

## Quelques problèmes actuels du paramagnétisme<sup>1</sup>

Par C. J. GORTER<sup>2</sup>, Leyde

### I. - La relaxation paramagnétique

#### A. - Le paramagnétisme normal

Dans les substances paramagnétiques un champ magnétique  $H$  provoque une magnétisation  $M$  qui est en général proportionnelle à  $H$ . Dans les substances dites paramagnétiques normales<sup>3</sup> la loi de CURIE

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (1)$$

est réalisée. Ici  $T$  signifie la température. On appelle  $C$  la constante de CURIE et  $\chi$  la susceptibilité paramagnétique. La susceptibilité  $\chi$  est donc inversement proportionnelle à la température, mais aux très basses températures (de l'ordre de quelques degrés Kelvin), on observe la saturation paramagnétique dans un champ

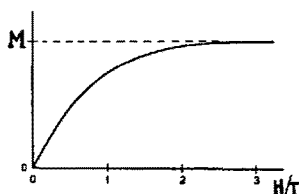


Fig. 1. - Moment magnétique  $M$  en fonction de  $H/T$  pour une substance paramagnétique normale.

fort (de l'ordre de  $10^4$  œersteds). La fig. 1 présente une courbe de saturation typique. Dans la région de saturation  $M$  souvent reste une fonction de  $H/T$ . En dehors de l'oxygène gazeux les substances paramagnétiques normales sont des sels solides ou dissous du groupe de fer et du groupe des terres rares. Les propriétés paramagnétiques de ces sels sont clairement dues aux ions de ces deux groupes. Ces ions contiennent une couche inachevée d'électrons: la couche 3d pour le groupe de fer et la couche 4f pour celui des terres rares. La couche inachevée donne aux ions un moment magnétique ainsi qu'un moment mécanique. On peut donc considérer un tel ion comme une toupie, qui est en même temps une aiguille aimantée; l'axe de la toupie coïncide avec la direction de l'aiguille. Dans les sels des terres

rares ces moments, qui sont composés de spins électroniques et de moments dus à la révolution des électrons dans leurs orbites, sont égaux à ceux de l'ion libre. Dans les sels du groupe du fer les champs électriques non-uniformes causés par l'entourage (souvent les dipôles électriques de l'eau) découpent les spins des mouvements orbitaux de manière à détruire les moments résultants des orbites, tandis que ceux des spins sont presque libres. L'alun de chrome et de potassium  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , le sulfate double de cuivre et d'ammonium  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  et le sulfate hydraté de gadolinium  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  constituent des exemples typiques du paramagnétisme normal.

En présence d'un champ magnétique,  $H$  les moments peuvent occuper un petit nombre d'orientations distinctes dont les différences d'énergie sont proportionnelles à  $H$ . Pour les ions  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Gd}^{+++}$  par exemple ce nombre est 4, 2 et 8.

Un calcul très simple, essentiellement dû à LANGEVIN, montre que la répartition statistique, suivant le facteur de BOLTZMANN, sur ces niveaux d'énergie mène à un moment moyen, qui d'abord est proportionnel à  $H/T$ , mais qui, pour  $H/T$  grand, aboutit à un moment constant, originaire de l'orientation parallèle au champ de tous les moments. Donc, on trouve de cette manière l'explication de la loi de CURIE et de la saturation paramagnétique et l'accord avec les données expérimentales est excellent. Pour bien comprendre cet accord, il faut se rendre compte que d'après VAN VLECK<sup>1</sup> les petites restrictions de la liberté des moments magnétiques sont en première approximation sans influence sur la validité de la loi de CURIE et sur la valeur de la constante de CURIE  $C$ .

Comme nous l'avons fait ressortir, la théorie suppose l'existence de la répartition statistique sur les différentes orientations des moments. Après un changement du champ magnétique le rétablissement de cette répartition exige un certain intervalle de temps. L'étude de ce temps de relaxation, ou plutôt des temps de relaxation différents qui peuvent se produire, est l'étude de la relaxation paramagnétique<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Conférences faites à l'Université de Grenoble en juin 1948 dans le cadre de l'accord culturel franco-néerlandais.

<sup>2</sup> Directeur du Laboratoire Kamerlingh Onnes à Leyde, Pays-Bas.

<sup>3</sup> J. H. VAN VLECK, Theory of magnetic and electric susceptibilities (Cambridge, 1932). - C. J. GORTER, Arch. Teyler 7, 183 (1932).

<sup>1</sup> Voir Note 3 à la 1<sup>re</sup> col.

<sup>2</sup> C. J. GORTER, Paramagnetic relaxation, (Amsterdam-New York, 1947).

### B. — Paramagnétisme dans un champ alternatif

Pour explorer la relaxation paramagnétique dans une substance, on étudie son moment magnétique  $M$  sous l'influence d'un champ magnétique qui contient un composant alternatif. Supposons d'abord que le composant constant  $H_c$  ait la même direction que le petit composant alternatif  $H_0 \cos 2\pi \nu t$  et que la substance soit magnétiquement isotrope. Alors, on a

$$H = H_c + H_0 \cos 2\pi \nu t, \quad (2)$$

$$M = M_c + M_0' \cos 2\pi \nu t + M_0'' \sin 2\pi \nu t. \quad (3)$$

On a coutume de caractériser le moment constant par la susceptibilité normale

$$\chi_0 = dM_c/dH_c, \quad (4)$$

le moment en phase avec le champ alternatif par la susceptibilité vibratoire

$$\chi' = M_0'/H_0, \quad (5)$$

et le moment retardé d'un angle  $\pi/2$  par rapport au champ alternatif par le coefficient d'absorption ou de pertes

$$\chi'' = M_0''/H_0. \quad (6)$$

On peut donc écrire au lieu de (3)

$$M = \int_0^{H_c} \chi_0 dH + \chi' H_0 \cos 2\pi \nu t + \chi'' H_0 \sin 2\pi \nu t. \quad (7)$$

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer  $\chi'$  et  $\chi''$ . Dans les fréquences acoustiques, on a l'habitude d'employer un pont à courant alternatif; dans les fréquences de T.S.F., on peut en outre mesurer la fréquence de résonance et l'amortissement dans un circuit  $LC$ ; dans les fréquences de radar enfin on utilise des résonateurs-cavités contenant la substance étudiée.

En général, on a trouvé qu'aux fréquences en dessous de  $10^8$  Hz le cours de  $\chi'$  et de  $\chi''$  comme fonction de la fréquence et du champ constant  $H_c$  est donné par

$$\chi' = \frac{\chi_0 F}{1 + \varrho^2 \nu^2} + \chi_0 (1-F), \quad (8)$$

$$\chi'' = \frac{\chi_0 F \varrho \nu}{1 + \varrho^2 \nu^2} + \chi_0 (1-F) \varrho' \nu, \quad (9)$$

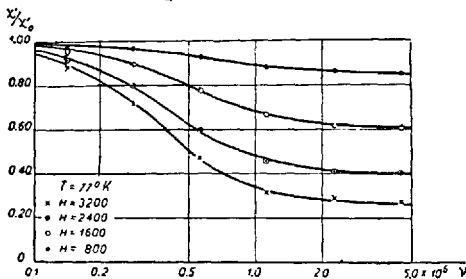


Fig. 2. — La susceptibilité vibratoire  $\chi'$  en fonction de la fréquence pour des champs  $H_c$  différents dans le  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ .

où  $F$  est donné par la relation de CASIMIR-DU PRÉ<sup>1</sup>.

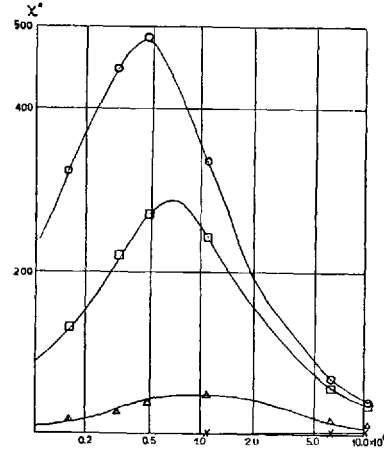


Fig. 3. — Le coefficient d'absorption  $\chi''$  en fonction de la fréquence pour des champs  $H_c$  différents dans le  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ .

$$F = \frac{C H_c^2}{b + C H_c^2} \quad (10)$$

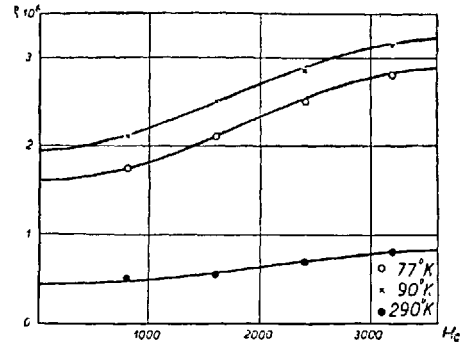


Fig. 4. — La constante de relaxation  $\varrho$  en fonction du champ  $H_c$  pour quelques températures dans le  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ .

