [2].

On voit pourtant parfois déjà que la susceptibilité paramagnétique statique n'est pas sur le demi-cercle et que la pente de la droite correspondant à la fréquence la plus élevée est franchement différente de celle déduite des autres mesures

2. *Les cas complexes.*

K. S. Cole et R. H. Cole [3 a] pour le cas des diélectriques puis plus tard H. C. Kramers, D. Bijl et C. J. Gorter [3 *b*] pour le cas des paramagnétiques ont été amenés à observer des courbes $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$, ou $\chi'' = f(\chi')$ un peu plus complexes.

Le diagramme n'est plus un demi-cercle centré sur l'axe de la composante réelle, mais un arc de cercle dont le centre a une ordonnée négative. Un tel diagramme a été interprété en remplaçant la constante de relaxation unique du cas classique par une distribution de temps de relaxation dont les caractéristiques peuvent se déduire dans certains cas de la courbe d'absorption [4].

Tout récemment, des cas encore différents ont été rencontrés.

D. W. Davidson et R. H. Cole [5], étudiant la relaxation diélectrique de la glycérine, sont conduits à un diagramme ne présentant plus d'axe de symétrie parallèle à la composante imaginaire. La courbe représentative coupe l'axe réel suivant un angle droit vers les basses fréquences (comme dans le cas classique) et suivant un angle aigu vers les fréquences élevées (comme dans le cas étudié par Cole et Cole).

L'équation (2) prend la forme:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^{1-\alpha}} \qquad 0 < \alpha < 1 \qquad (2')$$

Récemment, des mesures de relaxation paramagnétiques à la température de l'hélium liquide ont été faites par Benzie et Cooke (1950) [6] qui ont obtenu dans le plan $\chi'\chi''$ des courbes assez éloignées du demi-cercle correspondant à un seul temps de relaxation. Ces courbes présentent une allure analogue à celles de Davidson et Cole, mais retournée, car elle coupe l'axe des χ' à angle droit du côté des hautes fréquences et sous un angle aigu du côté des basses fréquences.

Nous nous sommes attachés à représenter une telle courbe par une expression analytique, afin d'en tirer la distribution des temps de relaxation.

Considérant que le cercle de Debye répond à l'équation:

$$\chi' - i\chi'' = \chi_0 - \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{\left(1 - \frac{i}{\omega\tau_0}\right)}$$

où $\chi_0 = \chi$ isotherme et $\chi_\infty = \chi$ adiabatique; nous l'avons modifiée de la manière suivante:

$$\chi' - i\chi'' = \chi_0 - \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{\left(1 - \frac{i}{\omega\tau_0}\right)^{1-\alpha}} \qquad 0 \leqslant \alpha < 1$$

Les courbes dans le plan $\chi'\chi''$ que nous avons calculées à partir de cette expression (fig. 1) sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales de Benzie et Cooke en donnant

à α des valeurs comprises entre 0,56 et 0,57 pour les mesures faites sur l'alun de fer et d'ammonium à 0,93° K et $\alpha = 0{,}07$ pour le sulfate de manganèse et d'ammonium à 2,17° K.

Nous avons également constaté que notre courbe était en accord avec les mesures de Bijl, Casimir et Du Pré (1941). En

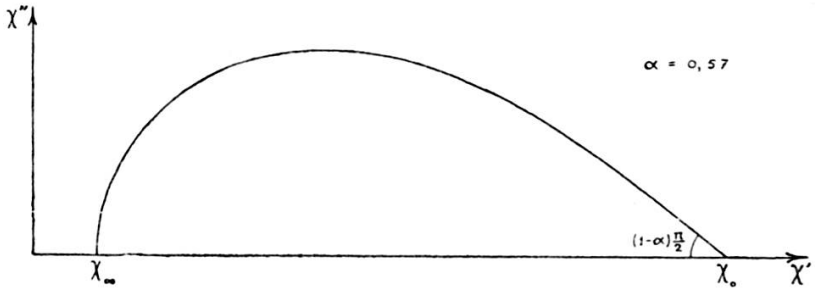

Fig. 1.

particulier celles de l'alun de chrome dilué [7] pour T = 4,04° K et H = 905 Gauss correspondant à une valeur de α voisine de 0,2, pour laquelle on est assez loin du cercle de Debye.

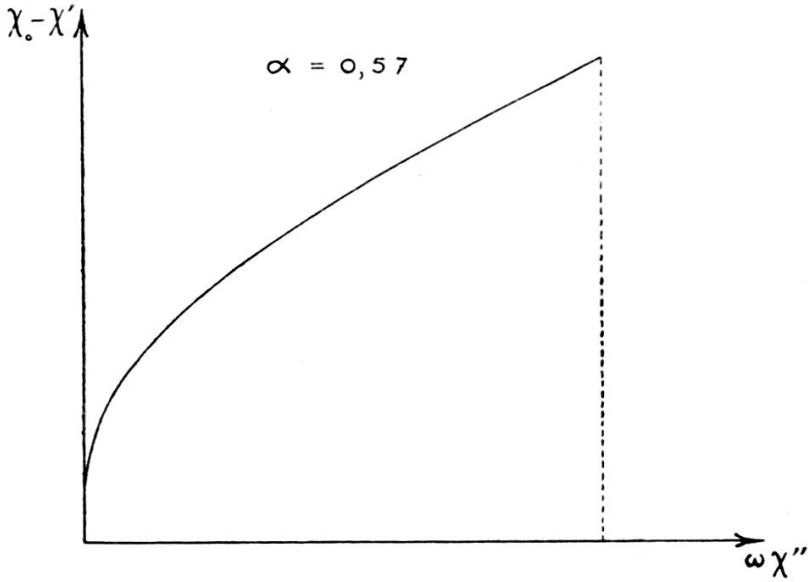

Fig. 2.

