Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 9 (1956)

Heft: 5: Colloque Ampère

Artikel: Vingt années de recherches aux Pays-Bas sur les résonances magnétiques

Autor: Gorter, C.J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739039

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: 20.02.2026

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

Vingt années de recherches aux Pays-Bas sur les résonances magnétiques

PAR C. J. GORTER
Laboratoire Kamerlingh Onnes, Leyde.

SUMMARY

A review is presented of the investigations on the magnetic resonances in the Netherlands from the author's early attempts to observe nuclear and paramagnetic resonance to the present day. Special reference is given to the researches to which the author contributed. The background and the failures of the attempts before and during the second world war are described. It is stressed that from the early days to the present time a fruitful interaction existed with the related field of paramagnetic relaxation. In the more recent work the antiferromagnetic crystals of $CuCl_2.2H_2O$ play an important part.

M. Extermann m'a invité à présenter un aperçu comprenant non seulement les travaux proprement dits, exécutés ou en exécution aux Pays Bas, sur les résonances magnétiques, mais également les tentatives infructueuses faites avant et pendant la seconde guerre mondiale. La nature de cette tâche a pour conséquence que la première partie a un caractère bien plus personnel qu'il n'est d'usage dans un exposé scientifique, et je m'en excuse. Dans la seconde partie je devrai laisser de côté ou négliger plusieurs développements récents, en espérant que les contributions de mes compatriotes, gracieusement invités à participer à ce colloque Ampère, couvriront les principales lacunes de mon exposé.

En 1931 vers la fin de mes études à Leyde, le théoricien Fokker, qui était devenu le successeur de Lorentz à l'ancienne Fondation Teyler à Harlem, m'invita à être le « conservateur » de son laboratoire. J'acceptais ce poste très recherché alors, mais qui avait un caractère assez curieux. Un technicien et moi y étaient seuls avec M. Fokker, qui me laissait une liberté complète de choisir les thèmes de mes recherches et de décider dans quelle

mesure je travaillerais dans notre petit laboratoire bien muni d'instruments un peu démodés, ou bien accepterais l'hospitalité d'un des autres laboratoires des Pays Bas. J'en profitais pour entreprendre, d'une part, quelques recherches de caractère plus ou moins théorique en coopération avec Fokker, Casimir, Nordheim, Wiersma [1] et pour, d'autre part, faire une série de tentatives de découvrir des phénomènes et des effets nouveaux.

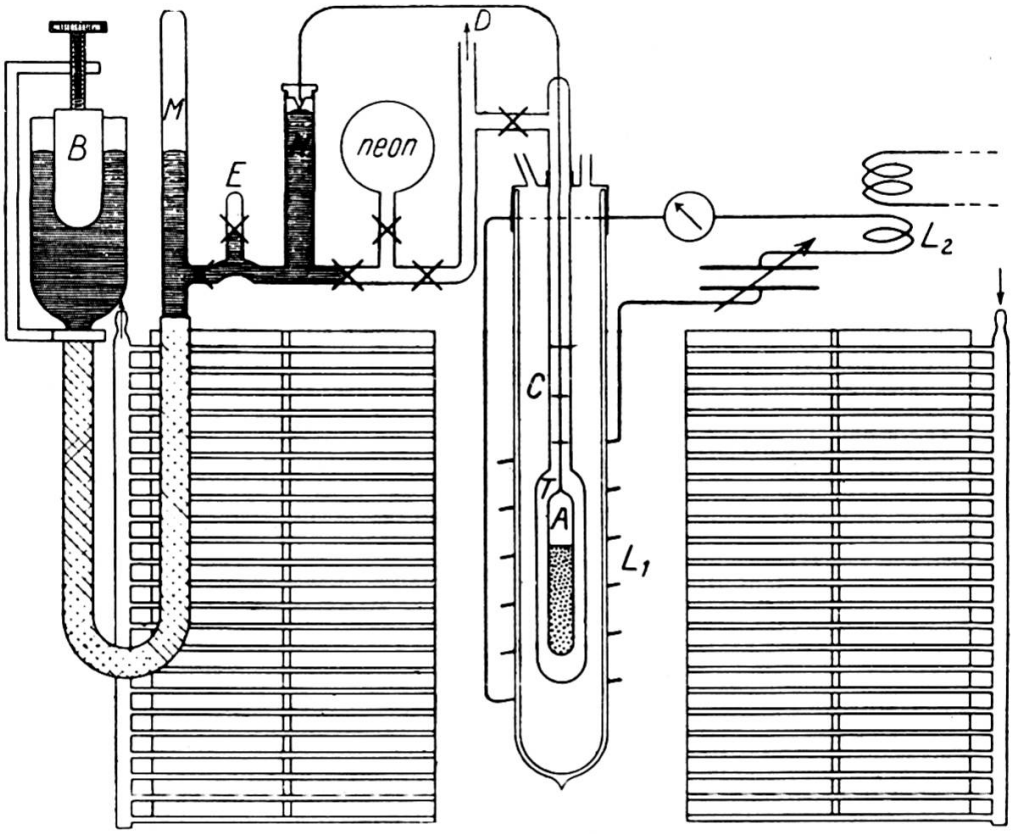

Fig. 1.

Dispositif pour l'étude de l'absorption paramagnétique (1936).