La première constante de relaxation  $\varrho$  est une fonction du champ  $H_c$  et de la température  $T$ . Dans plusieurs sels elle est de l'ordre de  $10^{-6}$  secondes aux températures de l'air liquide ( $60^\circ$ – $90^\circ K$ ) et de l'ordre  $10^{-2}$  secondes aux températures de l'hélium liquide ( $1^\circ$ – $4^\circ K$ ). Le second terme de l'expression (9) pour le coefficient d'absorption  $\chi''$ , où  $\varrho' \nu$  est toujours beaucoup plus petit que un, donne pour  $\varrho'$  des valeurs de l'ordre de  $10^{-9}$  secondes indépendamment de la température.  $C$  signifie de nouveau la constante de CURIE, tandis que  $b$  est une constante qui ne varie que très peu avec la température.

### C. — L'explication de la relaxation

L'explication théorique des formules (8), (9) et (10) est simple, si l'on admet pour commencer que, à tout instant, l'application du facteur de BOLTZMANN, à tous les états possibles du système compliqué de moments magnétiques, donne en moyenne l'état de ce système. On appelle la température figurant dans ce facteur de BOLTZMANN la température des moments magnétiques ou, plus court, la température de spin  $T_s$ . Alors, le moment magnétique est toujours déterminé par les valeurs de  $H$  et de  $T_s$  suivant

<sup>1</sup> H. B. G. CASIMIR et F. K. DU PRÉ, Physica 5, 507 (1938).

$$M = \frac{CH}{T_s}. \quad (11)$$

Toute augmentation  $\Delta H$  de  $H_c$  dégage une quantité de chaleur  $\chi H_c \Delta H$  dans le système des moments ioniques, ce qui conduit à un accroissement de  $T_s$ , qui est inversement proportionnel à la chaleur spécifique qu'on peut attribuer à ce système de spins.

$C_H$ , si le champ  $H_c$  est très grand, les augmentations relatives de  $T_s$  et de  $H$  sont égales et, par suite de (11),  $M$  reste constant. Si  $H_c$  est moins grand,  $M$  augmente bien, quoique l'augmentation de  $T_s$  fasse toujours réduire le changement de  $M$ . Si  $\Delta H = H_0 \cos 2\pi \nu t$ , il faut s'attendre à une susceptibilité  $\chi'$  diminuée qui disparaît complètement dans un champ constant très fort. Si la fréquence  $\nu$  est si petite qu'à cause de l'interaction des moments atomiques avec le réseau cristallin,  $T_s$  reste constamment égal à  $T$ , on doit trouver la susceptibilité normale  $\chi' = \chi_0$  tandis que, avec une fréquence intermédiaire, il faut s'attendre à une dispersion et une absorption paramagnétique. Ces trois cas correspondent au cas  $\rho \nu \gg 1$ ,  $\rho \nu \ll 1$  et  $\rho \nu \approx 1$  des formules (8) et (9). Et, en effet, en admettant que la chaleur spécifique  $C_H$  du système de spins est généralement proportionnelle à  $T^{-2}$  et donc

$$C_H = \frac{b}{T^2}, \quad (12)$$

on retrouve aisément les relations (8), (9) sans le dernier terme et (10).

#### D. — Les constantes $\rho$ , $b$ et $\rho'$

La constante de relaxation  $\rho$  caractérise le contact thermique entre le système des spins et le réseau cristallin. Quand les oscillations thermiques du réseau s'intensifient,  $\rho$  décroît. Admettant que le contact est dû aux réflexions inélastiques des quanta d'oscillation thermique avec les ions magnétiques, KRONIG<sup>1</sup> et VAN VLECK<sup>2</sup> en ont donné des évaluations théoriques pour les températures pas trop basses (de  $10^2$  degrés à

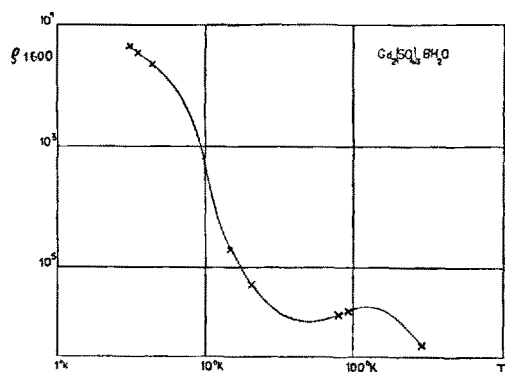


Fig. 5. — La constante de relaxation  $\rho$  en fonction de la température pour  $H_c = 1600$  œersteds dans le  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ .

peu près), qui donnent le même ordre de grandeur que les expériences. Mais aux températures de l'hélium liquide, où les processus d'absorption et d'émission directe doivent prédominer, l'accord est moins satisfaisant.

D'autre part, les valeurs de  $b$  sont en accord avec les résultats obtenus pour la chaleur spécifique dans les cas où on l'a mesurée aux températures si basses que la contribution du réseau n'est qu'une correction en comparaison avec  $b/T^2$ . La valeur de  $b$  est déterminée par les restrictions de la liberté des moments ioniques due à l'interaction électrique de l'ion avec son entourage et à l'interaction entre les ions paramagnétiques différents. Ces restrictions déterminent les déviations de la loi de CURIE aux températures très basses et limitent les températures obtenues par la méthode de désaimantation adiabatique. Il est actuellement impossible de calculer la contribution des interactions électriques à  $b$ , mais on peut donner une évaluation assez précise de la contribution de l'interaction magnétique entre les ions. Dans le cas d'un seul spin électronique par ion, qu'on trouve dans les ions cuivriques, la séparation électrique doit être nulle, en accord avec un théorème de KRAMERS<sup>1</sup>. La valeur de  $b$  trouvée dans les sels cuivriques est plusieurs fois plus grande que celle qu'on calcule pour l'interaction magnétique entre les spins. On a attribué le désaccord à une espèce d'échange<sup>2</sup>, mais le dernier mot n'en est pas encore dit.

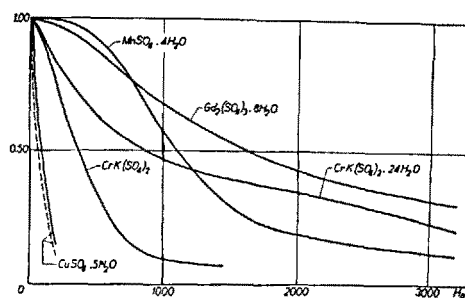


Fig. 6. — La dépendance de  $\rho'$  d'un champ magnétique constant transversal  $H_d$  pour des substances diverses. Dans le cas du  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , on a une influence de la fréquence.

La constante  $\rho'$ , responsable pour le dernier terme en (9), décrit une petite différence de phase entre le champ magnétique et le moment magnétique du système de spins, même quand celui-ci est isolé du réseau. WALLER<sup>3</sup> et BROER<sup>4</sup> ont démontré l'ordre de grandeur de  $\rho'$  et le fait que  $\rho'$  ne dépend pas de la température. On a pu étudier  $\rho'$  expérimentalement dans les fréquences plus hautes que d'ordinaire, où le premier terme de (9) l'emporte sur le premier, lequel est dû à l'interaction entre les spins et le réseau.

<sup>1</sup> H. A. KRAMERS, *Proc. Amsterdam* 33, 959 (1930).

<sup>2</sup> D. DE KLERR, *Physica* 12, 513 (1946).

<sup>3</sup> I. WALLER, *Z. Physik* 79, 370 (1932).

<sup>4</sup> L. J. F. BROER, Thèse (Amsterdam 1945).

<sup>1</sup> R. KRONIG, *Physica* 6, 33 (1939).

<sup>2</sup> J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* 57, 426 (1940).

$q'$  ne dépend que peu de  $H_c$ , mais si l'on applique un grand champ  $H_a$  perpendiculairement au champ alternatif,  $q'$  disparaît. On peut déduire de considérations très générales<sup>1</sup>

$$\int_0^{\infty} \frac{\chi''}{\nu} d\nu = \frac{\pi}{2} \chi_0 \quad (13)$$

et, comme cette intégrale est donc indépendante du champ transversal, il faut retrouver une absorption importante à des fréquences supérieures. Ceci est en effet le cas comme on verra dans le second chapitre.

### E. — Conclusions

Il semble que la théorie actuelle de la relaxation paramagnétique puisse en principe rendre compte des phénomènes sous bien des rapports, mais plusieurs points restent à éclaircir. Par exemple, la dépendance parfois bizarre de la constante de relaxation  $q$  de la température<sup>2</sup> et surtout son comportement aux températures de l'hélium liquide sont encore assez obscurs; l'interaction inconnue qui est responsable de la grande valeur de  $b$  dans les sels cuivriques, demande également une analyse approfondie.

Enfin, tout récemment DE VRIJER<sup>2</sup> a découvert un nouvel effet de relaxation dans l'alun de chrome. Il a

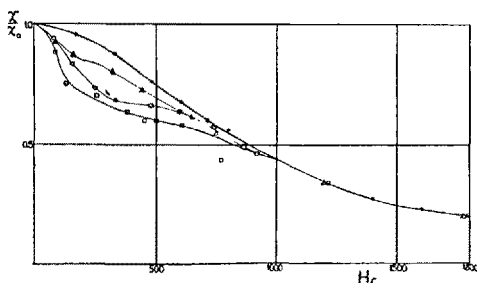


Fig. 7. — La susceptibilité vibratoire  $\chi'$  pour les fréquences de 1,74 • (indiquant les points dans la figure) et 11,4 MHz pour un champ  $H_c$  dans la direction d'un axe quaternaire • et un champ dans la direction d'un axe ternaire ○ d'un cristal d'alun de chrome et de potassium. La courbe intermédiaire ▲ se rapporte à un poutre.

trouvé cet effet aux températures de l'hydrogène et de l'hélium liquide dans des champs  $H_c$  assez petits de l'ordre de 300 œrstedes. En apparence, on a une relaxation dans le système de spins, qui a rapport à la conversion de quantités d'énergie différentes dans ce système. La relaxation est d'ailleurs indépendante de la température, mais le caractère des phénomènes dépend fortement de l'angle entre le champ et les axes cristallins du cristal cubique. La fig. 7 donne la susceptibilité  $\chi'$  pour deux fréquences et pour deux orientations du champ.

