Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 27 (1954)
Heft: IV

Artikel: Sur la forme des courbes de résonance paramagnétique
Autor: Lacroix, Roger
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112516

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: 07.01.2026

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

Copyright 1954 by Schweizerische Physikalische Gesellschaft.
Société Suisse de Physique. – Società Fisica Svizzera.
Nachdruck verboten. – Tous droits réservés. – Printed in Switzerland.

Sur la forme des courbes de résonance paramagnétique

par **Roger Lacroix.**

(12 IV 1954.)

Résumé. Cette étude a pour but l'examen à la fois mathématique et expérimental des formes des courbes d'absorption et de dispersion rencontrées dans la résonance paramagnétique électronique.

Le calcul, qui est conduit pour des résonances présentant la forme de LORENTZ ou de GAUSS, met en évidence le fait que les courbes se comportent essentiellement différemment, selon qu'elles sont décrites en fonction de la fréquence ou du champ magnétique statique. Cette différence est particulièrement grande pour des courbes larges.

Une méthode de mesure des deux composantes de la susceptibilité paramagnétique complexe est décrite et un accord satisfaisant est trouvé entre l'expérience et les points essentiels de la théorie.

I. Introduction.

Lorsqu'un corps paramagnétique, placé dans un champ magnétique statique H_0, est soumis à un champ magnétique oscillant $H_1 e^{j 2\pi \nu t}$ de fréquence ν perpendiculaire au premier, il s'y induit une aimantation de même fréquence qui, dans un corps isotrope, est parallèle à H_1 et vaut $M_1 e^{j 2\pi \nu t}$.

On définit la susceptibilité complexe de haute fréquence par la relation:

$$\chi = \chi' - j\chi'' = \frac{M_1}{H_1}.$$

χ tend vers la valeur réelle χ_0 lorsque ν s'annule. χ' et χ'' sont fonction non seulement de la fréquence ν, mais encore du champ statique H_0.

Il est important de noter que les valeurs que prennent χ' et χ'' en fonction de ν ne sont pas indépendantes, mais sont liées par les formules de KRAMERS-KRONIG[1])

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi} \text{v.p.} \int_0^\infty \frac{\nu' \chi''(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \tag{1}$$

$$\chi''(\nu) = -\frac{2}{\pi} \text{v.p.} \int_0^\infty \frac{\nu \chi'(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' , \tag{2}$$

v.p. signifiant la valeur principale au sens de CAUCHY de l'intégrale divergente, c'est-à-dire:

$$\text{v.p.} \int_0^\infty \frac{\varphi(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' = \lim_{\varepsilon = 0} \left[\int_0^{\nu-\varepsilon} \frac{\varphi(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' + \int_{\nu+\varepsilon}^\infty \frac{\varphi(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \right].$$

L'absorption d'énergie aux dépens du champ de haute fréquence[2]) est proportionnelle, par période, à χ'', qui s'exprime en fonction de ν par la forme:

$$\chi'' = \nu f(\nu) .$$

Si on considère que $\chi'(\nu = 0)$ vaut χ_0, la susceptibilité statique, on obtient comme cas particulier de l'équation (1) la relation:

$$\int_0^\infty \frac{\chi''(\nu)}{\nu} d\nu = \int_0^\infty f(\nu)\, d\nu = \frac{\pi}{2} \chi_0 . \tag{3}$$

Les expressions que nous avons pour représenter les courbes de résonance sont des fonctions de la fréquence ν, le champ H_0 étant supposé constant, alors que les observations portent en général sur des courbes mesurées à champ variable et fréquence constante.

Le but de notre travail sera donc d'étudier l'incidence du choix de $f(\nu)$ sur la forme de χ' et χ'' en fonction de H_0 qui, nous le verrons, est différente de celle en fonction de ν.

Il sera intéressant de mettre en évidence les propriétés qui ne dépendent pas de ce choix; en particulier le changement d'allure des courbes d'absorption et de dispersion lorsque les raies deviennent larges.

D'autre part, nous étudierons le comportement des courbes pour les fonctions $f(\nu)$ choisies et le comparerons avec des résultats expérimentaux.

II. Expression mathématique des formes de courbe.

Lors des expériences de résonance paramagnétique électronique, on observe dans de nombreux cas une courbe d'absorption présentant une raie unique pour la fréquence $\nu_0 = g\beta\mu_0 H_0/h$*). C'est essentiellement pour les expériences se présentant sous cet aspect, que nous calculerons en détail les formes de courbe.

La théorie ne permet pas, dans l'état actuel, de déterminer rigoureusement la fonction $f(\nu)$ donnant la forme des courbes.

*) g est le facteur spectroscopique, $\beta = 0{,}9273 \cdot 10^{-23}$ Am² le magnéton de BOHR et $\mu_0 = 1{,}257 \cdot 10^{-6}$ Vs/Am la perméabilité du vide. La constante de PLANCK h est exprimée en joule. sec et H_0 en A/m.

Cependant BROER[3]) a montré qu'il était théoriquement possible d'obtenir la valeur des intégrales

$$\int_0^\infty f(\nu)\, \nu^{2n}\, d\nu .$$

VAN VLECK[4]) a calculé pratiquement les trois premières et en a tiré les moyennes $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ et $\langle \Delta\nu^4 \rangle$. Il résulte de ses calculs que, si l'interaction d'échange entre spins est faible, le rapport $\langle \Delta\nu^2 \rangle^2 / \langle \Delta\nu^4 \rangle$ est en accord avec celui qu'on attendrait d'une courbe de GAUSS. Des courbes de ce type ont effectivement été observées par KUMAGAI[5]) et ses collaborateurs.

Nous choisirons donc pour première hypothèse de travail la forme

$$f(\nu) = A\, e^{-\varrho^2 (\nu - \nu_0)^2}.$$

Cependant, lorsque l'interaction d'échange est forte, le rapport des moyennes ne peut être satisfait que par une courbe plus effilée que celle de GAUSS[4]). ANDERSON et WEISS[6]) ont montré que la raie présente alors l'allure d'une courbe de LORENTZ, mais décroît beaucoup plus rapidement si on s'éloigne assez de la résonance. L'expérience a également confirmé ce fait[5]).

En conséquence, nous adopterons comme seconde hypothèse sur $f(\nu)$ la courbe de LORENTZ

$$f(\nu) = \frac{A}{1 + \varrho^2 (\nu - \nu_0)^2}$$

en sachant bien qu'elle ne peut être valable que dans un voisinage plus ou moins étendu du sommet.

Cette décroissance rapide en dehors de la région centrale nous permet d'attendre un comportement de GAUSS pour une fréquence élevée, c'est-à-dire pour un champ magnétique faible si on observe à fréquence constante et champ H_0 variable. C'est pourquoi nous calculerons $\chi'(H_0)$ et $d\chi'/dH_0$ pour $H_0 = 0$ en posant pour $f(\nu)$

$$f(\nu) = \frac{A\, e^{-t^2 \varrho^2 (\nu - \nu_0)^2}}{1 + \varrho^2 (\nu - \nu_0)^2} \quad \text{avec } t^2 \ll 1$$

où la fonction de GAUSS $e^{-t^2 \varrho^2 (\nu - \nu_0)^2}$ assure la décroissance rapide loin de la résonance. Nous vérifierons du reste que les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec l'expérience.

1. *Courbes d'absorption.*

Pour simplifier l'écriture, nous avons normalisé les fréquences au moyen des notations suivantes:

$$a = \varrho\, \nu \qquad b = \varrho\, \nu_0 = \frac{\varrho\, g\, \beta\, \mu_0\, H_0}{h}$$

$$x = \varrho\, \nu' \quad \text{variable d'intégration.}$$

a) Courbe de Lorentz.

Selon la notation qui vient d'être définie, nous aurons pour l'absorption:

$$\chi''(a, b) = A(b) \frac{a}{1 + (a - b)^2}.$$

La relation de normalisation (3) devient:

$$A(b) \int_0^\infty \frac{dx}{1 + (x - b)^2} = \frac{\pi}{2} \chi_0$$

d'où

$$A(b) = \frac{\chi_0}{1 + \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,tg} b}$$

$$\chi''(a, b) = \frac{\chi_0\, a}{\left(1 + \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,tg} b\right)(1 + (a - b)^2)}. \tag{4}$$

Pour un champ H_0 nul, on retombe sur la courbe de Debye:

$$\chi''(a, o) = \frac{\chi_0\, a}{1 + a^2}.$$

D'autre part, lorsque la résonance a lieu pour a ou b grand, on retrouve la courbe bien connue:

$$\chi''(a, b) \cong \frac{\chi_0\, a}{2} \frac{1}{1 + (a - b)^2}.$$

b) Courbe de Gauss.