Ces tentatives étaient parfois sur un terrain classique et parfois se rattachèrent aux découvertes de l'époque, comme l'effet Raman, le neutron ou l'eau lourde. Ces dernières tentatives, souvent si fantaisistes que je serais embarrassé de vous en parler aujourd'hui, étaient infructueuses, à l'exception de celle d'observer la différence de phase entre un champ magnétique alternatif et l'aimantation paramagnétique provoquée par lui. Ce problème se rattachait à ma thèse de doctorat, préparée sous la direction de M. De Haas, sur les sels paramagnétiques [2] et aux discussions de Lenz [3] et d'Ehrenfest [4], ainsi qu'aux expériences de Breit et Kamerlingh Onnes [5]

sur l'existence d'une telle différence de phase. D'abord je tentais d'observer l'entraînement d'un échantillon paramagnétique par un champ magnétique rotatoire, mais guidé par une remarque d'Ehrenfest, qui prédisait que les techniques du radio trouveraient maintes applications dans la science pure, aussi bien que dans les sciences techniques, je me plongeai dans les techniques des ondes, appelées alors ultracourtes. Je construisis un petit oscillateur donnant un champ alternatif de l'ordre de 10 oersteds à 20 mégahertz et observai, par une méthode calorimétrique, le dégagement de chaleur provoqué par le champ alternatif dans un échantillon paramagnétique. Les expériences définitives se firent à Leyde, sur l'invitation et avec l'appui de De Haas, aux températures de l'hydrogène liquide [6]. On étudiait cette absorption paramagnétique dans plusieurs substances en fonction de la fréquence, la température et d'un champ magnétique continu parallèle ou perpendiculaire au champ de haute fréquence. En accord avec un mémoire important et assez ardu de Waller [7], publié déjà en 1932, on mit en évidence deux relaxations différentes. Le temps caractéristique de l'une était de l'ordre de 10^{-9} secondes, et indépendant de la température et avait une certaine ressemblance au temps t_2 introduit dix ans plus tard par Bloch [8], tandis que l'autre était un vrai temps de relaxation qui caractérisait l'échange d'énergie entre les spins paramagnétiques et les ondes thermiques du réseau cristallin. Conformément à la prédiction de Waller [7] ce temps de relaxation, analogue au temps t_1 de Bloch [8], s'abaisse rapidement avec une augmentation de la température T.

Par l'effet d'un champ continu parallèle, on passait à volonté du cas où on n'a à faire qu'aux interactions dans le système des spins (et au temps caractéristique court), au cas où le temps de relaxation spins-réseau domine [9].

Un champ continu perpendiculaire de l'ordre de 10^2 oersteds provoqua une réduction remarquable de l'absorption. Comme $\int (\chi''/\nu)\, d\nu$ doit rester constant (χ'' étant le coêfficient d'absorption en fonction de la fréquence ν) cette réduction devrait être accompagnée d'une augmentation considérable à une fréquence plus élevée. En effet il fallait s'attendre à une absorption de résonance dont la fréquence serait égale à g fois la fréquence de Larmor $eH/4\pi mc$ (g étant le facteur de Landé) ou, pour employer la langue quantique, égale à la différence d'énergie $g\beta H$ entre deux niveaux de Zeeman consécutifs, (β étant le magnéton de Bohr) divisée par la constante de Planck h.

Ces résultats acquis, comment observer cette nouvelle résonance ? Il fallait s'attendre à une largeur considérable de la bande, due à l'interaction magnétique d'un spin avec les spins électroniques voisins. Cette interaction magnétique est caractérisée par le champ dit interne H_i [9] [10]. Ce champ interne H_i joue d'ailleurs un grand rôle dans le paramagnétisme. Dans le procédé de désaimantation adiabatique la température ne s'abaisse plus quand le champ extérieur descend en dessous de H_i. Le carré H_i^2 est proportionnel à la chaleur spécifique, même à très haute température, due à l'interaction en question. Le temps caractéristique court est de l'ordre de $h/\beta H_i$. La réduction, enfin, de l'absorption paramagnétique par un champ perpendiculaire se produit quand celui-ci atteint l'ordre de H_i. Il fallait s'attendre à une largeur de la bande cherchée de l'ordre de $\beta H_i/h$. Dans les substances usuelles H_i étant de l'ordre de 10^2-10^3 oersteds, il fallait s'attendre à une largeur de l'ordre de 10^9 hertz et, pour observer la bande, les fréquences utilisées étaient donc bien trop petites.

Il se présentait deux issues: appliquer des ondes centimétriques ou, du moins décimétriques, ou bien: passer des spins électroniques aux spins nucléaires. Ce même passage, qui réduit H_i à quelques oersteds, avait déjà été proposé quelques années auparavant pour réduire la limite des températures accessibles par désaimantation adiabatique [11].

Le passage aux noyaux réduirait l'intensité intégrale de la bande de résonance d'un facteur 10^5 mais, comme une partie de cette réduction serait regagnée par l'étroitesse de la bande de résonance magnétique nucléaire, et comme le dispositif calorimétrique a une très grande sensibilité aux basses températures, on arrivait à la conclusion que 1 % de l'effet attendu serait observable.

Je fabriquai donc un petit manomètre à diaphragme pour mettre en évidence des variarions rapides de la pression dans le calorimètre-thermomètre à gaz. Entre temps j'avais été nommé maître de conférences à Groningue, mais la plupart des expériences se firent à Leyde pendant et entre les séances du 8me Congrès international du froid qui se tint à la Haye en juin 1936. Malgré les encouragements de plusieurs membres de ce congrès, — je me rappelle en particulier l'intérêt témoigné par Simon — le résultat fut négatif [12]. Ceci fut attribué à l'insuffisance du contact énergétique entre les spins et les ondes thermiques du réseau, explication qui était en accord avec un mémoire théorique de Heitler et Teller [13] paru également en 1936. On peut maintenant évaluer que, dans les substances très pures

employées, les temps de relaxation étaient 10^2 fois trop longs pour permettre l'observation de la résonance cherchée.

A Groningue, Kronig contribua beaucoup à l'éclaircissement de nos idées sur les phénomènes de relaxation et de résonance [14]. Deux étudiants me secondèrent dans le travail expérimental et, à l'aide d'une méthode hétérodyne, Brons observa bientôt la dispersion paramagnétique [15].