<sup>1</sup> H. A. KRAMERS, Atti Congr. Fis. Como 545 (1927). — R. KRONIG, J. Opt. Soc. Amer. 12, 547 (1926); Ned. T. v. Natuurk. 9, 402 (1942).

<sup>2</sup> F. W. DE VRIJER et C. J. GORTER, Physica, en cours de publication.

## II. — La résonance magnétique des électrons et des noyaux

### A. — La résonance magnétique

Parmi les domaines de la physique récemment ouverts à l'exploration, la spectroscopie dans la région des ondes hertziennes et des ondes de T.S.F. est des plus intéressantes.

Dans la région des ondes centimétriques, on trouve dans les cas favorables des bandes moléculaires dont la structure est souvent très complexe. Ces bandes d'absorption sont dues à des oscillations d'atomes dans la molécule, comme dans la fameuse bande de 25000 MHz du  $\text{NH}_3$  ou, le plus souvent, à des rotations de molécules assez lourdes. Après le progrès étonnant des techniques d'ondes centimétriques, lié au développement du radar, l'étude précise de ces bandes a pris un grand essor<sup>1</sup>.

Mais un autre genre de spectroscopie est né en même temps: l'étude des résonances magnétiques. Il ne se borne pas aux ondes centimétriques et est lié à l'influence d'un champ magnétique constant sur la matière.

Dans le cas le plus simple, on a affaire à un simple spin électronique placé dans un champ magnétique constant  $H_c$ . D'après la théorie classique le spin fait une précession uniforme autour de la direction du champ avec la fréquence

$$\nu = \frac{e H_c}{2 \pi m c} \quad (14)$$

où  $e$  et  $m$  sont la charge et la masse électronique et  $c$  la vitesse de la lumière. La radiation électromagnétique émise est du type dipôle magnétique où le dipôle décrit un cercle dans le plan perpendiculaire au champ  $H_c$ . D'après la théorie des quanta, le spin ne peut avoir que deux orientations par rapport à la direction du champ  $H_c$ . Le composant du moment mécanique dans la direction de  $H_c$  est

$$K_H = \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2 \pi} \quad (15)$$

où  $h$  est la constante de PLANCK; le composant du moment magnétique dans cette direction est

$$\mu_H = \pm \frac{e}{2 m c} \frac{h}{2 \pi} \quad (16)$$

et l'énergie

$$W = \pm \frac{e H_c}{2 m c} \frac{h}{2 \pi} \quad (17)$$

L'énergie du photon absorbé ou émis dans la transition entre les deux états est

$$h \nu = \Delta W = \frac{e H_c}{m c} \frac{h}{2 \pi} \quad (18)$$

et on trouve donc la même valeur pour la fréquence que lorsqu'on utilise la théorie classique<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> B. BLEANEY, Physica 12, 592 (1946).

<sup>2</sup> L. J. DIJKSTRA, Thèse (Amsterdam 1943).

La probabilité d'émission spontanée d'un photon par l'état le plus élevé est négligeable, mais les techniques des ondes de T.S.F. et hertziennes permettent de concentrer dans une étroite bande de fréquences une énergie qui est énormément supérieure à tout ce qu'on peut obtenir dans les autres régions spectrales. En plaçant donc le spin dans un champ oscillant magnétique dont la fréquence est donnée par (14) ou (18) et dont l'orientation est perpendiculaire au champ  $H_0$ , on peut provoquer un grand nombre de processus d'absorption et d'émission stimulée par seconde<sup>1</sup>.

Si l'on considère l'orientation du spin pendant un temps très long ou si l'on a affaire à un grand nombre de spins libres et indépendants, la distribution moyenne parmi les deux orientations est suivant le facteur de BOLTZMANN  $\exp -(\Delta W/kT) \approx 1 - \Delta W/kT$ , qui à la température ambiante ne diffère de un que par quelques millièmes au plus. Or, la proportion des processus d'émission stimulée et d'absorption est donnée par ce même facteur. Donc, l'absorption prédomine légèrement, et cela d'autant plus que la température est plus basse.

Si l'on substitue au spin simple un atome ou un ion contenant des moments d'orbite et de spin, on a pour le moment mécanique dans la direction de  $H_0$

$$K_H = m_J \frac{h}{2\pi}, \quad (19)$$

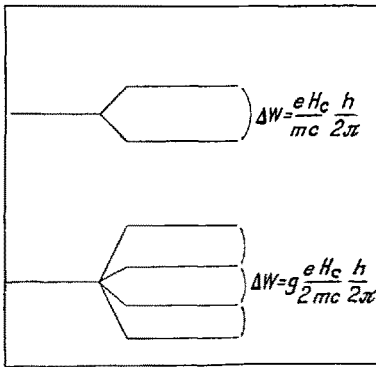


Fig. 8. — Niveaux d'énergie pour un spin simple et pour un atome ou un ion avec  $J = 3/2$  dans un champ magnétique  $H_0$ .

pour le moment magnétique dans cette direction

$$\mu_H = m_J g \frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} \quad (20)$$

et pour l'énergie

$$W = -m_J g \frac{e H_0}{2mc} \frac{h}{2\pi} \quad (21)$$

où  $m_J$  peut avoir les  $2J + 1$  valeurs  $-J, -J + 1, \dots, J$ , et où  $g$  est le facteur de LANDÉ.

Les seules transitions permises sont celles entre niveaux successifs donnant cette fois une fréquence

$$\nu = g \frac{e H_0}{2mc} \frac{h}{2\pi} \quad (22)$$

<sup>2</sup> C. J. GORTER, *Physica* 3, 995 (1936).

dont la polarisation est la même que pour le cas d'un spin simple.

On peut dire que la fréquence de la résonance dépend cette fois de  $g$  et ne coïncide avec celle du cas simple que quand  $g = 2$ , mais que tous les autres traits du phénomène se sont conservés.

## B. — Le cas des spins dans une substance paramagnétique

Dans les substances paramagnétiques usuelles, l'interaction des moments ioniques l'un avec l'autre et avec leur entourage causent des dilatations et des séparations qui égalent les séparations introduites par quelques centaines d'œrstedes au moins.

Pour faire ressortir la bande de résonance, il faut donc employer un champ constant de  $10^3$  œrstedes ou plus, ce qui donne une fréquence de 3000 MHz ou plus. Il faut donc travailler dans le domaine des ondes centimétriques.

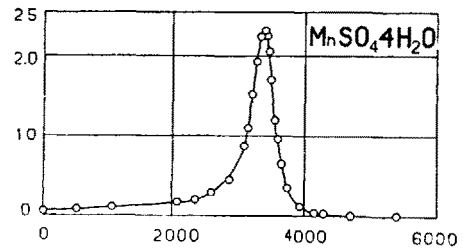


Fig. 9. — Le coefficient d'absorption  $\chi''$  comme fonction d'un champ perpendiculaire  $H_0$  dans le  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à 9375 MHz d'après CUMMEROW, HALLIDAY et MOORE.

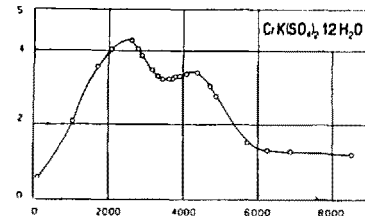


Fig. 10. — Le coefficient d'absorption  $\chi''$  en fonction d'un champ perpendiculaire  $H_0$  dans le  $\text{CrK(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  à 9375 MHz d'après CUMMEROW, HALLIDAY et MOORE.

Les premières tentatives expérimentales ont été faites dans le laboratoire de l'auteur en 1942 et 1943 par DIJKSTRA<sup>1</sup> et par VOLGER<sup>2</sup>. Les résultats étaient douteux à cause de l'inconstance et de la vie courte des magnétrons primitifs employés. Après la guerre ZAVOISKY<sup>3</sup> en Russie et, plus tard, CUMMEROW et HALLIDAY<sup>4</sup> dans les Etats-Unis ont eu plus de succès et ont obtenu de très belles courbes d'absorption. Depuis, on a fait des recherches analogues dans plusieurs laboratoires en Amérique, en Angleterre et en Hollande. Le plus souvent on travaille à une fréquence de 9000 MHz à peu près; on introduit la substance para-

<sup>1</sup> L. J. DIJKSTRA, Thèse (Amsterdam 1943).

<sup>2</sup> J. VOLGER, Thèse (Leyde 1946).

<sup>3</sup> E. ZAVOISKY, *J. Physics U.S.S.R.* 10, 197 (1946).

<sup>4</sup> R. L. CUMMEROW, D. HALLIDAY et G. E. MOORE, *Phys. Rev.* 72, 1233 (1947).

magnétique dans un résonateur-cavité et on mesure l'amortissement introduit par la substance en fonction d'un champ magnétique fort orienté perpendiculairement au champ oscillant.