L'absorption prend la forme:

$$\chi''(a, b) = A(b)\, a e^{-(a-b)^2}$$

$$A(b) \int_0^\infty e^{-(x-b)^2} dx = \frac{\pi}{2} \chi_0$$

$$A(b) = \frac{\sqrt{\pi}\, \chi_0}{1 + \Phi(b)}$$

où $\Phi(x)$ est l'intégrale d'erreur

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

$$\chi''(a, b) = \frac{\sqrt{\pi}\, \chi_0\, a\, e^{-(a-b)^2}}{1 + \Phi(b)}. \tag{5}$$

En général, on observe les courbes de résonance en maintenant la fréquence ν constante et en faisant varier le champ magnétique H_0. Ce qui nous intéressera sera donc l'allure de la courbe en fonction de b pour une valeur fixe de a. Si a est grand, la courbe présente la même forme que $f(\nu)$; par contre, elle n'a plus de maximum

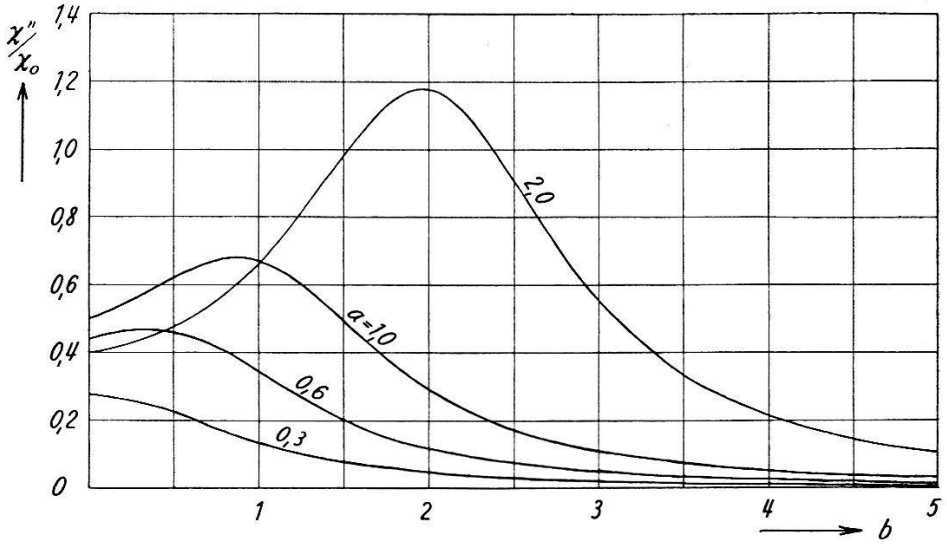

Fig. 1.

lorsque a est assez petit. Cette particularité apparaît pour $a < 0{,}354$ dans le cas de Lorentz et pour $a < 0{,}564$ dans le cas de Gauss. *Cela revient donc à dire que le maximum n'est plus observable en fonction de H_0 lorsque la fréquence à laquelle on fait la mesure est trop inférieure à la largeur de courbe.* De plus, pour des courbes très larges, même lorsque le maximum existe, il ne coïncide pas avec la résonance.

Nous avons tracé sur la figure 1 $\chi''(a, b)$ en fonction de b dans le cas de Lorentz pour quelques valeurs du paramètre a.

2. *Courbes de dispersion.*

Nous allons calculer χ' à partir de χ'' au moyen de la formule (1). Au préalable, nous transformerons en une intégrale convergente cette relation qui, sous la forme de la valeur principale d'une intégrale divergente, rend le calcul malaisé.

Pour calculer

$$\text{v.p.} \int_0^\infty \frac{\varphi(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu'$$

il est commode de poser:

$$\varphi(\nu') = \varphi(\nu) + (\nu' - \nu)\, \varphi_1(\nu')$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty \frac{\varphi(\nu')\, d\nu'}{\nu'^2 - \nu^2} = \text{v.p.} \int_0^\infty \frac{\varphi(\nu)\, d\nu'}{\nu'^2 - \nu^2} + \int_0^\infty \frac{\varphi_1(\nu')\, d\nu'}{\nu' + \nu}$$

or

$$\text{v.p.} \int_0^\infty \frac{d\nu'}{\nu'^2 - \nu^2} = \frac{1}{2\nu} \lim_{\varepsilon = 0} \left\{ \left[\ln \left| \frac{\nu' - \nu}{\nu' + \nu} \right| \right]_0^{\nu - \varepsilon} + \left[\ln \left| \frac{\nu' - \nu}{\nu' + \nu} \right| \right]_{\nu + \varepsilon}^\infty \right\} =$$

$$= \frac{1}{2\nu} \lim_{\varepsilon = 0} \left\{ \ln \frac{2\nu + \varepsilon}{2\nu - \varepsilon} \right\} = 0 .$$

En conséquence, on peut écrire:

$$\text{v.p.} \int_0^\infty \frac{\varphi(\nu')\, d\nu'}{\nu'^2 - \nu^2} = \int_0^\infty \frac{\varphi(\nu') - \varphi(\nu)}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu'$$

où le second membre de l'équation est une intégrale convergente $\varphi(\nu')$ étant évidemment supposée bornée sur tout l'intervalle d'intégration.

Faisant usage de cette relation, nous donnerons aux formules de Kramers-Kronig la forme suivante:

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu' \chi''(\nu') - \nu \chi''(\nu)}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \tag{6}$$

$$\chi''(\nu) = -\frac{2\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi'(\nu') - \chi'(\nu)}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' . \tag{7}$$

Si nous utilisons les notations du paragraphe précédent, l'équation (6) s'écrira:

$$\chi'(a, b) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x \chi''(x, b) - a \chi''(a, b)}{x^2 - a^2} dx . \tag{8}$$

a) Courbe de Lorentz.

Nous calculerons $\chi'(a, b)$ en introduisant dans l'équation (8) χ'' donné par l'équation (4)

$$\chi'(a, b) = \frac{2}{\pi} \frac{\chi_0}{\left(1 + \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,tg} b\right)} \int_0^\infty \frac{dx}{x^2 - a^2} \left[\frac{x^2}{1 + (x - b)^2} - \frac{a^2}{1 + (a - b)^2} \right]$$

$$= \frac{\chi_0}{\left(\frac{\pi}{2} + \operatorname{arc\,tg} b\right)(1 + (a - b)^2)} \left[\int_0^\infty \frac{(1 + b^2)\, dx}{1 + (x - b)^2} - 2ab \int_0^\infty \frac{x\, dx}{(x + a)(1 + (x - b)^2)} \right].$$

Les fonctions à intégrer possédant une primitive élémentaire, l'intégration s'effectue aisément.

$$\frac{\chi'(a,b)}{\chi_0} = 1 - \frac{a}{2}\left[\frac{(a-b)}{1+(a-b)^2} + \frac{(a+b)}{1+(a+b)^2}\right] - \\ - \frac{a^2 b\,(2\ln a - \ln(1+b^2))}{\left(\frac{\pi}{2} + \operatorname{arc\,tg} b\right)(1+(a-b)^2)(1+(a+b)^2)}. \tag{9}$$

Comme nous l'avons déjà remarqué pour l'absorption, si $b = 0$, on retrouve la courbe de Debye

$$\chi'(a,o) = \frac{\chi_0}{1+a^2}.$$

D'autre part, lorsque a ou b est très grand, on remarque la forme classique de la courbe de dispersion:

$$\chi'(a,b) \cong -\frac{\chi_0 a}{2}\frac{a-b}{1+(a-b)^2}.$$

b) Courbe de Gauss.

Il nous faut, cette fois-ci, substituer l'équation (5) dans l'équation (8)

$$\chi'(a,b) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\chi_0}{(1+\Phi(b))}\int_0^\infty \frac{dx}{x^2-a^2}\left[x^2 e^{-(x-b)^2} - a^2 e^{-(a-b)^2}\right]$$

on peut transformer

$$\int_0^\infty \frac{dx}{x^2-a^2}\left[x^2 e^{-(x-b)^2} - a^2 e^{-(a-b)^2}\right] =$$

$$= \int_0^\infty e^{-(x-b)^2}\,dx + a^2\int_0^\infty \frac{e^{-(x-b)^2} - e^{-(a-b)^2}}{x^2-a^2}\,dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}(\Phi(b)+1) + a^2 I$$

en posant

$$I = \int_0^\infty \frac{e^{-(x-b)^2} - e^{-(a-b)^2}}{x^2-a^2}\,dx$$

d'où

$$\chi'(a,b) = \chi_0\left\{1 + \frac{2a^2 I}{\sqrt{\pi}\,(1+\Phi(b))}\right\}. \tag{10}$$

Le calcul de I, que nous donnons en appendice, nous conduit aux deux formes suivantes pour $\chi'(a, b)$

$$\frac{\chi'(a,b)}{\chi_0} = 1 + \frac{a}{1+\Phi(b)} \times$$

$$\times \left\{ e^{-(b-a)^2} \left[\int_0^b e^{(y-a)^2} (\Phi(y)+1)\, dy - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \overline{Ei}(a^2) - e^{a^2} F(a) \right] - \right.$$

$$\left. - e^{-(b+a)^2} \left[\int_0^b e^{(y+a)^2} (\Phi(y)+1)\, dy - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \overline{Ei}(a^2) + e^{a^2} F(a) \right] \right\} \quad (11)$$

$$\frac{\chi'(a,b)}{\chi_0} = 1 + \frac{a}{1+\Phi(b)} \times$$

$$\times \left\{ e^{-(b-a)^2} \left[\int_0^{b-a} e^{z^2} (\Phi(z+a)+1)\, dz - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} Ei(-a^2) \right] - \right.$$

$$\left. - e^{-(b+a)^2} \left[\int_0^{b+a} e^{z^2} (\Phi(z-a)+1)\, dz - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} Ei(-a^2) \right] \right\} \quad (12)$$

où $\overline{Ei}(x)$ et $Ei(-x)$ sont les fonctions exponentielles intégrales*) et

$$F(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2}\, dt$$

une fonction dont une table a été calculée par MILLER et GORDON[7]).