Lorsque nous avons porté $\chi_0 - \chi'$ en fonction de $\omega\chi''$ (fig. 2), nous nous sommes aperçus que les courbes obtenues étaient en désaccord dans le domaine des hautes fréquences avec les tracés expérimentaux de Benzie et Cooke. La seule manière de modifier l'expression de $\chi' - i\chi''$ sans changer la courbe de χ'' en fonction de χ' était de remplacer $\omega\tau_0$ par une fonction crois-

sante $f(\omega\tau_0)$. Plusieurs fonctions $f(\omega\tau_0)$ étaient en bon accord avec l'expérience. Parmi celles-ci, nous avons choisi:

$$f(\omega\tau_0) = \omega\tau_0 \left(\frac{1 + \lambda\omega^2\tau_0^2}{1 + 2\lambda\omega^2\tau_0^2}\right)$$

car c'est celle dont résulte la distribution de temps de relaxation la plus simple. Nous avons donc la forme analytique suivante:

$$\chi' - i\chi'' = \chi_0 - \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{\left[1 - \frac{i}{\omega\tau_0}\left(\frac{1 + 2\lambda\omega^2\tau_0^2}{1 + \lambda\omega^2\tau_0^2}\right)\right]^{1-\alpha}}$$

Pour avoir une idée plus claire de l'effet sur la distribution des temps de relaxation des deux modifications apportées à l'expression de Debye, nous allons étudier séparément les deux cas suivants:

$$a)\quad \alpha = 0 \qquad \lambda \neq 0 \qquad\qquad b)\quad \alpha \neq 0 \qquad \lambda = 0$$

D'ores et déjà, sachant que λ correspond à une modification des phénomènes pour les hautes fréquences et α pour les basses fréquences, nous pouvons nous attendre à ce que le cas *a*) conduise essentiellement à une modification de la distribution pour $\tau < \tau_0$ et le cas *b*) pour $\tau > \tau_0$.

a) $\alpha = 0$, $\lambda \neq 0$. Nous supposons, en accord avec l'expérience, qu'on a: $\sqrt{\lambda} \ll 1$ (pour le sulfate de manganèse et d'ammonium, $\lambda = 0{,}0012$). La transformation de Fourier nous donne une distribution formée de trois raies discrètes. L'une, d'amplitude $1 - 2\lambda$ pour $\frac{\tau}{\tau_0} = 1 + \lambda$; les deux autres, d'amplitude $\frac{\sqrt{\lambda}}{2}$ pour $\frac{\tau}{\tau_0} = \sqrt{\lambda}(1 \pm 0{,}6\sqrt{\lambda})$. En première approximation, les deux dernières raies sont confondues. On a donc deux fonctions de Debye. La première, de temps $\tau \cong \tau_0$, correspond à la relaxation spin — réseau, et nous suggérons que la seconde ($\tau \ll \tau_0$) est l'apparence que prend aux basses fréquences l'absorption de résonance des spins. Cette hypothèse est en accord avec le formalisme utilisé par Broer [8], mais

dans les cas expérimentaux considérés ici (Benzie et Cooke) on est conduit à des valeurs de cette absorption d'un ordre trop élevé.

Un point sur lequel il nous paraît important d'insister ici, c'est que, lorsqu'on remplace $\omega\tau_0$ par $f(\omega\tau_0)$ dans l'équation de Debye, bien que le diagramme de χ'' en fonction de χ' reste un demi-cercle, on substitue une distribution, continue ou non, de temps de relaxation à un temps unique. Ainsi la vérification du diagramme du demi-cercle n'est pas un critère suffisant pour affirmer qu'on n'a qu'un temps de relaxation. Benzie et Cooke ont tenu compte de ce fait en proposant simultanément les deux types de diagrammes.

b) $\alpha \neq 0$, $\lambda = 0$. C'est le cas qui correspond aux figures 1 et 2. La transformation de Fourier nous donne la distribution suivante:

$$f(\tau) = 0 \qquad \tau < \tau_0$$

$$f(\tau) = \frac{\sin \alpha\pi}{\pi} \frac{1}{\tau} \left(\frac{\tau_0}{\tau - \tau_0}\right)^{1-\alpha} \qquad \tau > \tau_0$$

si

$$\chi - \chi_\infty = (\chi_0 - \chi_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau)\, d\tau}{1 + i\omega\tau}$$

C'est cette dernière distribution qui est responsable de la déformation du demi-cercle.

Université de Genève.
Institut de Physique.

1. Pellat, *Ann. Chim. Phys.*, *18*, 150, 1899; *Journal Phys.*, *2*, 313, 1906.
2. Gorter, C. J., *Paramagnetic Relaxation*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, New York, 78, 1947.
3. *a*) Cole K. S. et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, *9*, 345, 1941.
   b) Kramers, H. C., D. Bijl, C. J. Gorter, *Physica*, *16*, 65, 1950.
4. Fuoss, R. H. et J. G. Kirkwood, *J. Am. Chem. soc.*, *63*, 385, 1941.
5. Davidson, D. W. et R. H. Cole, *J. chem. Phys.*, *18*, 1417, 1950.
6. Benzie, R. J. et A. H. Cooke, *Proc. Phys. Soc. A.*, *63*, 201, 1950.
7. Bijl, D., *Physica*, *8*, 500, 1941.
8. Broer, L. J. F., Thèse, p. 66, Amsterdam, 1945.