Un résultat surprenant des mesures a été l'étroitesse de la bande trouvée surtout dans les sels anhydriques. Dans le  $\text{MnSO}_4$ , par exemple, le champ moyen dû aux autres ions magnétiques doit être de l'ordre de 2700 œrsted, ce qui fait prévoir une largeur à mi-hauteur de la bande de 3000 ou 4000 œrsted, tandis que les expériences de CUMMEROW, HALLIDAY et MOORE donnent 415 œrsted. VAN VLECK et l'auteur<sup>1</sup> ont proposé d'attribuer cette anomalie à un effet d'échange entre les ions magnétiques voisins. Si la fréquence de l'échange de place est beaucoup plus grande que la fréquence (14) ou (22), l'influence des autres interactions est réduite, ce qui conduit à un «rétrécissement par échange».

Dans les sels où l'échange est faible, p. ex. dans les aluns, la bande a une structure distincte, dépendante de l'orientation de champ constant par rapport à la symétrie cristalline. L'étude de cette structure pour les champs (et les fréquences) faibles permet de tirer des conclusions sur le caractère des interactions électriques et sur la grandeur des séparations dues à ces interactions, qui sont d'un si grand intérêt pour les expériences de désaimantation adiabatique. Déjà on a trouvé des résultats intéressants inattendus et importants<sup>2</sup>.

### C. — Le cas des moments nucléaires

Le spin d'un noyau peut être couplé avec les moments électroniques de l'atome, et dans ce cas il donne naissance à une structure dite hyperfine des niveaux d'énergie et des rayons spectraux. D'autre part, un moment quadrupolaire du noyau peut être couplé avec un champ électrique non-homogène, dû aux électrons ou à l'entourage de l'atome. Mais si ces interactions sont nulles ou petites, le cas d'un spin nucléaire est tout à fait analogue à celui d'un spin électronique considéré dans les paragraphes précédents.

Le moment nucléaire peut avoir  $2I + 1$  orientations par rapport au champ  $H_c$ , dont les différences d'énergie correspondent à une fréquence donnée par (22) (où cette fois  $g$  est de l'ordre de grandeur  $10^{-3}$ ). Donc, dans un champ constant de  $10^3$  œrsted la fréquence est mille fois plus petite que dans le cas d'un spin électronique et par conséquent de l'ordre de 3 MHz, ce qui est dans les ondes moyennes de la T.S.F. Il est vrai que l'intensité de l'absorption est en principe  $g^2$ , donc un million de fois plus petite que dans le cas d'un spin électronique, mais ce désavantage est compensé

en partie par l'étroitesse des bandes d'absorption et par l'accessibilité de la région des fréquences. Il est clair que, puisque  $H_c$  et  $\nu$  sont faciles à mesurer, l'observation de la résonance magnétique nucléaire donne une détermination de précision de  $g$  et, si  $I$  est connu, du moment magnétique du noyau.

Les premières séries d'expériences furent exécutées par l'auteur en 1936 et avec BROER en 1942 et donnèrent des résultats négatifs<sup>1</sup>. Ces expériences furent faites avec le LiCl et le KF, des substances défavorables, comme on sait depuis. On employa les méthodes éprouvées dans l'étude de l'absorption et de la dispersion paramagnétique.

En 1937, RABI a combiné le principe de la résonance magnétique nucléaire avec ses merveilleuses techniques des rayons moléculaires<sup>2</sup>. Comme on voit dans la fig. 11, le rayon moléculaire sortant de 0 parcourt une longue fente  $M_1$  où un champ magnétique constant, mais fortement non-uniforme, sépare les diffé-

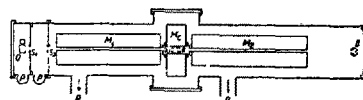


Fig. 11. — Dispositif de RABI pour observer la résonance magnétique nucléaire dans un rayon moléculaire.

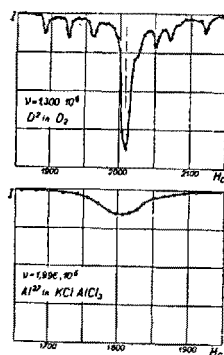


Fig. 12. — Affaiblissement d'intensité d'un rayon moléculaire dû à la résonance magnétique nucléaire des noyaux  $D^2$  et  $A1^{27}$  d'après RABI et ses collaborateurs.

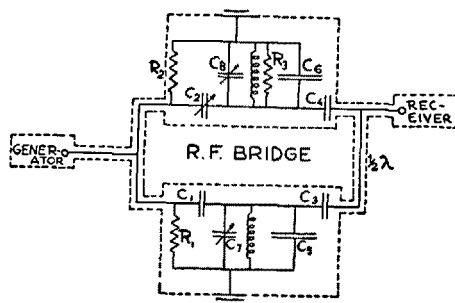


Fig. 13. — Pont à fréquences de T.S.F. employé par BLOEMBERGEN, POUND et PURCELL pour l'étude de la résonance magnétique nucléaire dans les liquides et les solides.

<sup>1</sup> C. J. GORTER et J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. 72, 1128 (1947).

<sup>2</sup> D. BAGGULEY et J. H. E. GRIFFITHS, Nature 160, 532 (1947). — B. BLEANEY et R. P. PENROSE, Proc. Phys. Soc. 60, 395 (1948). — P. R. WEISS, C. A. WHITMER, H. C. TORREY et JEN SEN HSIANG, Phys. Rev. 72, 975 (1947).

<sup>1</sup> C. J. GORTER, Physica 3, 995 (1936); N.T.v. Natuurk. 5, 97 (1938); 9, 1 (1942). — G. J. GORTER et L. J. F. BROER, Physica 9, 591 (1942).

<sup>2</sup> I. I. RABI, J. R. ZACHARIAS et P. KUSCH, Phys. Rev. 53, 318 (1939); 55, 526 (1939).

rentes orientations des noyaux. Puis, le même rayon parcourt la seconde fente  $M_2$  où la séparation est exactement compensée. Si, entre les deux fentes, on introduit une boîte,  $M_c$  où un champ magnétique de haute fréquence est perpendiculaire à un champ constant et uniforme, la compensation est annulée pour chaque molécule dont un spin nucléaire se réoriente dans la boîte. L'annulation de la compensation, qui ne peut avoir lieu qu'en cas de résonance magnétique nucléaire dans la boîte, s'observe par un affaiblissement soudain du rayon observé à la fente mince de  $D$ . Le grand avantage de cette méthode du point de vue d'intensité est que chaque réorientation, que ce soit une absorption ou une émission stimulée, contribue à l'affaiblissement observé.

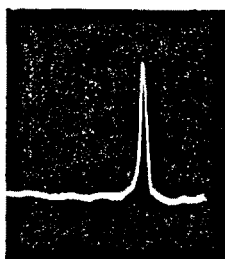


Fig. 14. — Oscillogramme de la résonance due à des protons dans la glycérine à une fréquence de 29 MHz d'après BLOEMBERGEN.

C'est de cette manière que RABI et ses collaborateurs ont non seulement mesuré les moments magnétiques d'un nombre de noyaux, mais qu'ils ont aussi, par l'étude des satellites et de la structure de la bande, pu déterminer les interactions entre les rotations de la molécule et le spin des noyaux et qu'ils ont même pu découvrir les moments quadrupolaires de quelques noyaux<sup>1</sup>.

Tout indépendamment, BLOCH et ALVAREZ<sup>2</sup> ont déterminé le moment magnétique du neutron d'une manière assez semblable.

Depuis la guerre BLOCH<sup>3</sup> et PURCELL<sup>4</sup> ont repris les anciennes expériences de l'auteur dans les substances solides et liquides avec des techniques modifiées. Ils employèrent des ponts de haute fréquence et grâce à un choix favorable de substances, ils ont observé assez facilement la résonance magnétique nucléaire à la température ambiante.

Cette découverte a ouvert tout un nouveau domaine de recherches et jusqu'ici les expériences se développent dans quatre directions pleines de promesses.

D'abord on peut faire des comparaisons de précision entre moments nucléaires. Ces comparaisons, dont

l'exactitude est parfois déjà de un sur  $10^5$ , ce qui rappelle la précision de la spectroscopie du visible et de l'ultraviolet, ont été faites par BLOCH<sup>1</sup> et d'autres. Les résultats pour les moments magnétiques des noyaux simples, [ $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  ( $=^2\text{D}$ ),  $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ ] sont déjà importants pour la discussion théorique de la structure de ces noyaux.

Puis, on peut étudier les structures de la bande de résonance dans des cristaux et des matières variées et cela à des températures différentes pour en déduire des conclusions sur la structure de ces substances en général comme l'ont fait PURCELL, PAKE et BITTER<sup>2</sup>.

On peut aussi, à l'exemple de RABI, essayer de trouver les effets des moments quadrupolaires et des moments magnétiques d'isotopes différents, comme le fait POUND<sup>3</sup>.

Enfin, on peut se concentrer comme PURCELL, POUND, ROLLIN<sup>4</sup> et surtout BLOEMBERGEN<sup>5</sup> sur la relaxation magnétique nucléaire.