Lorsque b est supérieur à 3, l'expression (12) se réduit à

$$\frac{\chi'(a,b)}{\chi_0} = 1 + a[F(b-a) - F(b+a)]$$

avec une erreur absolue inférieure à 10^{-3}.

On a $b > 3$ pour des courbes relativement étroites, pour lesquelles

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_0} < 0{,}56\,.$$

Enfin lorsque la courbe est très étroite, on a $b \gg 1$ et dans la région de la résonance $b-a/a \ll 1$. Il en résulte:

$$\frac{\chi'(a,b)}{\chi_0} \cong a F(b-a)$$

avec une erreur relative de l'ordre de $1/b$.

*) cf. Tables JAHNKE et EMDE[8]).

Ce dernier résultat a été obtenu directement par PAKE et PURCELL[9]), qui ont étudié le cas particulier des courbes très étroites (résonance nucléaire).

On peut faire au sujet des courbes de dispersion des deux types une remarque analogue à celle que nous avons faite pour les courbes

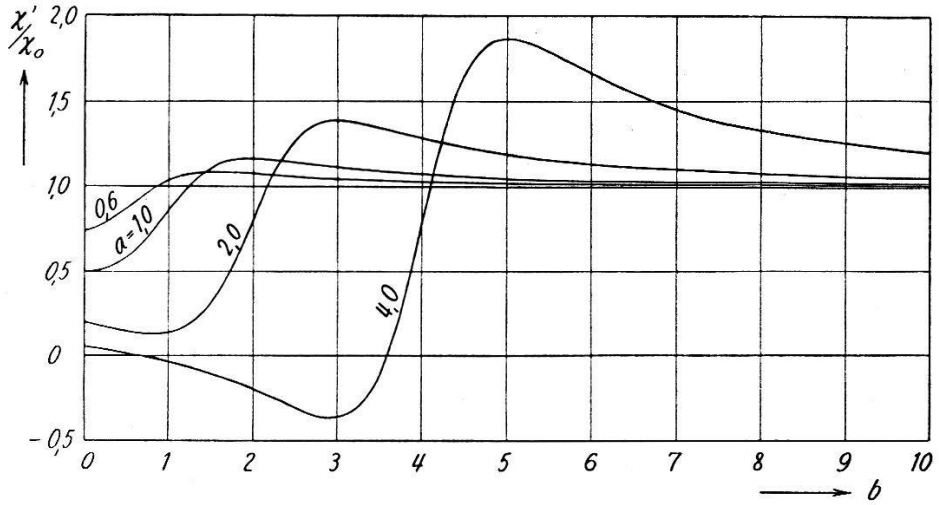

Fig. 2.

d'absorption. Lorsque a, qu'on suppose maintenu constant, est trop petit, la courbe en fonction de b perd son allure de courbe de dispersion, car son minimum disparaît. Cette disparition a lieu

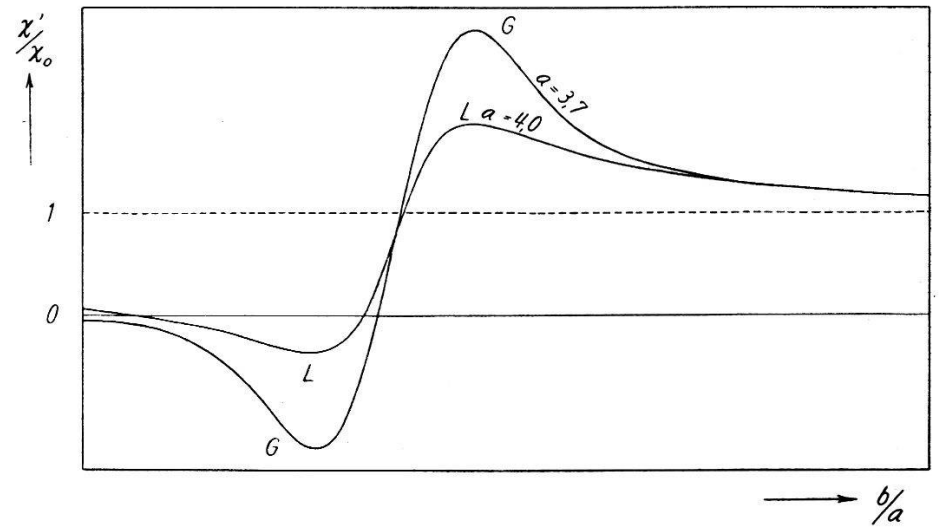

Fig. 3.

pour $a < 1$ dans le cas de LORENTZ et pour $a < 1{,}337$ dans le cas de GAUSS. Par contre, si on laisse b constant, la courbe en fonction de a conserve ses deux extremums quel que soit b.

Nous avons tracé sur la figure 2 $\chi'(a, b)$ en fonction de b dans le cas de LORENTZ pour quelques valeurs du paramètre a.

Nous avons d'autre part comparé sur la figure 3 une courbe de GAUSS et une courbe de LORENTZ correspondant à la même largeur de raie.

c) *Courbe mixte.*

Dans ce cas la fonction $f(\nu)$ prend la forme:

$$f(\nu) = \frac{A\, e^{-t^2 \varrho^2 (\nu - \nu_0)^2}}{1 + \varrho^2 (\nu - \nu_0)^2} \quad \text{avec} \quad t^2 \ll 1 .$$

Le calcul de $\chi'(a, b)$ à partir de

$$\chi''(a, b) = \frac{A(b)\, a\, e^{-t^2 (a-b)^2}}{1 + (a-b)^2} \tag{13}$$

apparaissant d'une extrême complexité, nous nous sommes contenté de calculer $\chi'(b = 0)$ en fonction de a.

Utilisant la relation de normalisation (3) qui devient

$$A(b) \int_0^\infty \frac{e^{-t^2 (x-b)^2}}{1 + (x-b)^2}\, dx = \frac{\pi}{2} \chi_0$$

on a

$$A(0) \int_0^\infty \frac{e^{-t^2 x^2}}{1 + x^2}\, dx = \frac{\pi}{2} \chi_0$$

d'où en calculant l'intégrale:

$$\int_0^\infty \frac{e^{-t^2 x^2}}{1 + x^2}\, dx = \frac{\pi}{2} e^{t^2} (1 - \Phi(t))$$

on trouve:

$$A(0) = \frac{\chi_0\, e^{-t^2}}{1 - \Phi(t)}$$

et

$$\chi''(a, 0) = \frac{\chi_0\, e^{-t^2}}{1 - \Phi(t)} \frac{a\, e^{-t^2 a^2}}{1 + a^2} . \tag{14}$$

Introduisant (14) dans (8) on obtient:

$$\chi'(a, 0) = \frac{2}{\pi} \frac{\chi_0\, e^{-t^2}}{1 - \Phi(t)} \int_0^\infty \left[\frac{x^2 e^{-t^2 x^2}}{1 + x^2} - \frac{a^2 e^{-t^2 a^2}}{1 + a^2} \right] \frac{dx}{x^2 - a^2} .$$

Cette intégrale se ramène aisément à d'autres, calculées dans les pages qui précèdent. Il en résulte:

$$\chi'(a, 0) = \frac{\chi_0}{1 + a^2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-t^2}}{1 - \Phi(t)}\, a\, F(at) \right] . \tag{15}$$

Il est intéressant de noter que pour une valeur très faible de t, $\chi'(a, 0)$ peut être fortement modifié, alors que la courbe d'absorption peut ne voir son allure que peu changée. Ainsi, pour $t = 0{,}1$ et $a = 2$, $\chi'(2{,}0)$ est diminué de 50%, alors que $\chi''(2{,}0)$ ne l'est que de 4%.

Nous avons également calculé la dérivée $d\chi'/db$ $(b = 0)$. A l'issue d'un calcul assez ardu, nous avons obtenu:

$$\frac{d\chi'}{db}(a,0) = -\frac{2}{\pi}\frac{\chi_0 e^{-t^2}}{[1-\Phi(t)]}\frac{a^2}{(1+a^2)^2}\Big\{[1+(1+a^2)t^2]\,\overline{Ei}(a^2t^2)\,e^{-a^2t^2} - \\ - Ei(-t^2)\,e^{t^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{e^{-t^2}}{1-\Phi(t)}\frac{1+a^2}{a}F(at)\Big\}. \quad (16)$$

III. Dispositif expérimental.

Le sel paramagnétique à étudier étant placé dans une cavité, il convient tout d'abord de calculer l'influence de la susceptibilité χ sur les paramètres caractéristiques de la cavité, c'est-à-dire sur la surtension Q et la fréquence propre ω_0.

L'admittance normalisée de la cavité s'exprime par la relation:

$$y = \frac{Y}{Y_0} = \frac{Q_1}{Q_0} + j\,Q_1\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)$$

où Y_0 est l'admittance caractéristique du guide d'onde d'arrivée, Q_0, le Q sans charge, et Q_1, le Q extérieur.

Pour la commodité du calcul, nous écrirons Y sous la forme d'une admittance équivalente exprimée en termes de circuit résonnant.

$$Y = G + j\,\omega\,C + \frac{1}{j\,\omega\,L}$$

ce qui nous donne:

$$\omega_0^2 = \frac{1}{LC} \qquad \frac{1}{Q_0} = G\,\omega_0\,L \qquad \frac{1}{Q_1} = Y_0\,\omega_0\,L.$$

Nous pourrons ainsi exprimer l'énergie magnétique contenue dans la cavité au moyen de la self équivalente et d'un courant équivalent.

$$\frac{1}{2}L\,I^2 = \frac{1}{2}\int_V \mu\,H^2\,dV = \frac{1}{2}\int_{V-V'} \mu_0\,H^2\,dV + \frac{1}{2}\int_{V'} \mu_0(1+\chi)\,H^2\,dV$$

où V et V' sont respectivement le volume total de la cavité et le volume occupé par le sel paramagnétique.