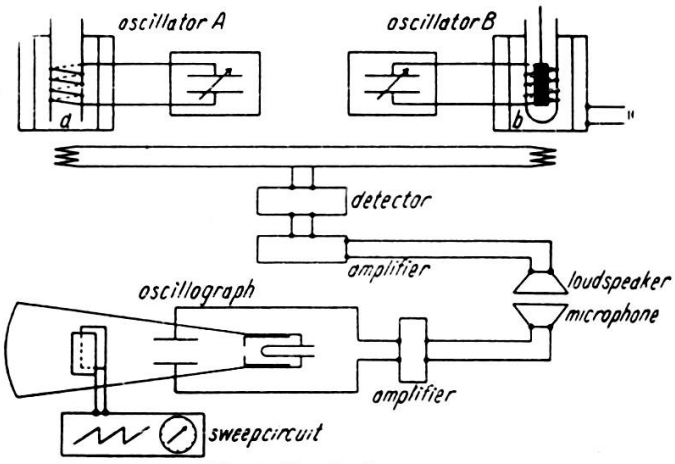

Fig. 1. Sketch of apparatus.

Fig. 2.

Dispositif pour l'étude de la dispersion paramagnétique (1937).

Cette méthode, selon laquelle on introduit un échantillon paramagnétique dans la bobine d'un circuit oscillant, en observant la variation de la fréquence, se montrait bien plus commode et rapide que l'étude calorimétrique de l'absorption. Nos essais, plusieurs fois repris [16], de développer un pont pour mesurer simultanément la dispersion et l'absorption, n'eurent du succès que dans les derniers mois.

Mais le désir d'observer les résonances magnétiques me préoccupait toujours et je remarquais que la soustraction de l'effet de l'émission stimulée de celui des processus d'absorption, qui ne laissait qu'une petite part de la dispersion et l'absorption résultantes, n'interviendrait pas dans un dispositif utilisant un faisceau atomique ou moléculaire. Dans un tel faisceau tout changement d'orientation d'un spin, soit-il accompagné d'absorption d'énergie, ou d'émission stimulée, conduit à l'écartement de l'atome ou de la molécule du faisceau focalisé, et devient ainsi perceptible.

Mon directeur Coster m'encourageait à m'élargir l'esprit par un voyage d'étude aux Etats-Unis dans l'été de 1937, et en tant que célibataire, je pouvais cette première fois m'en tirer par mes propres moyens sans recourir

— comme toujours plus tard —à la générosité américaine. Je nourrissais deux espoirs spéciaux, tous deux visant à obtenir des connaissances fondamentales en vue de tentatives nouvelles d'observation des résonances magnétiques. L'une était de me familiariser à la Columbia University avec la technique des faisceaux atomiques et moléculaires, et l'autre de m'informer en détail sur les ondes centimétriques à Ann Arbor où Cleeton et Williams avaient trouvé la fameuse bande d'absorption de NH_3. Le second projet fut choisi mais, à cause d'une faute administrative, Williams ne fut pas informé de mon stage dans son laboratoire et il se trouva que ses vacances coïncidaient avec mon séjour à Ann Arbor. Goudsmit et ses collègues firent tout pour me venir en aide et j'eus un séjour profitable dans et en dehors des cours de l'école d'été, mais je ne rentrai pas comme le spécialiste des magnétrons !

En rentrant, je visitai la Columbia University. A cette époque, Rabi et son groupe brillant de collaborateurs se concentraient entre autres sur la détermination de l'ordre de grandeur et du signe des spins nucléaires en faisant parcourir par des molécules un champ, dont la direction changeait le long du parcours. Ainsi les spins étaient soumis à un champ tournant un peu, ce qui provoquait des transitions entre les niveaux Zeeman nucléaires. En voyant comment il serait facile de substituer, à ce champ de direction changeante, un champ de haute fréquence bien définie, et très impressionné par les techniques raffinées appliquées dans ce laboratoire, j'eus à la fin de ma visite un entretien avec Rabi, dans lequel je lui proposais de soumettre ses faisceaux à un champ magnétique de haute fréquence. Dans une longue conversation, qui eut lieu en présence d'Uhlenbeck, je démontrai qu'un oscillateur de puissance modeste suffirait pour provoquer en moyenne une transition pour chaque spin sur le parcours. Je me rappelle également que j'eus de la peine à lui faire admettre qu'un champ alternatif, qu'on peut décomposer en deux champs rotatoires tournant en sens opposé, est à même de remplacer un simple champ tournant. Je ne parvins pas à convaincre complètement Rabi, qui me promit d'en examiner les possibilités. En effet, j'appris plus tard que le lendemain de ma visite on projeta la modification de l'appareillage pour introduire le circuit de haute fréquence. Dans leur première communication [17] sur le succès des expériences quatre mois plus tard, Rabi et ses collaborateurs mentionnaient mon initiative et signalaient que Bloch leur avait fait une suggestion pareille. Il n'appartient pas à ma tâche d'aujourd'hui de vous décrire les découvertes magnifiques faites par Rabi et son école à l'aide de la nouvelle méthode.

Ce n'est qu'à Amsterdam, où l'on m'avait appelé à la chaire de Zeeman en 1940, que je pus faire de nouvelles tentatives pour observer les résonances magnétiques dans la matière condensée. Mon collaborateur Broer avait mis au point un dispositif hétérodyne assez stable avec une amplitude du champ très petite, en comparaison de celle utilisée en 1936 et nous espérions que la dispersion magnétique anomale serait observable à une certaine distance du centre de la bande de résonance magnétique nucléaire. De Haas nous offrit de nouveau l'hospitalité du laboratoire Kamerlingh Onnes, mais cette fois c'était surtout Casimir, qui nous encouragea et nous conseilla. On faisait varier lentement le champ continu en surveillant l'apparition possible d'un changement rapide de la fréquence d'oscillation. On cherchait la résonance du ^{19}F dans le KF et surtout celle du ^{7}Li dans le LiCl mais sans succès [18].

En 1955 Bruin et Schimmel [19] ont copié notre dispositif et ont constaté qu'il était parfaitement apte à observer la résonance cherchée, si nous n'avions pas de nouveau fait l'erreur de travailler à des températures trop basses avec des substances trop pures. En 1949 Bloembergen [20] a trouvé que les temps de relaxation nucléaires t_1 sont déterminés par les impuretés paramagnétiques et que notamment dans notre échantillon de LiCl, t_1 était de plusieurs minutes aux températures de l'hélium liquide. En effet nous observâmes parfois des irrégularités rapides de la fréquence d'oscillation, mais celles-ci ne se reproduisaient pas quand on renversait la variation du champ, ce qui est aujourd'hui bien compréhensible, l'état de saturation persistant longtemps après le premier passage de la bande de résonance.