#### D. — La relaxation magnétique des noyaux

Considérons d'abord des spins nucléaires complètement isolés. Si l'on soumet ces spins à un champ constant et à un champ alternatif dont la fréquence obéit à (22), le nombre de processus d'absorption est plus grande que celui d'émission stimulée, puisque les niveaux bas sont un peu plus fréquemment occupés que les niveaux élevés. Mais par cet excès d'absorption la différence d'occupation s'annule rapidement, ce qu'on peut exprimer en disant que la température du système de spins monte et enfin devient infinie. Alors l'excès d'absorption disparaît et dans presque tous les procédés expérimentaux la résonance magnétique cesse d'être observable. L'interaction entre le spin et son entourage, qui seul peut rétablir la différence d'occupation normale, joue donc un rôle très important.

Quand on diminue l'amplitude du champ magnétique alternatif jusqu'à une très petite valeur, la différence d'occupation mentionnée s'ajuste de nouveau sur sa valeur normale; le temps de relaxation nécessaire pour arriver à cette valeur normale caractérise l'interaction du spin avec son entourage. Si l'interaction est petite, ce temps de relaxation magnétique nucléaire est grand et inversement. Parfois ce temps de relaxation est si grand qu'on peut suivre l'ajuste-

<sup>1</sup> J. B. M. KELLOG et S. MILLMANN, *Rev. Mod. Phys.* **18**, 323 (1946).

<sup>2</sup> L. W. ALVAREZ et F. BLOCH, *Phys. Rev.* **57**, 111 (1940).

<sup>3</sup> F. BLOCH, W. W. HANSEN et M. PACKARD, *Phys. Rev.* **70**, 474 (1946). — F. BLOCH, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).

<sup>4</sup> E. M. PURCELL, H. C. TORREY et R. V. POUND, *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946). — N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).

<sup>1</sup> F. BLOCH, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946). — F. BLOCH, A. C. GRAVES, M. PACKARD et R. W. SPENCE, *Phys. Rev.* **71**, 551 (1947). — H. L. A. ANDERSON et A. NORICK, *Phys. Rev.* **73**, 919 (1948). — F. BLOCH, E. C. LEVINthal et M. E. PACKARD, *Phys. Rev.* **73**, 1125 (1948).

<sup>2</sup> G. E. PAKE, *J. Chem. Phys.* **16**, 327 (1948). — F. BITTER, N. L. ALPERT, H. L. POS, C. G. LEHR et S. T. LIN, *Phys. Rev.* **71**, 738 (1947).

<sup>3</sup> R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 525, 1112 et 1247 (1948).

<sup>4</sup> B. V. ROLLIN et J. HATTON, *Nature* **159**, 201 (1947). — B. V. ROLLIN, J. HATTON, A. H. COOKE et R. J. BENZIE, *Nature* **160**, 436 (1947).

<sup>5</sup> N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948). — N. BLOEMBERGEN, Thèse (Leyde 1948).

ment d'un instant à l'autre. A la température ambiante par exemple, le temps de relaxation pour les noyaux d'hydrogène dans l'eau est de 2,3 secondes et dans la glace à  $-40^{\circ}\text{C}$  elle est de 40 secondes<sup>1</sup>. D'autre part, les temps de relaxation sont souvent beaucoup plus courts, ce qui signifie que les interactions avec l'entourage sont plus grandes.

On peut alors mesurer ce temps de manière indirecte en augmentant pas à pas l'amplitude du champ magnétique alternatif. D'abord les déviations de la différence d'occupation de la valeur normale restent petites, mais ensuite elles deviennent considérables, ce qui peut être observé par un affaiblissement relatif de l'absorption résultante. L'amplitude où ceci a lieu et donc où la température du système de spins monte considérablement, est d'autant plus grande que le temps de relaxation est plus court, et pour être exact: le carré de cette amplitude est inversement proportionnel au temps de relaxation.

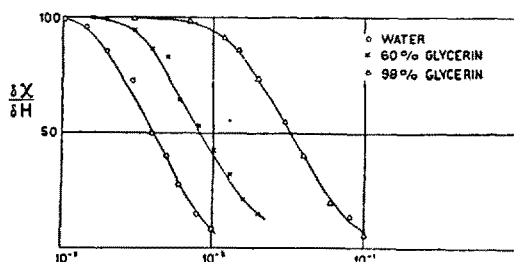


Fig. 15. — Coefficient d'absorption dans la résonance en fonction du carré de l'amplitude du champ magnétique pour l'eau et pour deux mélanges d'eau et de glycérine (60% et 98% de glycérine).

C'est de cette manière qu'on a mesuré les temps de relaxation des noyaux d'hydrogène dans toute une série de liquides<sup>1</sup>. On a trouvé en général que le temps de relaxation diminue quand la viscosité augmente. Cette règle a été vérifiée pour plusieurs substances pures, pour les variations introduites par un changement de température et pour des mélanges de l'eau avec de la glycérine. Quant aux solides, il semble, d'après les recherches récentes de BLOEMBERGEN à Leyde<sup>2</sup>, que les temps de relaxation sont assez longs, mais que des impuretés paramagnétiques, même quand elles sont très rares, peuvent énormément abrégé ces temps. Les temps de relaxation trouvés, qui sont donc généralement conditionnés par les impuretés, sont, contrairement à ceux dans les liquides, peu dépendants de la température.

La théorie de ces phénomènes de relaxation se fonde sur l'analyse de l'interaction magnétique entre les moments magnétiques des noyaux dans la substance. Dans un liquide les changements perpétuels de place des atomes causent une variation irrégulière et rapide du champ magnétique à chaque endroit dans le liquide.

Ce sont ces variations qui causent des transitions entre les différentes orientations du noyau qui se trouve à cet endroit. Si la viscosité augmente, l'intensité de ces variations d'assez basse fréquence augmente aussi et le temps de relaxation diminue. Sur le modèle de la théorie de DEBIJE, traitant la relaxation diélectrique dans des substances à dipôles électriques, on a donné une théorie qui semble très bien traduire les règles expérimentales trouvées et on a même conclu que, pour les substances dipolaires, le temps de relaxation des noyaux est inversement proportionnel au temps de relaxation dipolaire de DEBIJE. Cette règle est confirmée par les expériences. Pour les détails et les particularités de cette théorie je renvoie à la thèse de BLOEMBERGEN.

Enfin, il est clair que les champs magnétiques variables dans le voisinage d'un ion paramagnétique sont beaucoup plus grand que ceux dus aux moments nucléaires et donc que de tels ions doivent avoir une influence profonde sur les relaxations magnétiques nucléaires dans un corps solide aussi bien que dans un liquide<sup>1</sup>.

### III. — Les températures au-dessous d'un degré du zéro absolu

#### A. — La méthode de désaimantation adiabatique

L'étude de la matière aux très basses températures est concentrée dans un petit nombre de laboratoires spécialisés, dont le laboratoire Kamerlingh Onnes à Leyde est toujours le plus grand, quoique aux Etats-Unis de nombreuses institutions fassent actuellement des efforts pour prendre les devants dans les trois branches de recherche les plus importantes: les propriétés de l'hélium II, la superconductibilité et le paramagnétisme.

La machinerie centrale dans un tel laboratoire est l'appareillage destiné à liquéfier l'hélium. L'hélium liquide constitue un bain commode dont on peut régler la température entre 4,2 degrés Kelvin et 1,0 degré Kelvin par réduction de la pression. Dans un tel thermostat, ou plutôt faudrait-il dire: un tel cryostat, on peut facilement étudier les propriétés fascinantes des métaux superconducteurs et de l'hélium même et l'on peut observer les phénomènes marqués du paramagnétisme, parmi lesquels la saturation paramagnétique.

DEBIJE et GIAUQUE<sup>2</sup> ont suggéré qu'en partant des températures de l'hélium liquide, on peut obtenir des températures beaucoup plus basses en désaimantant une substance paramagnétique normale.

La figure 16 montre le principe de la méthode<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> N. BLOEMBERGEN, *Physica*, en cours de publication.

<sup>2</sup> P. DEBYE, *Ann. Physik* 81, 1154 (1926). — W. F. GIAUQUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 49, 1864 (1927).

<sup>3</sup> W. J. DE HAAS, E. C. WIERSMA et H. A. KRAMERS, *Physica* 1, 1 (1933). — W. F. GIAUQUE et D. P. MAC DOUGALL, *Phys. Rev.* 43, 768 (1933). — H. B. G. CASIMIR, *Paramagnetism and low temperatures* (Cambridge, 1940).

<sup>1</sup> N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.* 73, 679 (1948). — N. BLOEMBERGEN, Thèse (Leyde 1948).

<sup>2</sup> N. BLOEMBERGEN, *Physica*, en cours de publication.



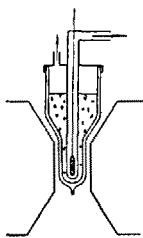


Fig. 16. - Principe du dispositif pour la désaimantation adiabatique.

L'échantillon paramagnétique normale se trouve dans une enveloppe remplie d'hélium gazeux à petite pression, qui se laisse évacuer rapidement quand on veut rompre le contact thermique entre l'échantillon et le cryostat où l'hélium liquide s'évapore à une température d'environ 1,1 degré Kelvin. Quand on applique un champ magnétique fort, une quantité considérable de chaleur se dégage dans l'échantillon; celle-ci est transmise, par l'intermédiaire du gaz dans l'enveloppe, à l'hélium liquide dans le cryostat. Si, après cela, on évacue l'enveloppe et qu'enfin on réduit le champ magnétique, la substance se refroidit.