Il est commode de décomposer la self en deux termes:

$$L = L_1 + L_2(1+\chi) = L_0 + L_2\,\chi$$

en posant:

$$L_0 = L_1 + L_2$$

d'où

$$\frac{L_1}{L_0} = \frac{\int\limits_{V-V'} H^2\,dV}{\int\limits_V H^2\,dV} \qquad \frac{L_2}{L_0} = \frac{\int\limits_{V'} H^2\,dV}{\int\limits_{V'} H^2\,dV}.$$

Si χ était nulle, on aurait

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \text{ et } \frac{1}{Q_0} = G\,\omega_0\,L_0.$$

Pour $\chi \neq 0$, l'admittance équivalente s'écrit, en tenant compte du fait que $|\chi| \ll 1$:

$$Y = G + j\,\omega\,C + \frac{1}{j\,\omega\,L_0}\left(1 - \frac{\chi\,L_2}{L_0}\right).$$

Comme $\chi = \chi' - j\chi''$, on a:

$$Y = G + \frac{\chi''\,L_2}{\omega\,L_0^2} + j\,\omega\,C + \frac{1}{j\,\omega\,L_0}\left(1 - \chi'\,\frac{L_2}{L_0}\right).$$

La pulsation propre devient:

$$\omega_0 + \Delta\,\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}}\left(1 - \frac{1}{2}\,\chi'\,\frac{L_2}{L_0}\right) = \omega_0\left(1 - \frac{1}{2}\,\chi'\,\frac{L_2}{L_0}\right)$$

et, en se rappelant que $\omega \cong \omega_0$ dans la région de résonance et que $G\,\omega_0 L_0 \ll 1$, on a pour la surtension sans charge:

$$\frac{1}{Q_0} + \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = G\,\omega_0\,L_0 + \chi''\,\frac{L_2}{L_0}.$$

Il vient donc:

$$\Delta\,\omega = -\frac{\omega_0}{2}\,\frac{\chi' L_2}{L_0} \qquad \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{\chi''\,L_2}{L_0}.$$

Ce qui peut s'écrire:

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) - 2\,j\,\frac{\Delta\,\omega}{\omega} = (\chi'' + j\,\chi')\,\frac{\int\limits_{V'} H^2\,dV}{\int\limits_V H^2\,dV}. \tag{17}$$

Comme nous allons le voir, $\Delta(1/Q)$ et $\Delta\,\omega$ peuvent se mesurer par l'observation à l'oscillographe d'une courbe de résonance de cavité. Cette observation est possible au moyen du montage décrit par la fig. 4, que nous modifierons légèrement selon que nous voudrons mesurer l'une ou l'autre grandeur.

Considérons en deux plans symétriques par rapport au plan médian du Té magique les impédances Z_1 et Z_2 terminant les bras

1 et 2 du Té, ainsi que les coefficients de réflexion correspondants R_1 et R_2. On définit le coefficient de réflexion par

$$R = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} = \frac{1 - y}{1 + y}$$

où y est l'admittance normalisée.

Les propriétés bien connues du Té magique nous permettent de savoir que, si l'amplitude de l'onde arrivant par le bras 3 est E_0, celle de l'onde passant dans le bras 4 vaut $E = E_0 \, |R_1 - R_2| / 2$.

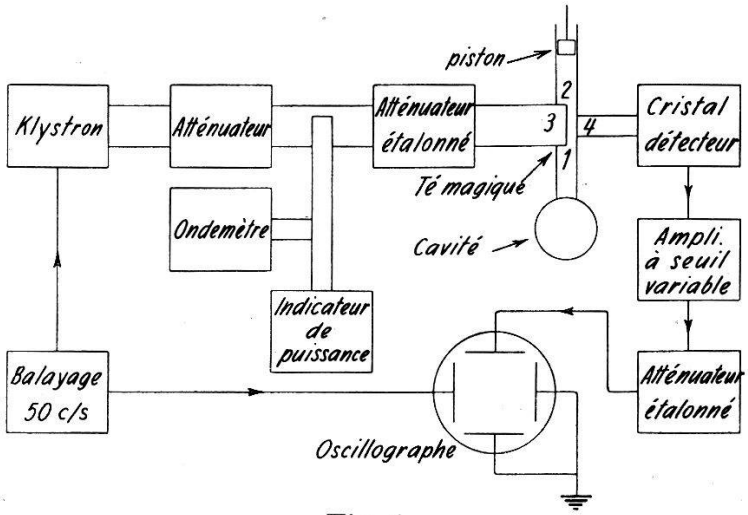

Fig. 4.

Le bras 1 est terminé par une cavité dont l'admittance, rapportée à un plan convenable, vaut

$$y_1 = \frac{Q_1}{Q_0} + j\, Q_1 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right).$$

Ainsi, lorsqu'on est loin de la résonance ($\omega \neq \omega_0$), comme $Q_1/Q_0 \sim 1$ et $Q_1 \gg 1$, on a en première approximation

$$y_1 \cong j\, Q_1 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)$$

et $R_1 \cong -1$.

Le piston du bras 2 étant parfaitement réfléchissant, on peut choisir sa position de manière à avoir $R_2 = -1$, d'où il résulte:

$$E = \frac{E_0}{2} \left| \frac{1 - y_1}{1 + y_1} + 1 \right| = \frac{E_0}{|1 + y_1|}. \tag{18}$$

En particulier:

$$E = \frac{E_0}{1 + Q_1/Q_0} = E_0 \frac{Q}{Q_1}$$

à la résonance et $E \cong 0$ loin de la résonance.

La tension de balayage de l'oscillographe étant proportionnelle à la variation de tension appliquée au réflecteur du klystron, c'est-

à-dire à sa dérive en fréquence, on observe sur l'écran la courbe de résonance de la cavité.

La mesure de $\Delta(1/Q)$ a nécessité la modification de schéma indiqué par la figure 5.

Dans ce montage, les deux cavités terminant les bras du Té sont réglées sur des fréquences propres différant de quelques mégacycles, si bien que chacune d'entre elles se comporte pratiquement comme

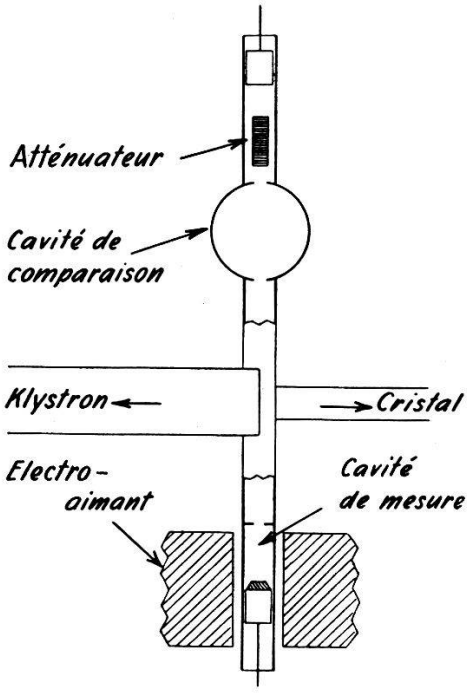

Fig. 5.

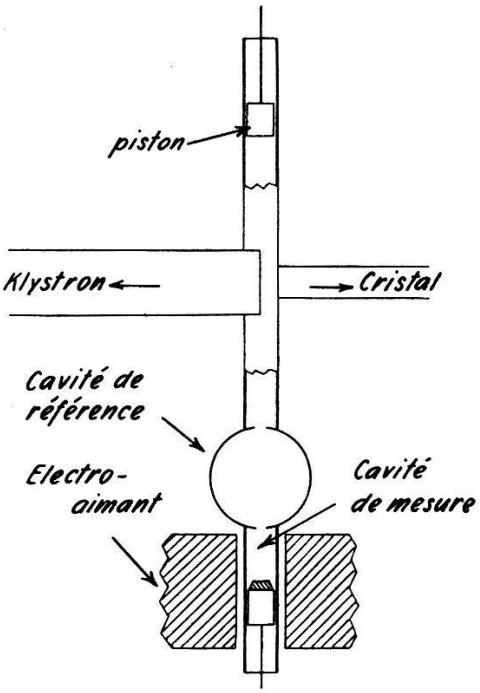

Fig. 6.

un court-circuit à la fréquence pour laquelle l'autre résonne et on observe ainsi côte à côte sur l'écran de l'oscillographe les deux courbes de résonance, ce qui en permet la comparaison.

La cavité de mesure est rectangulaire et résonne selon le mode TE_{101}. Le sel paramagnétique est déposé sur le piston qui la clôt.

La cavité de comparaison est une cavité cylindrique résonnant dans le mode TE_{011}. Elle est couplée à un tube-guide fermé par un piston et contenant un atténuateur. Lorsqu'un déplacement du piston amène le tube-guide au voisinage d'une longueur résonnante, il réagit sur la cavité dont il diminue la surtension dans un rapport considérable sans en faire varier notablement la fréquence propre. On peut ainsi ramener à la même amplitude les deux signaux de résonance apparaissant sur l'écran de l'oscillographe.