A cette même époque, mes collaborateurs Dijkstra et Volger firent, au laboratoire Zeeman, des tentatives en vue d'observer la résonance paramagnétique dans quelques sels ferriques et manganeux à l'aide de magnétrons fonctionnant à 3000 mégahertz fabriqués pendant la guerre par le laboratoire de Philips et mis à notre disposition par M. Bakker. Les résultats, mentionnés dans les thèses de ces deux chercheurs [21], furent de nouveau négatifs, ou tout au moins incertains. Il faut noter que nos techniques de micro-ondes étaient vraiment très primitives et que la vie moyenne de nos magnétrons — si je me rappelle bien, il y en eut trois — n'excédait pas trois quarts d'heure.

Peu à peu il devint difficile, et bientôt impossible, de poursuivre les expériences en raison des privations dues à la guerre et à l'occupation, et plusieurs années passèrent avant qu'on eut regagné les forces et les ressources pour bien reprendre la recherche expérimentale.

A cette époque, Bloch et Purcell [22] enregistrèrent les permiers succès dans l'observation de la résonance nucléaire dans la matière condensée, tandis que Zavoisky [23] découvrait la résonance paramagnétique. Les dispositifs de Bloch et de Purcell étaient, de fait, un peu plus sensibles et plus modernes que ceux employés aux Pays-Bas en 1936 et 1942, mais leur grand avantage était sans doute un choix plus avantageux des substances (l'eau et la paraffine) et des températures.

Zavoisky parvint à la résonance paramagnétique par une voie voisine de la nôtre. En étudiant la relaxation paramagnétique à des fréquences de l'ordre de 10^8 hertz à l'aide d'un dispositif remarquablement sensible dans des paramagnétiques dilués, il découvrit un maximum obtus dans un champ faible perpendiculaire, qui fut ensuite interprété par Frenkel comme dû à une résonance magnétique. En employant ensuite les dispositifs puissants développés pendant la guerre pour le radar, il multiplia sa fréquence par un facteur 30 et obtint une résonance nette et incontestable.

Pendant ce minimum de notre productivité scientifique, je passai d'Amsterdam à Leyde où je devins directeur du laboratoire où j'avais fait mes études. Il était relativement facile de reprendre après la guerre les anciens sujets de recherches, qui n'avaient pas perdu leur intérêt, comme celles sur l'hélium liquide ou la désaimantation adiabatique. Mais il était difficile de rattraper le temps perdu dans les domaines nouveaux et dans ceux où l'on était techniquement en retard. Je rentrais à cette époque régulièrement de mes voyages avec des instruments et des accessoires dans ma valise. Les Anglais m'ont fait cadeau de plus d'un klystron et, en 1947, je passais des journées entières dans les petites boutiques de Cortland Street, à New-York, pour dépenser un crédit, mis à ma disposition par la Fondation Rockefeller, en achetant du matériel de surplus. Mais on ne parvint pas à grand-chose avant que j'eusse emmené Bloembergen, qui s'était spécialisé sur les résonances magnétiques nucléaires chez Purcell, et avant que Bijl et Penrose eussent introduit chez nous les méthodes et les tubes employés par Griffiths et Bleaney à Oxford. Mais comme nous avions les avantages d'une large gamme de températures, de plusieurs électro-aimants,d'ateliers raisonnablement équipés et d'une bonne base générale pour l'étude des problèmes du magnétisme, nous pûmes bientôt jouer notre rôle modeste dans le défrichement du nouveau terrain ouvert à la recherche.

Pour le développement des appareillages électroniques, les contacts avec les chercheurs à l'E.N.S., à Paris, et chez Philips, à Eindhoven, se révélèrent utiles.

Parlons maintenant d'abord des recherches sur les résonances magnétiques nucléaires. Bloembergen a entrepris en 1948 trois séries de recherches d'une certaine portée. Dans une recherche, à laquelle nous avons déjà fait allusion, il a étudié les temps de relaxation t_1, des différents cristaux isolants

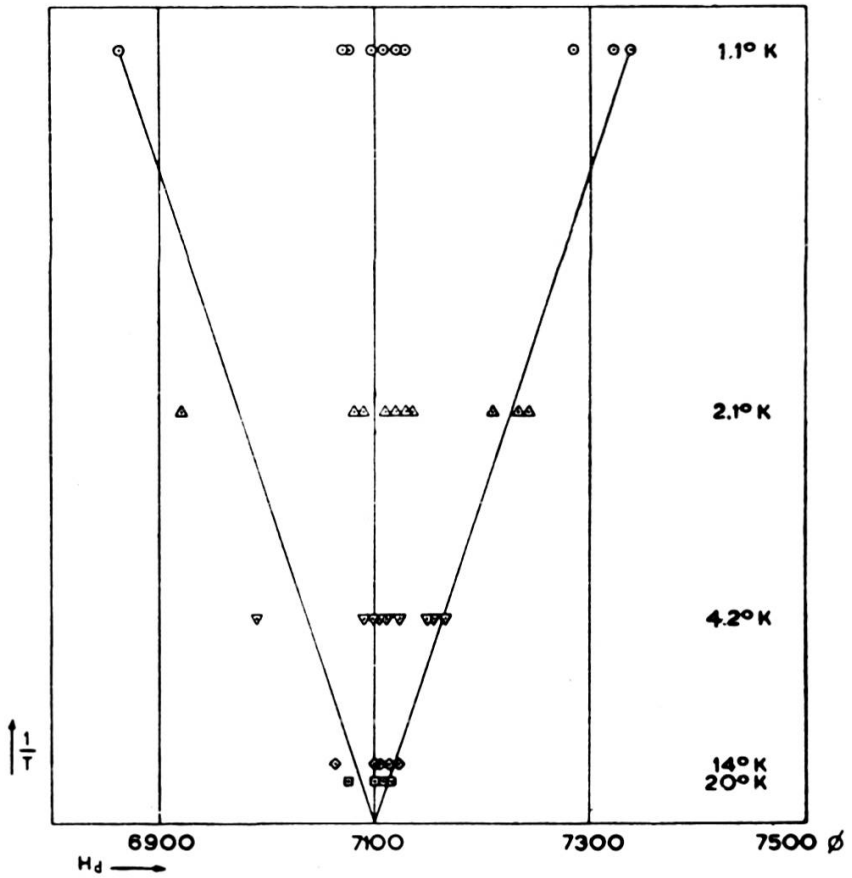

Fig. 3.