On peut expliquer ce refroidissement par plusieurs raisonnements différents qui se complètent l'un l'autre.

Considérons d'abord une substance, qui ne contient que des moments magnétiques pratiquement libres, et qui obéit donc rigoureusement à la loi de CURIE

$$M = \frac{CH}{T} \quad (23)$$

où  $M$ ,  $H$  et  $T$  signifient la magnétisation, le champ magnétique et la température sur l'échelle absolue.

L'énergie magnétique de ces moments dans le champ  $H$  est alors

$$W = -(H \cdot M). \quad (24)$$

Si maintenant on tire l'échantillon vers un endroit où le champ magnétique n'est que  $H + dH$ , où  $dH$  est négatif, il faut fournir un travail positif  $-dA = -MdH$  et puisque l'énergie augmente avec  $-d(H \cdot M)$ , il faut fournir la chaleur

$$dQ = -HdM \quad (25)$$

où  $dM$  est également négatif.

Si l'on travaille dans le cas isotherme, cette chaleur est égale à la moitié de l'augmentation de l'énergie magnétique tant que  $M$  est proportionnel à  $H$  et à un peu moins que la moitié, si la saturation paramagnétique commence à compter (fig. 17a). Si, au contraire, on travaille dans la condition adiabatique et si l'on néglige la chaleur spécifique du réseau cristallin, qui est en effet très petite à ces températures, on déduit de  $dQ = 0$  que  $M$  reste constant (fig. 17b). Dans le chapitre I nous avons trouvé la même constance de  $M$  quand on varie périodiquement le grand champ  $H_c$  à condition que la fréquence de la variation soit si haute que le contact thermique avec le réseau cristallin est éliminé.

Si l'on désaimante une substance favorable à partir, par exemple de 20000 œrstedes et 1 degré Kelvin,  $M$

reste constant jusque dans un champ de l'ordre de mille œrstedes et après qu'on est arrivé à un champ de l'ordre de cent œrstedes,  $M$  diminue à peu près proportionnellement à  $H$ . Cela signifie qu'à mille œrstedes les interactions des ions avec leurs entourages et les interactions entre les moments des ions commencent à compter. Dans ce champ l'énergie d'interaction par ion est de l'ordre de l'énergie magnétique donnée par (24), et on pourrait dire que l'énergie manquante  $-HdM$  de (25) ( $dM$  négatif) est fournie par une diminution de l'énergie d'interaction.

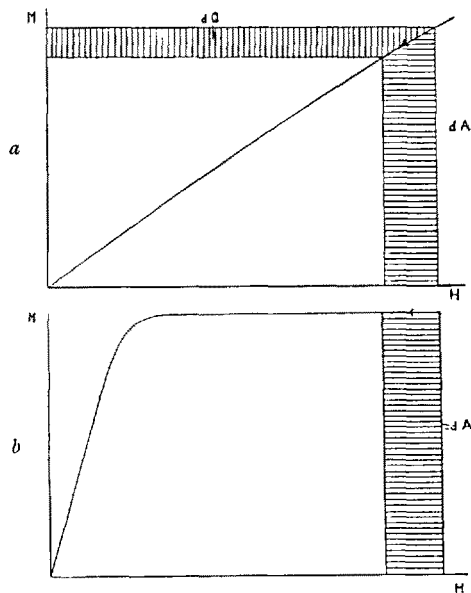


Fig. 17a et b. - Le moment magnétique  $M$  en fonction du champ  $H$  dans la désaimantation isotherme et dans la désaimantation adiabatique. Les surfaces hachées donnent le travail fourni  $dA$  et la chaleur fournie  $dQ$  quand  $H$  diminue légèrement.

Considérons maintenant ce même refroidissement du point de vue atomistique en précisant que nous avons par exemple affaire à l'alun de chrome. Nous supposons de nouveau d'abord que les moments magnétiques sont indépendants et libres. Les ions chromiques peuvent alors prendre quatre orientations par rapport au champ magnétique dont les composantes du moment magnétique dans la direction de  $H$  sont

$$-2m_j P_B$$

où  $m_j$  prend les valeurs  $-\frac{3}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$  et  $+\frac{3}{2}$  et où  $P_B = eh/4\pi mc$  est le magnéton de BOHR. Les énergies magnétiques dans ces quatre orientations sont données par

$$W = 2m_j H P_B. \quad (26)$$

La distribution statistique parmi ces quatre niveaux est  $\exp(-W/kT)$ , suivant le facteur de BOLTZMANN. Donc, le niveau caractérisé par  $m_j = -3/2$ , dont le moment magnétique dans la direction du champ est  $3P_B$ , est plus fréquemment occupé que les autres, ce qui, comme il a déjà été mentionné sous I A, conduit à la loi de CURIE tant que  $P_B H/kT \ll 1$ ; et ce qui pour  $P_B H/kT \gg 1$  indique que tous les ions sont dans ce

niveau le plus bas et par conséquent à la saturation magnétique. En général, on trouve pour le moment moyen une courbe de l'allure de la fig. 18.

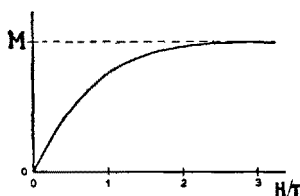


Fig. 18. — Moment magnétique  $M$  en fonction de  $H/T$ .

Maintenant, quand on désaimante, les différences d'énergie  $\Delta W$  s'annulent en proportion de  $H$ . Si, ni l'entourage des ions, ni les oscillations thermiques du réseau cristallin peuvent provoquer un changement notable dans la distribution sur les quatre niveaux, le moment total magnétique  $M$  et le facteur de BOLTZMANN  $\exp(-W/kT)$  ne varient pas. Ce dernier fait indique que  $T$  diminue proportionnellement aux  $W$  et donc proportionnellement à  $H$ .

De nouveau, on trouve des déviations à cet état de choses simple, si l'on admet l'existence des deux genres d'interaction. Dans l'exemple de l'alun de chrome le champ électrique non-uniforme décompose (en l'absence d'un champ magnétique) le niveau fondamental en deux niveaux doubles dont la séparation est du même ordre que la séparation magnétique dans un champ de 800 œersteds; l'interaction magnétique est plus petite. On pourrait la caractériser par une dilatation de tous les niveaux comme celui dû à un champ interne de 300 œersteds de direction arbitraire.

On voit donc que les deux explications sont en bon accord entre elles et pour compléter l'image, on devrait donner les formules thermodynamiques pour le refroidissement. Nous laisserons cela de côté, mais nous ne voulons pas omettre une discussion brève du diagramme  $S$ - $T$  où l'entropie est donnée en fonction de la température pour les valeurs différentes de  $H$ . Dans la fig. 19, on a esquissé ce diagramme pour une substance comme l'alun de chrome. Dans le champ nul l'entropie  $S$  a d'abord la valeur  $R \ln 4$ , correspondant aux quatre niveaux équivalents par ion. Quand on

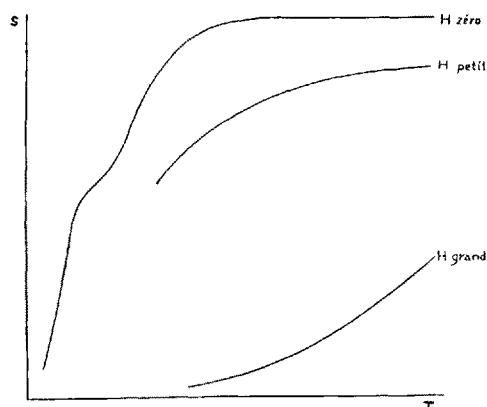


Fig. 19. — L'entropie en fonction de la température.

abaisse la température,  $S$  reste d'abord constant pour descendre ensuite jusqu'à zéro en deux chutes, qui apparaissent respectivement quand  $kT$  est de l'ordre de la séparation électrique et de celui de l'interaction magnétique.

Les courbes pour un champ  $H \neq 0$  sont plus basses et, aux températures relativement hautes, plus inclinées. Si le champ est si grand qu'on approche de la saturation paramagnétique, l'entropie diffère peu de zéro. Dans une désaimantation paramagnétique, on parcourt une ligne horizontale et on aboutit à la courbe pour le champ nul. La température atteinte est plus basse quand la valeur originale du champ est plus grande.

### B. — La température magnétique et la température thermodynamique

Un des premiers problèmes qui se pose est celui de savoir quelles sont les températures finales  $T_f$  obtenues dans le procédé. Dans la condition finale on peut facilement mesurer la susceptibilité magnétique  $dM/dH$ , celle-ci et  $M/H$  étant identiques pour des champs petits, et en appliquant la loi de CURIE (1), on peut définir une température dite magnétique<sup>1</sup>,

$$T^* = \frac{C}{dM/dH}. \quad (27)$$

Il est clair que  $T^*$  ne peut être considéré que comme une température très provisoire car, comme nous l'avons vu, sous A, la méthode nous mène justement dans la région de températures où les déviations de la loi de CURIE deviennent importantes.