Les énergies reçues par le cristal détecteur sont trop élevées pour qu'on puisse faire l'hypothèse qu'il fonctionne selon une loi quadratique. Nous poserons donc que la tension appliquée à l'entrée de l'amplificateur, proportionnelle au courant dans le cristal, est

exprimée par la relation $V = f(E)$. En particulier, à la fréquence de résonance de la cavité de mesure, on aura $V_m = f(E_m)$ avec $E_m = E_0 Q/Q_1$. Si la surtension varie, la variation correspondante de V_m sera donnée par le développement:

$$\Delta V_m = -E_m f'(E_m)\left[Q\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)\right] + \left\{E_m f'(E_m) + \frac{1}{2}E_m^2 f''(E_m)\right\}\left[Q\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)\right]^2.$$

Dans ces mesures, $\Delta(1/Q)$ est proportionnel à χ'' et directement fonction du volume occupé par l'échantillon, ainsi qu'il ressort de l'équation (17). Ces deux grandeurs sont assez petites pour qu'on puisse négliger les termes en $[Q\Delta(1/Q)]^2$ sans commettre une erreur supérieure à 1%.

ΔV_m étant ainsi proportionnel à χ'', l'observation à l'oscillographe de la variation de hauteur de la courbe de résonance de la cavité de mesure donne immédiatement la valeur relative de χ''. Cette variation se lit par comparaison avec la courbe de résonance invariable de la cavité de référence. Comme elle est faible, on la rend mesurable en ne conservant, grâce à l'amplificateur à seuil variable, que les sommets du signal convenablement amplifié.

La variation de fréquence propre $\Delta\omega$ de la cavité de mesure a été observée au moyen du montage représenté sur la fig. 6, dans lequel cette cavité est directement couplée à une cavité de référence. Comme dans le cas précédent, ces cavités sont respectivement rectangulaire TE_{101} et cylindrique TE_{011}.

Afin de simplifier les calculs, nous considérerons la cavité rectangulaire comme un tube guide court-circuité, ce qu'elle est effectivement.

L'admittance relative du système, vue de l'entrée, vaut:

$$y = \frac{Q_1}{Q_p} + jQ_1\left(\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega_1}{\omega}\right) + \frac{Q_1}{Q_2}\coth\gamma l$$

où Q_p, Q_1, Q_2 sont respectivement le Q sans charge et les Q extérieurs d'entrée et de sortie de la cavité cylindrique, ω_1 sa pulsation propre et $\gamma = \alpha + j\beta$ la constante complexe de propagation dans le tube guide. l est la longueur équivalente du tube guide entre la sortie de la cavité et le piston de court-circuit.

Séparant partie réelle et partie imaginaire, on obtient:

$$y = \frac{Q_1}{Q_p} + \frac{Q_1}{Q_2}\frac{\operatorname{th}\alpha l(1+\operatorname{tg}^2\beta l)}{\operatorname{th}^2\alpha l + \operatorname{tg}^2\beta l} + j\left[Q_1\left(\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega_1}{\omega}\right) - \frac{Q_1}{Q_2}\frac{\operatorname{tg}\beta l(1-\operatorname{th}^2\alpha l)}{\operatorname{th}^2\alpha l + \operatorname{tg}^2\beta l}\right].$$

Développons cette expression dans le cas où la pulsation ω de l'onde incidente et la pulsation propre ω_2 de la cavité rectangulaire sont voisines de ω_1. Soient β et β_2 les constantes de propagation dans le tube guide pour les fréquences ω et ω_2. Par hypothèse

$\beta_2 l = \pi$ la cavité rectangulaire résonnant sur le premier mode. Il en résulte que tg βl reste petite et peut être développée sous la forme

$$\operatorname{tg} \beta l \cong (\beta - \beta_2) l \quad \text{ou} \quad \operatorname{tg} \beta l \cong A(\omega - \omega_2)$$

avec

$$A = \frac{\pi \omega_2}{\beta_2^2 c^2}.$$

Posons $x = \omega - \omega_1 \quad u = \omega_1 - \omega_2$ d'où $\operatorname{tg} \beta l = A(x+u)$.

Comme, d'autre part, th αl est à peu près constante, nous la remplacerons par la constante P, en comprenant dans ce terme les pertes supplémentaires dans le piston et par absorption diélectrique dans le sel étudié, dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'à maintenant. Cette constante est du reste inversément proportionnelle à Q_0, le Q sans charge de la cavité de mesure

$$P = \frac{A \omega_2}{2 Q_0}.$$

Ces simplifications donnent à l'admittance la forme suivante:

$$y = \frac{Q_1}{Q_p} + \frac{Q_1}{Q_2} \frac{P}{P^2 + A^2(x+u)^2} + j Q_1 \left[\frac{2x}{\omega_1} - \frac{1}{Q_2} \frac{A(x+u)}{P^2 + A^2(x+u)^2} \right]. \quad (19)$$

En substituant (19) dans (18), on obtient pour le champ électrique dans le bras 4 du Té:

$$E^2 = \frac{E_0^2}{\left(1 + \frac{Q_1}{Q_p} + \frac{Q_1}{Q_2} \frac{P}{P^2 + A^2(x+u)^2}\right)^2 + \left(2 \frac{Q_1 x}{\omega_1} - \frac{Q_1}{Q_2} \frac{A(x+u)}{P^2 + A^2(x+u)^2}\right)^2}. \quad (20)$$

On retrouve ainsi en fonction de x la courbe de résonance à deux sommets caractéristique des cavités couplées.

La recherche des extremums de E^2 conduit à une équation du cinquième degré, dont trois des solutions sont réelles et correspondent aux deux maximums et au minimum de la courbe de résonance.

Lorsque $\omega_1 = \omega_2$ c'est-à-dire $u = 0$, la courbe est symétrique. Une des solutions vaut $x = 0$, c'est le minimum. L'équation se réduit ensuite à une équation bicarrée dont les solutions réelles valent:

$$x = \pm x_0 \sqrt{\sqrt{1 + 2a + 2b} - b}$$

en posant:

$$x_0 = \sqrt{\frac{\omega_1}{2 A Q_2}} \qquad a = \left(\frac{Q_2}{Q_1} + \frac{Q_2}{Q_p}\right) \cdot P \qquad b = \frac{2 Q_2}{\omega_1 A} P^2.$$

Il est évident, cependant, que si P ou Q_2 sont trop grands, ces deux solutions deviennent imaginaires et la courbe n'a plus qu'un sommet pour $x = 0$.

Si u n'est pas nul, le calcul rigoureux des extremums est impossible, mais la petitesse de u par rapport à x_0 permet de développer les solutions en série de u/x_0.

On obtient ainsi en première approximation pour le minimum

$$x = -u \frac{(1+2a+b)}{1+2a+2b-b^2}$$

et pour les maximums:

$$x = \pm x_0 \sqrt{\sqrt{1+2a+2b}-b} - \\ - u \left[1 - \frac{1}{4\sqrt{1+2a+2b}} \left(1 + \frac{(1+2a+b)}{\sqrt{1+2a+2b}-b}\right)\right].$$

Substituant ces valeurs de x dans l'équation (20) on obtient les champs E_1 et E_2 correspondant aux maximums du signal.

On a en particulier:

$$\frac{E_1-E_2}{E_1+E_2} = \frac{b\sqrt{\sqrt{1+2a+2b}-b}\,(\sqrt{1+2a+2b}-1)}{\sqrt{1+2a+2b}\,(a^2-b^2-2b+2b\sqrt{1+2a+2b})} \frac{u}{x_0} = B\,u\,. \quad (21)$$

Ce dernier résultat est une seconde approximation. Il a été obtenu en négligeant les termes à partir de u^3.

On peut se demander si l'absorption ne perturbe pas la mesure de la dispersion, puisque B dépend de P, c'est-à-dire de Q_0. Afin d'évaluer cette perturbation, nous avons développé B en série selon $Q_0 d(1/Q)$ en nous limitant au premier terme. Tenant compte des valeurs de Q_p, Q_1, Q_2 intervenant dans nos expériences, nous avons vérifié que le facteur de $Q_0 d(1/Q)$ est inférieur à 1 tant que Q_0 reste supérieur à 800, condition qui a toujours été remplie au cours des mesures. Or, ainsi que nous l'avons vu pour les mesures d'absorption, on peut négliger $Q_0 \Delta(1/Q)$ devant 1 sans commettre une erreur supérieure à 1%. C'est donc cette valeur de 1% qui limite la perturbation que peut introduire l'absorption.

Comme $x_0/2\pi$ vaut environ 2,5 Mc/s dans l'appareillage utilisé, que $u/2\pi$ n'a jamais été supérieur à 50 kc/s, $\Delta E = E_1 - E_2$ n'a pas dépassé le 2% de la somme $2E = E_1 + E_2$, ce qui permet d'écrire, en introduisant les tensions obtenues à l'oscillographe $V = f(E)$

$$\Delta V = 2E f'(E) B u \text{ à } 2\% \text{ près}.$$

Le signal s'observe comme dans le cas de l'absorption au moyen de l'amplificateur à seuil variable mais on retouche l'amplification en cours de mesure afin de corriger la variation du signal moyen E sous l'effet de l'absorption.