Décomposition de la bande de résonance des protons dans un cristal de $CuSO_4.5H_2O$ à cinq valeurs de la température (1949).

dans un grand intervalle de température [20]. La conclusion était que les impuretés paramagnétiques sont la cause des relaxations observées. Si ces impuretés sont rares, on arrive à des temps de relaxation énormes. Il s'y ajoutait quelques observations sur la dépendance de t_1 de la température T dans les métaux [24]. Le couplage des spins nucléaires avec le milieu dépend de la fonction propre des électrons de conduction à l'emplacement des noyaux. Ce sont ces mêmes fonctions propres qui conditionnent le « Knight shift » de la fréquence de résonance et Korringa [25] a proposé une relation théorique simple entre $t_1 T^{-1}$ et le déplacement de Knight. Il me semble

que le comportement de t_1 en fonction du taux des impuretés, des fautes cristallines, etc., dans les métaux, aussi bien que dans les cristaux isolants, présente un grand terrain de recherche resté presque en jachère.

Dans une troisième série de recherches, Bloembergen [26] s'occupa de la décomposition de la bande de résonance dans un cristal paramagnétique, le $CuSO_4.5H_2O$. Cette décomposition en un assez grand nombre de lignes est à peu près inversement proportionnelle à la température T. Apparemment, on observe pour chaque proton dans la cellule élémentaire la valeur

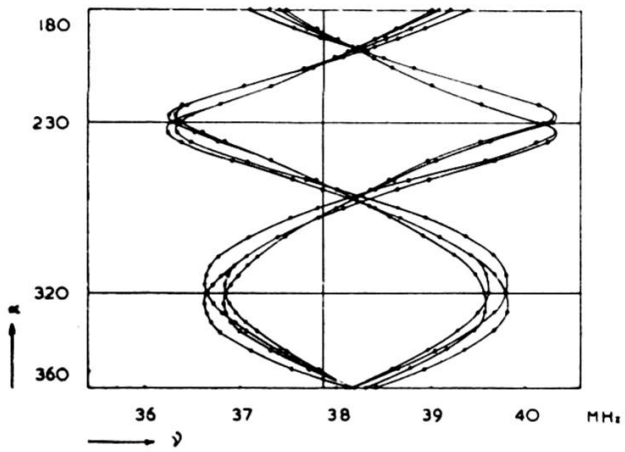

Fig. 4.

Décomposition de la bande de résonance des protons dans un cristal de $CuCl_2.5H_2O$ dans l'état antiferromagnétique; α indique la direction du champ continu dans le plan *ab* du cristal (1952).

absolue du champ local agissant sur lui. Ce champ local est la résultante du champ extérieur et du champ moyen, causé par l'entourage paramagnétique. Dans les paramagnétiques normaux, ce champ moyen suit la loi de Curie et est donc proportionnel au champ extérieur et inversement proportionnel à la température. On a l'impression que ce terrain aussi a été négligé depuis.

Après l'émigration regrettée de Bloembergen, Poulis a passé à l'étude des cristaux antiferromagnétiques et il a réalisé, partiellement en coopération avec Hardeman, une série de recherches remarquables [27] sur le $CuCl_2.2H_2O$. A une température de Néel T_N de 4,33° K, le cristal passe de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique. Ceci se traduit par une modification radicale dans la décomposition de la résonance protonique, cette décomposition montrant en dessous de T_N une symétrie marquée, qui est une preuve aussi directe de la réalité des deux sous-réseaux de Néel, aimantés en sens opposés, que celle fournie par la diffraction des neutrons.

Cette observation fut le point de départ de toute une série de recherches sur ce cristal. Poulis et Hardeman étudièrent le champ-seuil en fonction de son orientation et de la température, la valeur de l'aimantation spontanée des deux sous-réseaux en fonction de T, la position des protons dans le cristal et, tout récemment, le temps de relaxation t_1 des protons en fonction de T et de l'orientation. Ces résultats sont en accord excellent avec les données obtenues par les procédés conventionnels (susceptibilités et chaleur spécifique [28]) et par la résonance antiferromagnétique, dont je parlerai tout

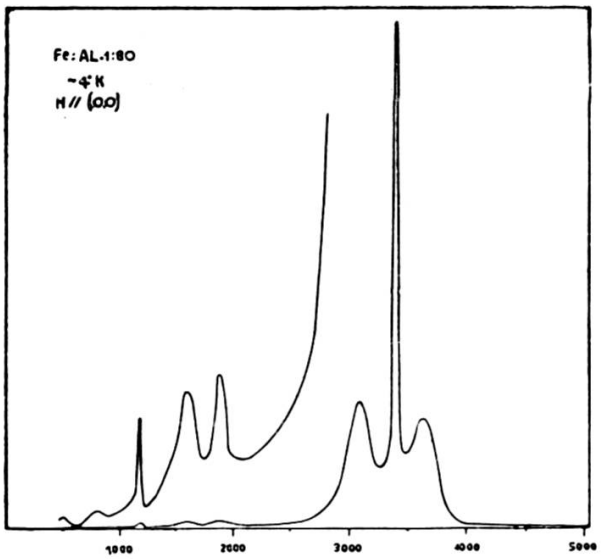

Fig. 5.

Résonance paramagnétique dans un cristal d'alun ammoniacal de fer dilué par l'aluminium.
Taux 1 : 80. Le champ continu est parallèle à l'axe (1, 0,0) (1951).