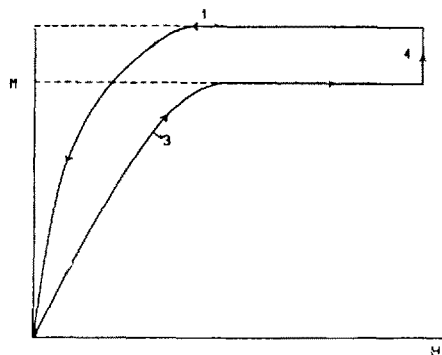
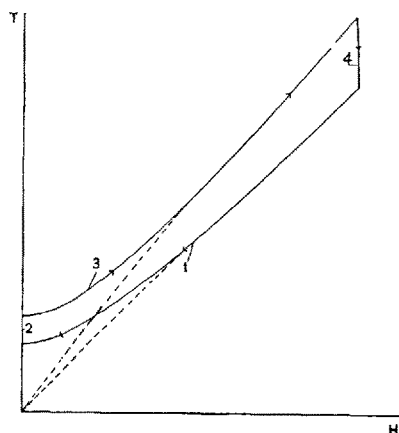
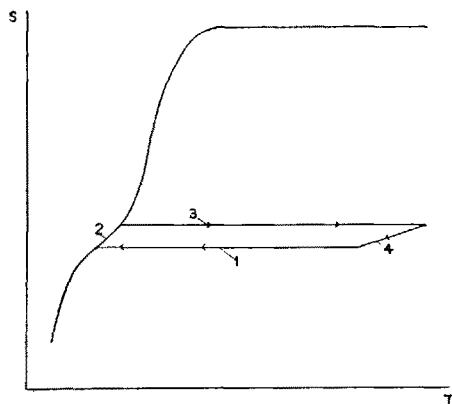
La température magnétique la plus basse qu'on ait signalée jusqu'ici est 4,3 millidegrés Kelvin pour un alun de chrome où le chrome était dilué par de l'aluminium (DE HAAS et WIERSMA<sup>2</sup>).

De plusieurs côtés, on a fait remarquer qu'il doit être relativement facile de déterminer la température thermodynamique de l'état final<sup>3</sup>. On peut p.ex. exécuter le cycle thermodynamique, proposé par KEESOM, entre une température connue et une très basse température inconnue et mesurer les quantités de chaleur qui entrent en jeu. On part du champ  $H_i$  et de la température  $T_i$  et désaimante complètement (1) en atteignant la température inconnue  $T_f$ . Puis, on fournit la petite quantité de chaleur  $\Delta Q_f$ , ce qui fait monter la température de  $\Delta T_f$  (2). Ensuite on réaimante (3), ce qui donne la température  $T_i + \Delta T_i$ . Enfin, on refroidit l'échantillon jusqu'à  $T_i$  (4) en soustrayant la chaleur  $-\Delta Q_i$  ( $\Delta Q_i$  est donc négatif). Ce cycle est représenté dans les diagrammes  $M:H$ ,  $T:H$  et  $S:T$  (fig. 20, 21 et 22). On remarque que le cycle en question

<sup>1</sup> N. KÜRTI et F. SIMON, *Phil. Mag.* 26, 849 (1938).

<sup>2</sup> W. J. DE HAAS et E. C. WIERSMA, *Physica* 2, 335 (1935).

<sup>3</sup> W. H. KEESOM, *J. Physique* 5, 373 (1934). — P. DEBYE, *Phys. Z.* 35, 923 (1934). — N. KÜRTI et F. SIMON, *Proc. Roy. Soc., A* 149, 161 (1935). — W. J. DE HAAS et E. C. WIERSMA, *Physica* 3, 491 (1936).

Fig. 20. - Cycle thermodynamique dans le diagramme  $M: H$ .Fig. 21. - Cycle thermodynamique dans le diagramme  $T: H$ .Fig. 22. - Cycle thermodynamique dans le diagramme  $S: T$ .

et le cycle classique de CARNOT ne sont pas identiques, car à côté des deux lignes adiabatiques, on n'a pas deux processus isothermes, mais deux processus où l'on fournit ou soustrait de la chaleur et non pas du travail. Cependant, on a choisi les quantités de chaleurs si petites que la température n'en change que très peu. En appliquant la seconde loi de la thermodynamique, on a

$$\frac{-\Delta Q_i}{\Delta Q_f} = \frac{T_i}{T_f} \quad (28)$$

où, comme signalé,  $\Delta Q_i$  est négatif.

Il n'est pas nécessaire d'exécuter le processus 4 en réalité, parce qu'on peut calculer  $\Delta Q_i$ , qui est égale à  $-H \Delta M$  (voir 25) avec une précision suffisante. Quant au processus 3, on peut l'exécuter en sens in-

verse en désaimantant donc d'une température légèrement plus élevée.

Il faut mesurer les deux températures voisines  $T_f$  et  $T_f + \Delta T_f$  avec quelque thermomètre provisoire en notant la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer de l'une température à l'autre. Par l'application de (28), on obtient alors une calibration du thermomètre provisoire sur l'échelle thermodynamique.

### C. — Détermination de la température dans un cristal d'alun de chrome

Afin de déterminer les températures thermodynamiques par la méthode esquissée, il faut résoudre deux problèmes de caractère expérimental: assembler un thermomètre provisoire praticable et doser des quantités de chaleurs à ces très basses températures.

A des températures pas trop basses, on peut simplement choisir  $T^*$  comme température provisoire, mais à des températures très basses on rencontre souvent des difficultés, parce que la susceptibilité magnétique  $\chi'$  a un maximum. Dans un cristal sphérique d'alun de chrome et de potassium ce maximum correspond à une  $T^*$  minimale de 32 millidegrés absolue. Dans la région de son maximum la température magnétique ne peut plus servir comme température provisoire.

WOLTJER<sup>1</sup> a découvert, il y a longtemps, que des substances anhydriques, comme le  $\text{NiCl}_2$  et le  $\text{CoCl}_2$  qui ne dévient pas trop de la loi de CURIE au-dessus de la température ambiante, montrent des anomalies prononcées et les recherches plus récentes de STARR<sup>2</sup> et de BIZETTE<sup>3</sup> sur un grand nombre de sels anhydriques et d'oxydes ont approfondies nos connaissances de ces anomalies souvent attribuées à un anti-ferromagnétisme. D'autre part DE HAAS et SCHULTZ<sup>4</sup> et JEAN BECQUEREL<sup>5</sup> ont démontré qu'on trouve souvent dans ces substances une faible hystérèse et un petit moment magnétique rémanent. KÜRTI, LAINÉ, ROLLIN et SIMON<sup>6</sup> ont découvert que des substances considérées comme prototypes du paramagnétisme normal, comme l'alun de fer et l'alun de chrome, ont également à très basse température une rémanence et, que cette rémanence apparaît dans la région du maximum de la susceptibilité. Si l'on abaisse la température, cette rémanence augmente rapidement et on peut donc l'employer comme thermomètre provisoire.

Enfin, dans la région intermédiaire, où la rémanence est nulle, mais où la susceptibilité est encore près de son maximum, on pourra employer le coefficient

<sup>1</sup> H. R. WOLTJER, Leiden Comm. 173b. — H. R. WOLTJER et H. KAMERLINGH ONNES, Leiden Comm. 173c.

<sup>2</sup> C. STARR, F. BITTER et A. R. KAUFMANN, Phys. Rev. 53, 977 (1940).

<sup>3</sup> H. BIZETTE, Thèse (Paris 1946).

<sup>4</sup> W. J. DE HAAS, B. H. SCHULTZ et J. KOOLHAAS, Physica 7, 57 (1940).

<sup>5</sup> J. BECQUEREL et J. V. D. HANDEL, J. Physique 10, 10 (1939).

<sup>6</sup> N. KÜRTI, P. LAINÉ, B. V. ROLLIN et F. SIMON, C.R. 202, 1576 (1936).

d'absorption  $\chi''$  dans un petit champ magnétique alternatif qui dépend fortement de la température.

Une méthode usuelle pour mesurer la susceptibilité est celle qui se pratique à l'aide d'un pont à courant alternatif dans lequel on observe l'influence de l'échantillon sur l'inductivité mutuelle de deux bobines. Ce pont permet en même temps de mesurer le coefficient d'absorption ou de pertes  $\chi''$ .

Pour fournir à l'échantillon une quantité de chaleur connue, on peut introduire une résistance chauffée par un courant électrique. Mais à une température de 200 millidegrés Kelvin déjà cette méthode commence à fonctionner mal, parce que la conductibilité thermique de la substance devient si petite que de graves inhomogénéités de température apparaissent. Une source de rayons gamma placée, d'après KÜRTI et SIMON<sup>1</sup>, à proximité du cryostat, peut donner un chauffage bien homogène, mais on n'est pas sûr que toute l'énergie absorbée soit transformée en chaleur et transmise au système de moments magnétiques.

Un chauffage par l'absorption magnétique au contraire, est très avantageux dans la région de quelques dizaines de millidegrés. Ce chauffage dépend de  $\chi''$ , qu'on mesure facilement dans un pont<sup>2</sup>. Une variation de cette méthode a été réalisée dans la région de l'hystérèse: on peut mesurer la surface d'un cycle d'hystérèse et puis parcourir un certain nombre de ces cycles, ce qui permet de nouveau de dégager une quantité de chaleur voulue. Les deux méthodes ont l'avantage que le chauffage se concentre dans les endroits les plus froids et donc d'homogénéiser la température.