*

$\Delta\omega$ de l'équation (17) et u ne diffèrent que d'une constante, dépendant du choix de ω_1 et de l. On connaît donc $\Delta\omega$ à une constante additive près. Comme, d'autre part, $\Delta\omega$ est proportionnel à χ', χ' est connu à deux constantes près, l'une additive, l'autre multiplicative.

Comme nous venons de le voir, la cavité de mesure est une cavité rectangulaire, que nous mesurions l'une et l'autre des composantes de la susceptibilité. Dans les deux cas, on a disposé la cavité de manière à ce que la paroi formée par le piston soit horizontale. C'est sur cette paroi qu'on a placé le cristal à étudier. Son orientation a été fixée avec une erreur inférieure à 1 degré en déterminant l'angle d'une de ses arêtes naturelles avec le bord du piston au moyen d'une équerre mobile.

IV. Confrontation de la théorie et de l'expérience.

Deux points de la théorie apparaissent comme particulièrement intéressants à comparer avec l'expérience. D'une part l'allure particulière que prend la courbe d'absorption lorsque la largeur de courbe ΔH est trop supérieure au champ de résonance et d'autre part la forme des courbes de dispersion.

Pour étudier le premier de ces points, nous n'avons pas fait de mesures nous-même, mais nous sommes rapporté à celles que Volger a publiées dans sa thèse[10]). On remarque un assez bon accord qualitatif avec les courbes qu'il a obtenues pour différents sels de Mn, Cr, Fe, Gd, bien que ces sels, présentant une séparation du niveau fondamental de l'ion paramagnétique due au champ cristallin, n'entrent pas dans le cadre de notre hypothèse d'une raie unique. Par contre, dans le cas du sulfate de cuivre, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, quoique les mesures aient porté sur une poudre, l'accord est nettement meilleur. On peut s'en rendre compte sur la figure 7 où nous avons placé les points expérimentaux que Volger a mesurés à 90^0 K pour les fréquences de 6,38 Mc/s, 20 Mc/s, 40 Mc/s, et 78 Mc/s, en regard des courbes théoriques du type de Lorentz calculées pour les mêmes fréquences et pour $\varrho = 4{,}75 \cdot 10^{-9}$ sec. Cette valeur de ϱ correspond à une largeur de courbe $\Delta H =$ 140 œrsteds.

Il n'est pas possible de comparer directement cette valeur de ΔH obtenue théoriquement avec une valeur expérimentale en ultrahertzien, l'anisotropie du facteur g provoquant, pour une poudre, un élargissement supplémentaire qui, négligeable à 78 Mc/s, ne l'est plus à 10^4 Mc/s. Pour établir la comparaison, nous avons considéré les mesures faites par Wheatley et Halliday[11]) sur des

monocristaux de $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ à 9375 Mc/s. Nous y avons pris la moyenne de ΔH sur tous les cas où le champ statique faisait un angle égal avec les axes tétragonaux des deux ions de la cellule élémentaire du cristal, car ce sont les seuls cas où les g de ces deux ions soient égaux. Nous avons obtenu pour cette moyenne 140 œrsteds, ce qui est en excellent accord avec le résultat précédent.

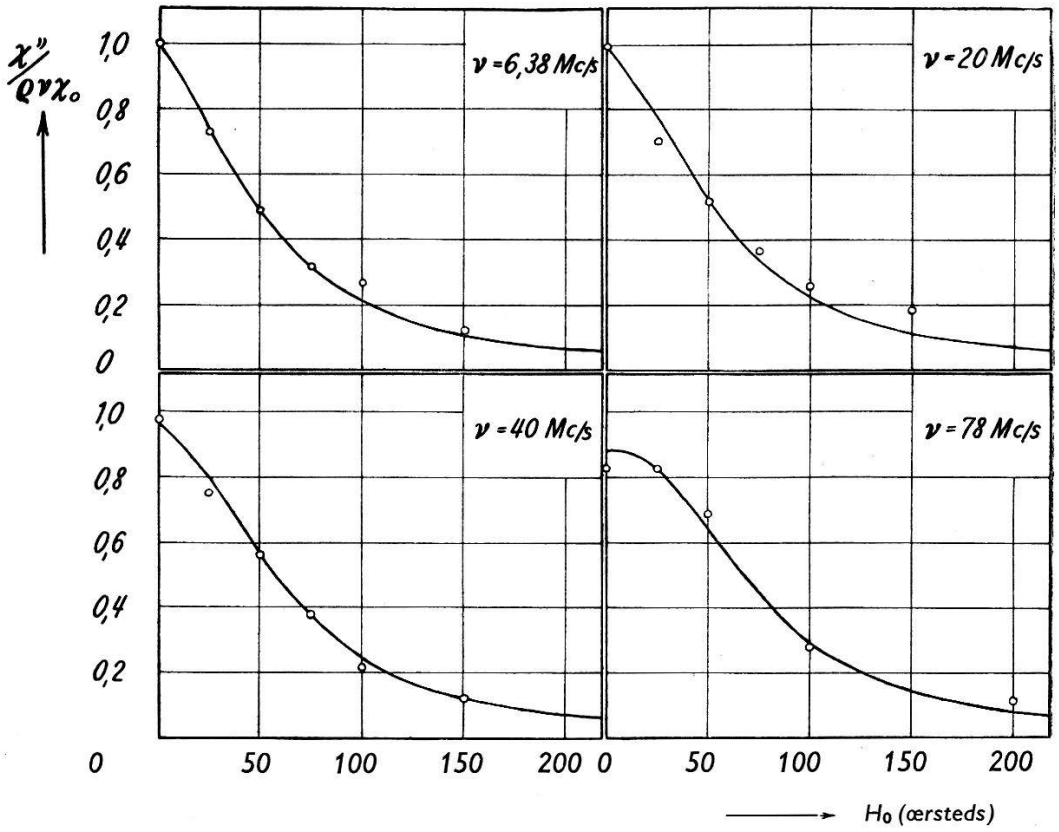

Fig. 7.

Pour confronter les courbes de dispersion théorique avec l'expérience nous avons fait des mesures à la fréquence de 9390 Mc/s. Il convenait de ne pas faire porter notre étude sur des sels présentant une raie de résonance trop étroite, car on serait alors tombé dans des cas banaux. Une étude préliminaire portant sur plusieurs sels de manganèse nous a montré qu'on avait dans tous les cas des courbes de Lorentz, si larges fussent-elles. De cette absence de courbes du type de Gauss, on peut conclure qu'en chacun de ces cas, l'interaction d'échange était importante.

Nous avons fixé notre choix sur le sel $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$, dont les largeurs de courbe atteignent 2500 gauss. Il présente par contre le défaut d'avoir deux ions Mn^{++} dans la cellule élémentaire du cristal*). Bien que nous ne connaissions pas exactement la structure

*) Déterminé à l'Institut de Physique de Genève.

cristalline de ce sel, nous pensons que ces deux ions ne sont certainement pas équivalents.

$MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ cristallise en prismes monocliniques[12]). Nous avons repéré l'orientation des champs H_0 et H_1 par rapport au cristal au moyen de 3 axes orthogonaux $x_1\ x_2\ x_3$, dont x_1 est l'axe de symétrie et x_2 la direction des génératrices du prisme.

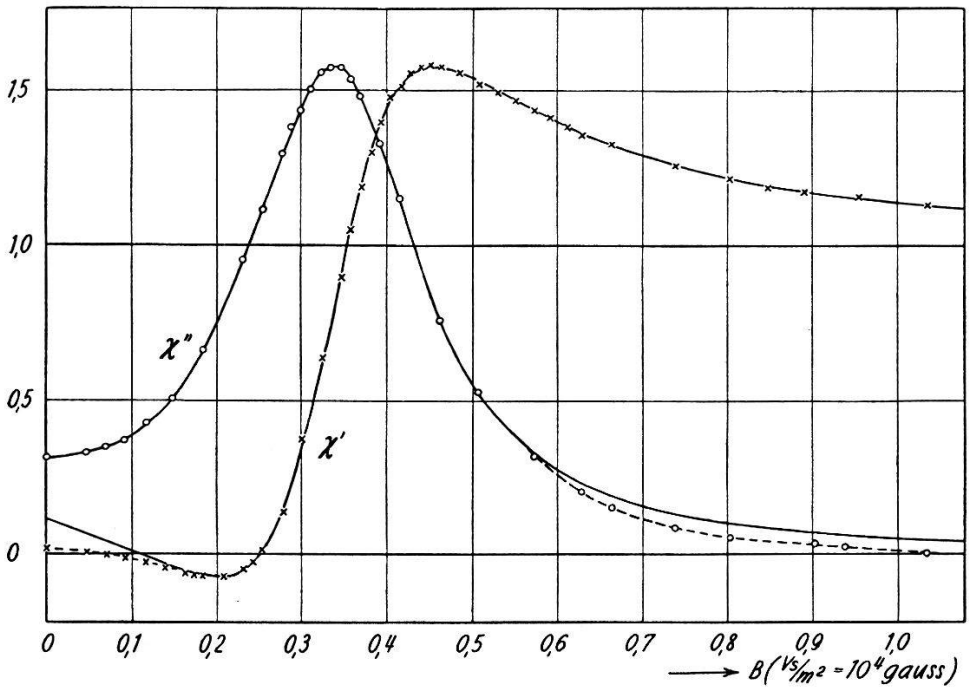

Fig. 8.