à l'heure. Mais comme les champs magnétiques et les fréquences de résonance sont mesurés avec une grande précision, les données obtenues ainsi sont souvent plus exactes que celles trouvées à l'aide des autres méthodes.

On fait, et on a fait aussi des études sur quelques autres cristaux antiferromagnétiques et sur les temps de relaxation dans les métaux, et tout récemment dans l'hydrogène liquide et solide, mais le morceau de résistance de ces dernières années a certainement été la résonance des protons dans le $CuCl_2.2H_2O$.

Quant aux résonances magnétiques dans le domaine des micro-ondes, on peut d'abord mentionner une remarque théorique formulée en coopéra-

tion avec Van Vleck sur la largeur de la bande de résonance dans les systèmes paramagnétiques où l'on trouve un échange considérable [29]. Des recherches faites par Halliday e.a. avaient montré que cette largeur dans les sels anhydres est souvent bien inférieure à la valeur théorique $\beta H_i/h$, où H_i est le champ interne mentionné plus haut. Un effet analogue s'était présenté dans les recherches sur la relaxation paramagnétique où l'absorption dans ces mêmes sels non hydratés est beaucoup plus intense et disparaît dans un champ transversal beaucoup plus faible que l'on déduirait de la grande valeur de H_i. L'échange cause donc une réduction considérable de la valeur effective de H_i, et détermine la largeur et la hauteur de la bande à fréquence zéro aussi bien que de la bande de résonance paramagnétique. Ce rétrécissement par échange fut l'objet d'un certain nombre de publications théoriques ultérieures.

A Leyde, on étudia assez tôt la résonance paramagnétique dans des cristaux d'alun de fer dilués à différents taux d'aluminium [30]. A côté des transitions permises pour la radiation dipolaire magnétique à $\Delta m_s = \pm 1$, on trouva des bandes correspondant à $\Delta m_s = \pm 2$, ± 3 et plus, et on prouva que ces sauts doubles, triples, etc. sont dus au champ électrique interne. On trouva et expliqua que les bandes $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$, $\frac{-3}{2} \rightarrow \frac{+3}{2}$, $\frac{-5}{2} \rightarrow \frac{+5}{2}$ sont beaucoup plus étroites que les autres bandes. La position des bandes n'était d'ailleurs pas en accord avec la supposition alors conventionnelle d'un champ électrique interne cubique et dans une analyse théorique, Meyer montra comment on peut interpréter les résultats en admettant un champ de symétrie trigonale [31]. Cette analyse restait une exception chez nous, car un groupe de théoriciens intéressés, comme celui qui établissait à Oxford une magnifique liaison entre la théorie et l'expérience, manquait à cette époque aux Pays-Bas.

Le chercheur anglais Penrose fit chez nous une découverte importante. En 1946, un examen superficiel du spectre d'émission du cuivre m'avait montré que les structures hyperfines dues au couplage du noyau avec les électrons $3d$ (et cela se trouvait être le cas aussi pour les électrons $4f$) n'étaient pas du tout négligeables. J'avais réfléchi à diverses conséquences que cela pouvait entraîner et je m'intéressais surtout à la possibilité d'orienter les noyaux par cette interaction aux températures très basses obtenues par désaimantation adiabatique. Mais j'avais aussi examiné l'influence de « l'interaction hyperfine » sur la chaleur spécifique des paramagnétiques et sur la résonance paramagnétique. Penrose, observant une décomposition

prononcée de la bande de résonance paramagnétique dans un cristal du sulphate de cuivre et d'ammonium, où le cuivre était dilué par le magnésium, sut l'interpréter comme une telle structure hyperfine [32]. Sa mort tragique quelques mois après cette découverte coupa court au développement de ses projets. Bleaney et autres, à Oxford, continuèrent son travail avec une énergie et une ingéniosité remarquables et par leurs travaux, les recherches sur les structures hyperfines des résonances paramagnétiques sont devenues une des applications les plus fascinantes des micro-ondes.

A Leyde, l'étude de la résonance paramagnétique fut limitée à une petite collection de sels hydratés et à quelques radicaux libres [33]. Tout récemment, on a commencé de se concentrer sur l'étude de la relaxation par la méthode de saturation. Depuis longtemps les résultats obtenus sur la relaxation paramagnétique aux températures de l'hélium liquide étaient mystérieux. Les temps de relaxation n'étaient pas aussi bien définis et aussi reproductibles qu'aux températures plus élevées et leur valeur absolue, ainsi que leur dépendance de la température, d'un champ continu et du taux de leur dilution étaient en désaccord avec les prévisions théoriques [34]. Mais les résultats récemment obtenus à la Rutgers University au moyen de la saturation de la résonance paramagnétique, sont en meilleur accord avec la théorie. Il semble donc que les mécanismes des deux relaxations diffèrent [34] et que — comme l'a suggéré il y a quinze ans déjà Van Vleck [35] — l'énergie peut être transportée à la surface des cristaux par une partie des ondes cristallines, tandis que les autres longueurs d'onde ne contribuent pas au transport. On va donc confronter les deux procédés pour étudier la relaxation.

Mais l'effort de notre petit groupe de chercheurs dans ce domaine s'est concentré les dernières années avant tout sur la découverte et l'étude de la résonance antiferromagnétique. Kittel avait fait remarquer que le champ moléculaire de Weiss dans un ferromagnétique n'influence pas la fréquence de la résonance magnétique parce que ce champ est par définition parallèle à l'aimantation et ne provoque pas de couple dynamique sur elle. Mais ceci ne s'applique pas aux champs de Néel dans un antiferromagnétique, qui sont non pas antiparallèles à l'aimantation du sous-réseau, sur lequel ils agissent, mais antiparallèles à celle de l'autre sous-réseau [36]. Il fallait donc s'attendre à des fréquences de résonance bien différentes de celles de la résonance paramagnétique, mais qui auraient une dépendance assez compliquée de la direction et de la valeur du champ continu. C'est, en effet, ce qu'on a trouvé et l'analyse des différentes bandes de résonance,