A l'aide de ces thermomètres et de ces méthodes de chauffage DE KLERK et STEENLAND<sup>3</sup> ont exécuté le programme esquissé pour un grand cristal sphérique d'alun de chrome et de potassium. Les résultats obtenus par les deux genres de thermomètres et les deux méthodes de chauffage sont en accord satisfaisant. La fig. 23 donne la relation entre  $T$  et  $T^*$  et la fig. 24 la susceptibilité en fonction de la température thermodynamique  $T$ . On voit que les déviations entre  $T^*$  et  $T$

deviennent considérables dans la région de quelques dizaines de millidegrés Kelvin et qu'à la température minimum de  $T^*$  la proportion des deux températures est 8. Dans la fig. 24 on a ajouté les susceptibilités mesurées avec le galvanomètre ballistique et la valeur de  $\chi''$  pour une fréquence de 180 Hz.

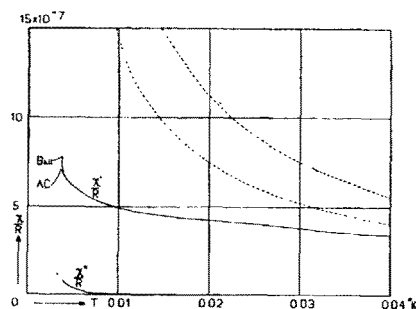


Fig. 24. — La susceptibilité de l'alun de chrome mesurée dans le pont avec 180 Hz et avec le galvanomètre ballistique. On a ajouté le coefficient d'absorption pour 180 Hz sur une échelle dix fois plus petite.

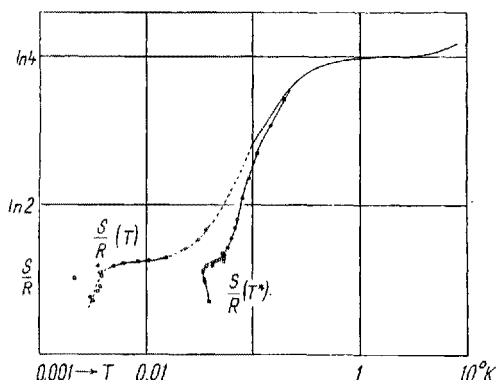


Fig. 25. — L'entropie  $S$  dans le champ en fonction de  $T$  et de  $T^*$ .

Dans la fig. 25, enfin, on donne la relation de l'entropie  $S$  avec  $T$  et  $T^*$  à l'échelle logarithmique. La chaleur spécifique  $TdS/dT$  est donnée par la pente de la courbe,  $S: \log T$ . On voit qu'il y a un très profond minimum de chaleur spécifique entre 6 et 20 millidegrés Kelvin, qui correspond à un plateau dans la courbe entre deux chutes de l'entropie. Il faut attribuer la chute de droite à l'interaction électrique avec l'entourage et celle de gauche à l'interaction magnétique entre les ions, mais il est curieux que la première chute soit plus grande que la seconde et donc que le plateau soit considérablement en dessous de  $R \ln 2$ .

#### D. — Perspectives

La réduction énorme des conductibilités thermiques entrave et parfois même empêche l'utilisation de ces très basses températures<sup>1</sup>. Cette réduction est due au fait que l'énergie thermique du réseau cristallin disparaît proportionnellement à  $T^4$ . Il est vrai que la

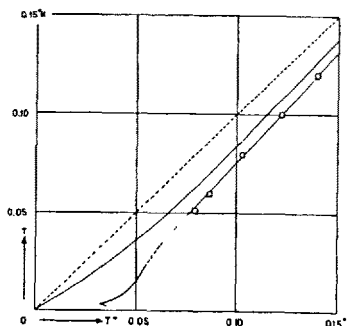


Fig. 23. —  $T$  en fonction de  $T^*$  pour l'alun de chrome et de potassium.

<sup>1</sup> N. KÜRTI et F. SIMON, *Phil. Mag.* 26, 840 (1938).

<sup>2</sup> H. B. G. CASIMIR, W. J. DE HAAS et D. DE KLERK, *Physica* 6, 255 (1939).

<sup>3</sup> D. DE KLERK, M. J. STEENLAND et C. J. GORTER, *Nature* 161, 678 (1948). *Physica*, en cours de publication.

<sup>1</sup> H. B. G. CASIMIR, *Physica* 5, 495 (1938). *Paramagnetism and low temperatures* (Cambridge, 1940).

conductibilité des métaux, due aux électrons libres, diminue moins rapidement et donc que l'application des métaux à côté de l'hélium liquide semble recommandable pour assurer les contacts thermiques. Mais, quand la chaleur spécifique d'une substance ne disparaît pas très rapidement elle aussi, il semble probable qu'on aura besoin de temps énormes pour refroidir cette substance à dix millidegrés Kelvin par exemple. Malheureusement ceci gêne la réalisation de deux des projets les plus intéressants: celui d'employer les moments nucléaires pour obtenir des températures encore plus basses<sup>1</sup> et celui d'orienter les noyaux de l'atome et d'étudier alors leurs asymétries. L'interaction entre des moments magnétiques nucléaires est certainement beaucoup plus petite que celle entre les moments des ions paramagnétiques et donc, comme la loi de CURIE, pour le paramagnétisme nucléaire doit rester valable jusqu'à des températures de  $10^{-5}$  degrés Kelvin, on a en principe la possibilité d'obtenir des températures de cet ordre. SIMON<sup>2</sup> a donné en 1939 une discussion intéressante sur cette possibilité.

Il sera nécessaire de refroidir un système de spins nucléaires dans un très grand champ magnétique jusqu'à, par exemple, 10 millidegrés par un contact thermique réglable avec un échantillon désaimanté d'une substance paramagnétique normale. D'après les recherches de BLOEMBERGEN, il ne faut pas s'inquiéter sur le temps de relaxation des noyaux, mais comme le système des noyaux aura une chaleur spécifique considérable dans le grand champ magnétique, le problème du contact thermique est très sérieux.

<sup>1</sup> N. KÜRTI et F. SIMON, Proc. Roy. Soc., A 149, 152 (1935). – C. J. GORTER, Phys. Z. 35, 923 (1934).

<sup>2</sup> F. SIMON, Rapport à la réunion d'étude sur le magnétisme (Strasbourg 1939).

Une fois qu'on aura trouvé moyen d'orienter une grande fraction des spins nucléaires dans un échantillon, il sera peut-être encore plus intéressant de se concentrer sur l'anisotropie du noyau que d'atteindre des températures encore plus basses. Pour plusieurs réactions nucléaires, il faut s'attendre à une dépendance des diamètres effectifs de la direction par rapport au spin et il est bien plausible que les réactions et les transformations nucléaires et radio-actives ne soient pas indépendantes de cette même direction<sup>1</sup>. Cela est de la musique de l'avenir, mais je peu affirmer qu'à Leyde comme dans d'autres laboratoires de basses températures on s'efforce déjà à projeter les instruments pour jouer de cette musique.

### Summary

In three chapters the most important topics of paramagnetism are reviewed. In the first chapter a short introduction to normal paramagnetism is given and then the phenomena of paramagnetic relaxation are described and discussed. The second chapter deals with the resonance phenomena occurring when an oscillating magnetic field is applied perpendicular to a large constant field. In normal paramagnetic substances these phenomena are studied with the aid of centimetre waves while the corresponding resonance for atomic nuclei is observable at common radio wavelengths. It is stressed that the observation of nuclear magnetic resonance has opened a number of new domains of research. Special attention is given to the unravelling of nuclear magnetic relaxation. In the last chapter the attainment of extremely low temperatures by adiabatic demagnetization is described. It is indicated how thermodynamic temperatures have been determined down to 3 millidegrees absolute. Finally it is mentioned that attempts are being carried out to align atomic nuclei at the low temperatures reached.

<sup>1</sup> J. A. SPIERS, Nature 161, 607 (1948).

## Ecotype, Ecospecies, and Macroevolution<sup>1</sup>

By RICHARD B. GOLDSCHMIDT<sup>2</sup>, Berkeley, Cal.

The combined efforts of taxonomists and geneticists have succeeded to a considerable extent in solving that part of the problem of evolution which concerns the subspecific level. The detailed work of innumerable taxonomists following in the footsteps of KLEINSCHMIDT, K. JORDAN, MATSCHIE, and RENSCH has shown that many species are best described as "Rassenkreise", i. e. series, and sometimes clines (in J. HUXLEY's term), of subspecies replacing each other in an orderly geographical way over the area occupied by

the species<sup>1</sup>. In most cases these subspecies or geographic races do not overlap and where they meet they may form hybrid populations, as subspecies are fertile *inter se*. Very frequently it is possible to recognize within the subspecies local populations which are again discernable as subunits, and even these may be sometimes successfully subdivided into other distinguish-

<sup>1</sup> Details and discussion from different points of view in: TH. DORZHANSKY, Genetics and the origin of species (2nd ed., New York, 1941). – R. GOLDSCHMIDT, The Material basis of evolution (New Haven, 1940). – J. HUXLEY, Evolution, the modern synthesis (London, 1942). – E. MAYR, Systematics and the origin of species (New York, 1942). – B. RENSCH, Neuere Probleme der Abstammungslehre (Stuttgart 1941).

<sup>1</sup> Paper read at the closing session of the International Congress of Zoology, Paris, July, 1948.

<sup>2</sup> University of California, Berkeley, Cal.