χ' et χ'' étant mesurés à deux constantes près, l'une multiplicative l'autre additive, nous les avons comparés avec les courbes théoriques en faisant coïncider les asymptotes pour $H_0 = \infty$ et cherché le meilleur accord des courbes, sans oublier que, pour deux courbes correspondant à la même orientation de H_1 par rapport au cristal, χ' et χ'' ont les mêmes valeurs pour $H_0 = 0$ ou $H_0 = \infty$ (cf. fig. 8 et 10). Néanmoins, le choix de χ' pour $H_0 = 0$ reste entaché de doute.

Nous avons tracé sur la figure 8 χ' et χ'' en fonction de $B = \mu_0 H_0$ pour l'orientation $H_0 \parallel x_2\ H_1 \parallel x_3$. Les courbes théoriques du type de Lorentz ont été calculées pour $a = 2{,}8$, c'est-à-dire $\varrho = 2{,}98 \cdot 10^{-10}$ sec. L'échelle des ordonnées a pour unité χ_0 valeur asymptotique de la courbe de dispersion. B est exprimé en Vs/m^2 ($1\ Vs/m^2 = 10^4$ gauss).

L'accord entre les courbes expérimentales (pointillé) et théoriques (trait plein) est excellent, à part la divergence, sur laquelle nous allons revenir, que présente χ' lorsque B est petit.

La coïncidence entre expérience et théorie est loin d'être aussi parfaite pour toutes les orientations. Cela apparaît clairement pour

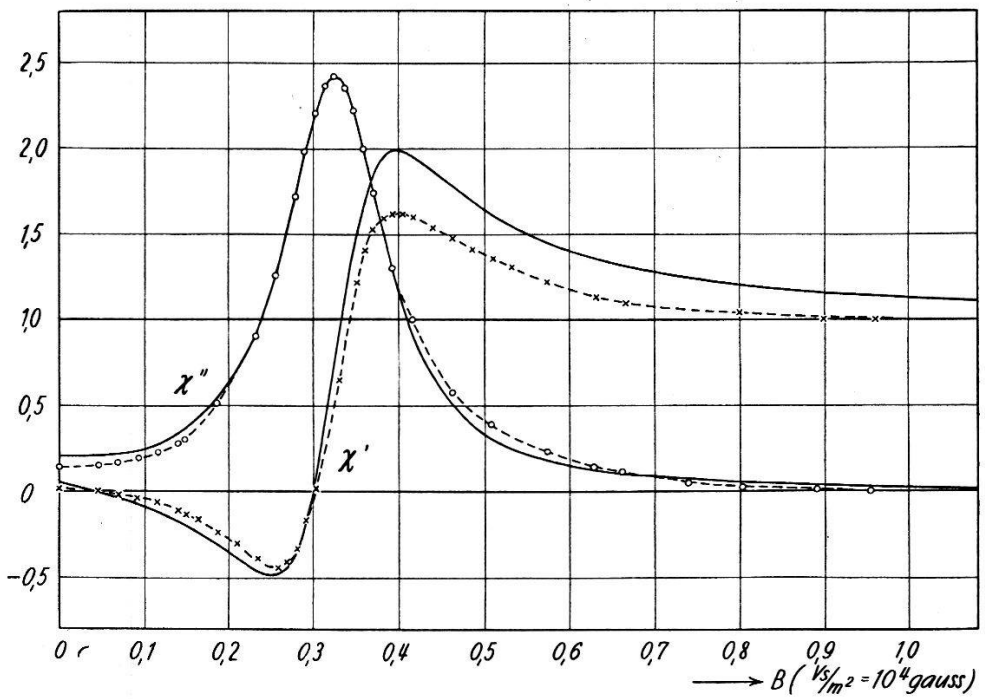

Fig. 9.

l'orientation $H_0 \parallel x_1$, $H_1 \parallel x_2$ (fig. 9) et pour $H_0 \parallel x_1$, $H_1 \parallel x_3$ (fig. 10). Dans ces deux cas, on a choisi $a = 4{,}5$ pour les courbes théoriques,

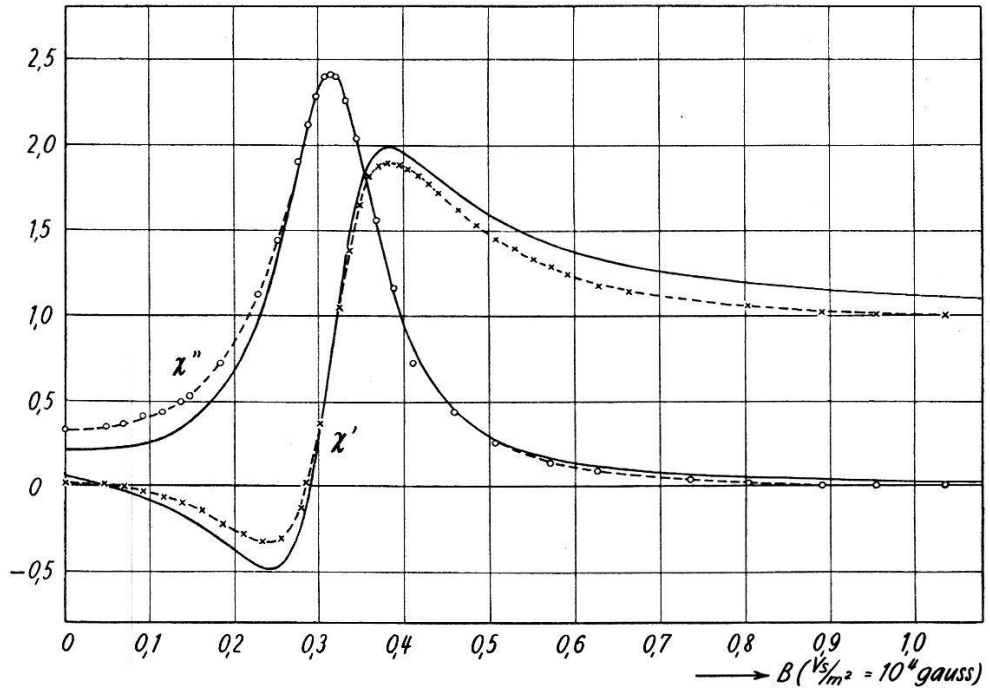

Fig. 10.

soit $\varrho = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ sec. Comme sur la figure 8, les courbes théoriques sont tracées en trait plein et les expérimentales en pointillé.

Il apparaît immédiatement que les courbes de dispersion se comportent comme une courbe de LORENTZ dans la zone centrale, mais présentent la courbure plus accentuée d'une courbe de GAUSS pour de faibles valeurs de B (cf. fig. 3).

Cette courbure accentuée et la faible pente des courbes de dispersion pour $B = 0$ est un caractère commun aux trois figures 8, 9 et 10. Ce dernier fait pouvait du reste être prévu à partir de l'équation (16) donnant $d\chi'/db$ $(b = 0)$.

Considérant la décroissance rapide des courbes d'absorption pour B élevé, nous pouvons, en appliquant l'équation (13), en évaluer, assez grossièrement il est vrai, le paramètre t. Si on l'introduit dans (16), on obtient une estimation de $d\chi'/db$ $(b = 0)$ qu'on peut comparer avec l'expérience.

Nous avons ainsi obtenu pour la figure 8 $t = 0{,}2$, ce qui nous a permis de calculer le rapport R entre la dérivée calculée par (16) et celle qu'on aurait avec une équation de LORENTZ pure. Nous avons trouvé:

$$R \text{ calculé} = 0{,}30 \quad R \text{ observé} = 0{,}25\,.$$

Nous avons procédé de la même manière sur la figure 10. Nous avons obtenu:

$$t = 0{,}15 \quad R \text{ calculé} = 0{,}18 \quad R \text{ observé} = 0{,}20\,.$$

Cet accord est tout à fait acceptable.

Nous n'avons pas pu faire le calcul pour la figure 9, sa courbe d'absorption s'éloignant par trop d'une courbe de LORENTZ.

Il convient d'autre part de remarquer que la forme de courbe dépend aussi de l'orientation du champ de haute fréquence H_1. Une explication de cette dépendance paraît plausible. Nous pensons que les deux ions Mn^{++} de la maille élémentaire, qui ne sont sûrement pas équivalents, présentent des probabilités de transition dépendant différemment de l'angle du champ H_1 à cause de l'orientation différente de leurs champs cristallins. Cette explication rend également compte de la différence d'environ 100 gauss entre les sommets des courbes d'absorption des figures 9 et 10, les deux ions ayant des valeurs du champ de résonance un peu différentes lorsque H_0 est orienté selon x_1.

Il est possible que le même phénomène se produise pour d'autres sels et permette d'examiner de plus près les cas où deux raies voisines, dues à deux ions non équivalents, sont confondues en une seule par l'effet d'échange.

Nous dirons donc en conclusion qu'une étude détaillée des formes de courbe, en particulier de celle de dispersion, pourra dans bien des cas nous donner plus de renseignements que la simple considération de la position et de la largeur de la raie d'absorption.

Institut de Physique de l'Université, Genève.

Appendice.