et parfois leurs largeurs, leurs intensités et leur polarisation en fonction de la température et de la direction du champ aux fréquences de 4000, 9400 et 32 000 mégahertz ont demandé pour le $CuCl_2.2H_2O$ quelques années de travail sérieux pour le groupe en question [37]. Ubbink et Gerritsen, qui ont fait la plus grande partie de ce travail, ont pu présenter avec succès l'analyse théorique des résultats [38] sur la base du modèle de Néel. Cette analyse fut complétée sur quelques points essentiels par les théoriciens japonais Nagamiya et Yosida [39]. L'anisotropie relative du champ moléculaire de Néel joue un rôle central et les champs-seuils H^* sont de l'ordre de ce champ de Néel multiplié par deux fois la racine de cette anisotropie relative, tandis que les fréquences de résonance dans le champ nul sont de l'ordre de $\beta H^*/h$. Les H^* dans le $CuCl_2.2H_2O$ sont de l'ordre de 10^4 oersteds et les fréquences de résonances dans le champ nul sont donc de l'ordre de 30 000 mégahertz. Pour une fréquence plus petite que celle-là, il ne faut s'attendre qu'à deux résonances [40] tout près de H^*. Il est plausible que dans les cristaux avec une température de Néel bien plus élevée, ces champs et ces fréquences sont en dehors de l'intervalle usuel des appareillages, ce qui explique les résultats négatifs obtenus par plusieurs chercheurs.

Je ne suis pas très qualifié pour vous présenter un rapport sur les recherches faites aux Pays-Bas en dehors des centres où j'ai travaillé moi-même. Je me borne donc à vous signaler les théories et expériences intéressantes faites dans le laboratoire de Philips à Eindhoven [41] par Polder, Beljers, Van Wieringen, Smit et autres. Il s'agit surtout de la résonance ferromagnétique dans les ferrites, qui ajoutent un intérêt technique à leur intérêt scientifique. J'ai été frappé d'apprendre que le $BaFe_{12}O_{19}$ — la substance-base du ferroxdure — a une anisotropie marquée qui comporte l'existence d'un champ-seuil auquel la direction de l'aimantation se réoriente brusquement. Ce champ-seuil rappelle celui qu'on rencontre dans le $CuCl_2.2H_2O$ et autres cristaux antiferromagnétiques. Il est curieux qu'au voisinage de ce champ-seuil ferromagnétique, on trouve également deux résonances magnétiques, qui sont similaires à celles discutées pour le $CuCl_2.2H_2O$. Un autre groupe de recherches s'occupe de l'effet Overhauser, qui demande, comme on sait, pour son observation la combinaison de la résonance nucléaire avec une saturation de la résonance électronique. On a trouvé que cet effet existe non seulement dans les métaux, mais aussi dans un radical libre et dans une solution ammoniacale de sodium.

Mon exposé vous a donné une vue d'ensemble des recherches sur les résonances magnétiques auxquelles j'ai coopéré dès leurs origines, et des directions dans lesquelles progressent leurs branches actuelles. J'ai démontré qu'elles découlent de celles sur la relaxation paramagnétique avec lesquelles elles restent en interaction féconde.

J'ai apporté une contribution à l'histoire de ces résonances, mais je n'ai pas entrepris d'écrire cette histoire. Je me rends compte que dans les autres centres de recherche, d'autres influences ont conditionné et stimulé le développement des idées et le progrès des expériences, et je me suis borné à mentionner nos contacts fertiles avec quelques-uns de ces autres centres.

Mon exposé a incidemment montré comment des facteurs et des erreurs apparemment secondaires peuvent influencer le succès d'une recherche. Mais j'ai tenu à faire ressortir, d'autre part, que l'effort, qui ne conduit pas directement au résultat, n'est pas fait en vain. Il stimule les efforts des autres membres de la communauté scientifique internationale et on peut même être assez sûr que, dans le centre même où la recherche se fait, elle mène à des résultats et des développements de valeur, même si cette valeur n'est pas celle qu'on avait en vue.

RÉFÉRENCES

1. Fokker, A. D. et C. J. Gorter, *Z. Phys.*, *77* (1932), 166.
   Gorter, C. J., *Arch. du Musée Teyler*, *7* (1933), 378; *Nature*, *132* (1933), 931.
   Gorter, C. J. et H. B. G. Casimir, *Physica*, *1* (1934), 105; *Phys. Z.*, *35* (1934), 963.
   Nordheim, L. et C. J. Gorter, *Physica*, *2* (1935), 383.
   Wiersma, E. C. et C. J. Gorter, Comm. Leiden suppl. 73*c*; *Physica*, *12* (1932), 316.
2. Gorter, C. J., Thèse, 1932, Leiden, *Arch. du Musée Teyler*, *7* (1932), 183.
3. Lenz, W., *Phys. Z.*, *21* (1920), 613.
4. Ehrenfest, P., Comm. Leiden suppl. n° 44*b* (1920).
5. Breit, G. et H. Kamerlingh, Onnes, Comm. Leiden n° 168*b*.
6. Gorter, C. J., Comm. Leiden n° 241*e*; *Physica*, *3* (1936), 503; Comm. Leiden n° 247*b*; *Physica*, *3* (1936), 1006.
7. Waller, I., *Z. Phys.*, *79* (1932), 370.
8. Bloch, F., *Phys. Rev.*, *70* (1946), 460.
9. Gorter, C. J., *Paramagnetic Relaxation*, Elsevier (Amsterdam, New York, 1947).
10. Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, *5* (1937), 320.
11. Gorter, C. J., *Phys. Z.*, *35* (1934), 923.
    Kurti, N. et F. Simon, *Proc. Roy. Soc.*, London, A *149* (1935), 152.
12. Gorter, C. J., Comm. Leiden n° 247*a*; *Physica*, *3* (1936), 995.
13. Heitler, W. et E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, London, A *155* (1936), 640.