Nous allons effectuer le calcul de l'intégrale

$$I = \int_0^\infty \frac{e^{-(x-b)^2} - e^{-(a-b)^2}}{x^2 - a^2}\, dx\,.$$

Si on différentie deux fois l'intégrale I par rapport à b, on obtient l'équation différentielle suivante:

$$\frac{d^2 I}{db^2} + 4\,b\,\frac{dI}{db} + 2\,[1 + 2\,(b^2 - a^2)]\,I = 2\sqrt{\pi}\,(\Phi(b) + 1)$$

qui a pour solution:

$$I = \frac{\sqrt{\pi}}{2\,a}\, e^{-(b-a)^2} \int_0^b e^{(y-a)^2} (\Phi(y) + 1)\, dy -$$

$$- \frac{\sqrt{\pi}}{2\,a}\, e^{-(b+a)^2} \int_0^b e^{(y+a)^2} (\Phi(y) + 1)\, dy + A\, e^{-(b-a)^2} + B\, e^{-(b+a)^2}. \quad (22)$$

Il reste à déterminer A et B, qui sont des fonctions de a, afin d'obtenir la solution particulière de l'équation différentielle correspondant effectivement à l'intégrale I dont nous sommes partis.

Dérivons I par rapport à b:

$$\frac{dI}{db} = -\sqrt{\pi}\,\frac{(b-a)}{a}\, e^{-(b-a)^2} \int_0^b e^{(y-a)^2} (\Phi(y) + 1)\, dy +$$

$$+ \sqrt{\pi}\,\frac{(b+a)}{a}\, e^{-(b+a)^2} \int_0^b e^{(y+a)^2} (\Phi(y) + 1)\, dy -$$

$$- 2\,(b-a)\,A\, e^{-(b-a)^2} - 2\,(b+a)\,B\, e^{-(b+a)^2}.$$

Posons:

$$\left.\begin{aligned} H(a) &= I(b=0) = (A+B)\, e^{-a^2} \\ G(a) &= \frac{dI}{db}(b=0) = 2\,a\,(A-B)\, e^{-a^2}. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Pour déterminer A et B, il nous faut donc calculer $H(a)$ et $G(a)$.

$$H(a) = I(b=0) = \int_0^\infty \frac{e^{-x^2} - e^{-a^2}}{x^2 - a^2}\, dx\,.$$

Si nous dérivons cette intégrale par rapport au paramètre a, nous obtenons l'équation différentielle:

$$\frac{dH}{da} + \frac{(1+2a^2)}{a} H = -\frac{1}{a}\sqrt{\pi}\,.$$

L'équation a pour solution:

$$H(a) = K\frac{e^{-a^2}}{a} - \sqrt{\pi}\,\frac{e^{-a^2}}{a}\int_0^a e^{y^2}\,dy = K\frac{e^{-a^2}}{a} - \frac{\sqrt{\pi}}{a}F(a)\,.$$

Il nous faut encore déterminer la constante K. Pour cela, faisons tendre a vers zéro.

$$\lim_{a=0} H(a) = \int_0^\infty \frac{(e^{-x^2}-1)}{x^2}\,dx = -\sqrt{\pi}$$

d'où:

$$K = 0 \quad \text{et} \quad H(a) = -\frac{\sqrt{\pi}}{a}F(a)\,. \tag{24}$$

Passons au calcul de $G(a)$

$$\frac{dI}{db} = 2\int_0^\infty \frac{(x-b)\,e^{-(x-b)^2} - (a-b)\,e^{-(a-b)^2}}{x^2-a^2}\,dx = 2\int_0^\infty \frac{e^{-(x-b)^2}}{x+a} + 2(a-b)\,I\,,$$

$$G(a) = \frac{dI}{db}(b=0) = 2\int_0^\infty \frac{e^{-x^2}}{x+a} + 2\,a\,H(a)\,.$$

Posons:

$$f(a) = \int_0^\infty \frac{e^{-x^2}}{x+a}\,dx\,, \qquad G(a) = 2f(a) - 2\sqrt{\pi}\,F(a)\,.$$

Il est aisé de vérifier que $f(a)$ satisfait à l'équation différentielle:

$$\frac{df}{da} + 2\,a\,f = \sqrt{\pi} - \frac{1}{a}$$

qui a pour solution:

$$f(a) = K\,e^{-a^2} - e^{-a^2}\ln a + \sqrt{\pi}\,e^{-a^2}\int_0^a e^{y^2}\,dy - \frac{e^{-a^2}}{2}\int_0^{a^2}\frac{e^u-1}{u}\,du\,.$$

Faisons tendre a vers zéro:

$$K = \lim_{a=0} (f(a) + \ln a);$$

$$f(a) = \int_0^\infty \frac{e^{-x^2}}{x+a}\,dx = \int_0^1 \frac{e^{-x^2}-1}{x+a}\,dx + \int_0^1 \frac{dx}{x+a} + \int_1^\infty \frac{e^{-x^2}}{x+a}\,dx;$$

$$K = \lim_{a=0} \left\{ \int_0^1 \frac{e^{-x^2}-1}{x+a}\,dx + \int_1^\infty \frac{e^{-x^2}}{x+a} + \ln(1+a) \right\} =$$

$$= \int_0^1 \frac{e^{-x^2}-1}{x}\,dx + \int_1^\infty \frac{e^{-x^2}}{x}\,dx = \frac{1}{2}\int_0^1 \frac{e^{-t}-1}{t}\,dt + \frac{1}{2}\int_1^\infty \frac{e^{-t}}{t}\,dt$$

d'où: $K = -\frac{1}{2}\ln\gamma = -0{,}2886\ldots$

γ = constante d'Euler-Mascheroni[8])

$$K - \ln a - \frac{1}{2}\int_0^{a^2} \frac{e^u-1}{u}\,du = -\frac{1}{2}\ln(\gamma a^2) - \frac{1}{2}\int_0^{a^2} \frac{e^u-1}{u}\,du = -\frac{1}{2}\overline{Ei}(a^2)$$

$\overline{Ei}(x)$ = fonction exponentielle intégrale.

$$f(a) = \sqrt{\pi}F(a) - \frac{1}{2}e^{-a^2}\overline{Ei}(a^2)$$

d'où
$$G(a) = -e^{-a^2}\overline{Ei}(a^2). \tag{25}$$

Substituant (24) et (25) dans (23), on obtient:

$$A = -\frac{1}{4a}\left[\overline{Ei}(a^2) + 2\sqrt{\pi}\,e^{a^2}F(a)\right]$$

$$B = \frac{1}{4a}\left[\overline{Ei}(a^2) - 2\sqrt{\pi}\,e^{a^2}F(a)\right].$$

Si on introduit ces expressions dans (22), il en résulte:

$$I = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}e^{-(b-a)^2}\left[\int_0^b e^{(y-a)^2}(\Phi(y)+1)\,dy - \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\overline{Ei}(a^2) - e^{a^2}F(a)\right] -$$

$$-\frac{\sqrt{\pi}}{2a}e^{-(b+a)^2}\left[\int_0^b e^{(y+a)^2}(\Phi(y)+1)\,dy - \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\overline{Ei}(a^2) + e^{a^2}F(a)\right] \tag{26}$$

d'où, en substituant (26) dans (10), on obtient la forme (11) pour $\chi'(a,b)$.

Si on pose:

$$R(a,b) = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}e^{-(b-a)^2}\left[\int_0^b e^{(y-a)^2}(\Phi(y)+1)\,dy - \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\overline{Ei}(a^2) - e^{a^2}F(a)\right]$$

on a:
$$I = R(a,b) + R(-a,b). \tag{27}$$

Décomposons:

$$\int_0^b e^{(y-a)^2}(\Phi(y)+1)\,dy = \int_0^a e^{(y-a)^2}(\Phi(y)+1)\,dy + \int_a^b e^{(y-a)^2}(\Phi(y)+1)\,dy\,.$$

Il est aisé de vérifier que:

$$\int_a^b e^{(y-a)^2}(\Phi(y)+1)\,dy = \int_0^{b-a} e^{z^2}(\Phi(z+a)+1)\,dz$$

$$\int_0^a e^{(y-a)^2}\,dy = e^{a^2}F(a)$$

$$\int_0^a e^{(y-a)^2}\Phi(y)\,dy = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(\overline{Ei}(a^2) - Ei(-a^2)\right).$$

D'où, pour $R(a,b)$, la seconde forme:

$$R(a,b) = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}\,e^{-(b-a)^2}\left[\int_0^{b-a} e^{z^2}(\Phi(z+a)+1)\,dz - \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\,Ei(-a^2)\right]. \quad (28)$$

La substitution de (28) dans (27) et (10) nous donne la forme (12) de $\chi'(a,b)$.

Bibliographie.

1) H. A. Kramers, Atti congr. Fis. Côme, 545 (1927); R. Kronig, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 547 (1926).
2) C. J. Gorter, Paramagnetic Relaxation. Elsevier Publ. Co. Amsterdam, 21 (1947).
3) L. J. F. Broer, Thèse Amsterdam, 65 (1945).
4) J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
5) Kumagai, Ono, Hayashi, Abe, Shimada, Shono et Ibamoto, Phys. Rev. **83**, 1077 (1951).
6) Anderson et Weiss, Rev. of Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
7) W. L. Miller et A. R. Gordon, J. Phys. Chem. **35**, 2875 (1931).
8) E. Jahnke et F. Emde, Tables de Fonctions. Dover Publications, New York, 1 et 2 (1945).
9) G. E. Pake et E. M. Purcell, Phys. Rev. **74**, 1184 (1948).
10) J. Vogler, Thèse Amsterdam (1946).
11) J. Wheatley et D. Halliday, Phys. Rev. **75**, 1412 (1949).
12) C. F. Rammelsberg, Handbuch der Krystallographisch-physikalischen Chemie, Leipzig, 260 (1881).