14. GORTER, C. J. et R. KRONIG, *Physica*, *3* (1936), 1009.
KRONIG, R., *Physica*, *5* (1938) 65 et *6* (1939), 33.
15. GORTER, C. J. et F. BRONS, *Physica*, *4* (1937), 579.
16. BROER, L. J. F. et D. C. SCHERING, *Physica*, *10* (1943), 631 et plusieurs tentatives non publiées.
17. RABI, I. I., J. R. ZACHARIAS et P. KUSCH, *Phys. Rev.*, *53* (1938), 318.
18. GORTER, C. J. et L. J. F. BROER, Comm. Leiden nº 266*a*; *Physica*, *9* (1942), 591.
19. BRUIN, F. et F. M. SCHIMMEL, *Physica*, *12* (1955), 867.
20. BLOEMBERGEN, N., Comm. Leiden nº 277*a*; *Physica*, *15* (1949), 405.
21. DIJKSTRA, L. J., Thèse, Amsterdam, 1943.
VOLGER, J., Thèse, Leiden, 1946.
22. BLOCH, F., W. W. HANSEN et M. PACKARD, *Phys. Rev.*, *69* (1946), 680.
PURCELL, E. M., H. C. TORREY et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, *69* (1946), 37.
23. ZAVOISKY, E. J., *J. Physics U.S.S.R.*, Moscou (1946), 197.
24. BLOEMBERGEN, N., Comm. Leiden nº 277; *Physica*, *15* (1949), 386.
POULIS, N. J., Comm. Leiden nº 281*b*; *Physica*, *16* (1950), 373.
25. KORRINGA, J., Comm. Leiden suppl. nº 101*b*; *Physica*, *16* (1950), 601.
26. BLOEMBERGEN, N., Comm. Leiden nº 280*c*; *Physica*, *16* (1950), 95.
POULIS, N. J., Comm. Leiden, nº 283*a*; *Physica*, *17* (1951), 392.
27. N. J. POULIS, J. VAN DEN HANDEL, J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, *Phys. Rev.*, *82* (1951), 552.
POULIS, N. J., Thèse, Leiden, 1952.
POULIS, N. J. et C. E. G. HARDEMAN, Comm. Leiden nº 287*a*; *Physica*, *18* (1952), 201; Comm. Leiden nº 288*b*; *Physica 18* (1952), 315; Comm. Leiden nº 288*e*; *Physica*, *18* (1952), 429; Comm. Leiden nº 291*d*; *Physica*, *19* (1953), 391; Comm. Leiden nº 294*a*; *Physica*, *20* (1954), 7.
28. VAN DEN HANDEL, J., H. M. GIJSMAN et N. J. POULIS, Comm. Leiden nº 290*c*; *Physica*, *18* (1952), 862.
FRIEDBERG, S. A., Comm. Leiden nº 289*d*; *Physica*, *18* (1952), 714.
29. GORTER, C. J. et J. H. VAN VLECK, Comm. Leiden suppl. nº 97*a*; *Phys. Rev.*, *72* (1947), 1128.
30. UBBINK, J., J. A. POULIS et C. J. GORTER, Comm. Leiden nº 283*b*; *Physica*, *17* (1951), 213.
31. MEYER, P., Thèse, Leiden, 1952; Comm. Leiden suppl. 103e; *Physica*, *17* (1951), 899.
32. PENROSE, R. P., Comm. Leiden nº 278*b*; *Nature*, London, *163* (1949), 992.
33. GERRITSEN, H. J., R. OKKES, H. M. GIJSMAN et J. VAN DEN HANDEL, Comm. Leiden nº 294*e*; *Physica*, *20* (1954), 13.
GIJSMAN, H. M., H. J. GERRITSEN et J. VAN DEN HANDEL, Comm. Leiden nº 294*d*; *Physica*, *20* (1954), 15.
GERRITSEN, H. J., Thèse, Leiden, 1955.
34. GORTER, C. J., L. C. VAN DER MAREL et B. BÖLGER, Comm. Leiden suppl. nº 189*c*; *Physica*, *22* (1955), 103.
35. VAN VLECK, J. H., *Phys. Rev.*, *59* (1941), 724 et 730.
36. KITTEL, C., *Phys. Rev.*, *82* (1951), 565.
37. UBBINK, J., J. A. POULIS, H. J. GERRITSEN et C. J. GORTER, Comm. Leiden nº 288*d*; *Physica*, *18* (1952), 361 et Comm. Leiden nº 293*a*; *Physica*, *19* (1953), 928.
GERRITSEN, H. J., R. OKKES, B. BÖLGER et C. J. GORTER, Comm. Leiden nº 300*b*; *Physica*, 21 (1955), 629.

GARBER, M. et H. J. GERRITSEN, Comm. Leiden n° 302*a*; *Physica*, *22* (1956), 189.

GERRITSEN, H. J. et M. GARBER, Comm. Leiden n° 302*b*; *Physica*, *22* (1956), 197.

GERRITSEN, H. J., M. GARBER et G. W. J. DREWES, Comm. Leiden n° 302*c*; *Physica*, *22* (1956), 213.

38. UBBINK, J., Comm. Leiden suppl. n° 105*b*; *Physica*, *19* (1953), 9; suppl. n° 105*c*; *Physica*, *19* (1953), 919.

GERRITSEN, H. J., Thèse, Leiden, 1955; Comm. Leiden suppl. n° 110*a*; *Physica*, *21* (1955), 639.

39. NAGAMIYA, T., *Progr. theor. Phys.*, *6* (1951), 350.

YOSIDA, K., *Progr. theor. Phys.*, *7* (1952), 25 et 425.

40. HARDEMAN, C. E. G., et N. J. POULIS, Comm. Leiden n° 300*c*; *Physica*, *21* (1955), 728.

41. POLDER, D., *Physica*, *15* (1949) 253; *Phil. Mag.* *49* (1949) 99.

BELJERS, H. G., *Physica*, *17* (1951), 269.

VAN WIERINGEN, J. S., *Physica*, *19* (1954), 397.

BELJERS, H. G., L. VAN DER KINT et J. S. VAN WIERINGEN, *Phys. Rev.*, *95* (1954), 1683.

SMIT, J. et H. G. BELJERS, *Philips Res. Rep.*, *10* (1955).