

Quelques réflexions à propos des phénomènes de résonance magnétique dans le domaine des radiofréquences¹

Par A. KASTLER², Paris

Introduction

Le récent congrès de spectroscopie des radiofréquences qui s'est tenu à Amsterdam en septembre 1950³ a mis en lumière le développement rapide, depuis la fin de la dernière guerre, des techniques de ce nouveau domaine d'investigation et a fait le point des résultats acquis qui se distinguent par leur précision et leur importance pour la connaissance des structures nucléaires.

On peut dire que le centre d'intérêt de la spectrographie se déplace actuellement du domaine des fréquences optiques et infra-rouges vers le domaine de la radio, et le spectroscopiste optique, tout en se réjouissant de cet enrichissement de la spectroscopie, ne voit pas sans mélancolie lui échapper un domaine d'investigation dont il ignore les techniques. Il peut cependant, ici encore, donner des indications utiles soit en relevant les analogies avec la spectroscopie du domaine optique (car si les techniques diffèrent, les principes fondamentaux restent les mêmes: ici et là, les transitions spectrales sont régies par les mêmes lois quantiques) soit en conjuguant les techniques radioélectriques avec des méthodes d'investigations optiques.

Il est vrai que s'il y a des analogies profondes entre les transitions spectrales d'ordres de fréquences très différents, il y a aussi des différences caractéristiques: dans le domaine optique le pouvoir de résolution des appareils ne permet pas, le plus souvent, d'atteindre la «largeur naturelle» des raies spectrales alors que dans le domaine radio les bandes passantes des émetteurs et des récepteurs sont en général plus étroites que les bandes de résonance étudiées. Enfin, dans le domaine des basses fréquences, les probabilités d'émission spontanées qui jouent le rôle essentiel en optique, sont tout à fait négligeables par rapport aux probabilités d'émission induite par le rayonnement de sorte que l'aspect quantique des phénomènes s'atténue et que les modèles électromagnétiques classiques serrent la réalité de très près.

Ces diverses remarques s'appliquent tout particulièrement aux phénomènes de résonance magnétique qui

présentent une connexion étroite avec l'effet Zeeman du domaine optique. Un niveau quantique paramagnétique (de moment magnétique différent de zéro) se subdivise, sous l'influence d'un champ extérieur et en particulier d'un champ magnétique, en plusieurs sous-niveaux énergétiquement distincts caractérisés par le nombre quantique magnétique m (m_j lorsqu'il s'agit d'un niveau électronique, m_i en cas de niveau nucléaire).

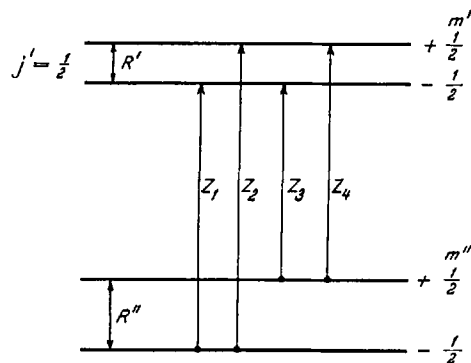


Fig. 1.

Les transitions entre sous-niveaux magnétiques de deux niveaux atomiques différents (transitions Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 de la figure 1) constituent les diverses composantes Zeeman d'une raie spectrale du domaine optique. Mais il existe également des transitions entre sous-niveaux magnétiques du même niveau atomique (transitions R' ou R'' de la figure 1). Ce sont ces transitions qui dans les champs accessibles sont du domaine des radiofréquences et qui correspondent aux phénomènes de résonance magnétique. Elles sont l'équivalent de transitions «dipolaires magnétiques» du domaine optique car elles sont liées à un changement d'orientation du moment magnétique de l'atome. Ici aussi le nombre quantique magnétique ne peut varier que d'une unité ($\Delta m = \pm 1$) et suivant le signe de Δm il y a absorption d'une vibration électromagnétique polarisée circulairement à droite ou à gauche dans le plan perpendiculaire au champ magnétique constant. Les transitions de résonance magnétique, prévues et recherchées depuis 1936 par GORTER¹, puis par ses élèves, ont été d'abord mises en évidence par la technique des rayons atomiques et moléculaires développée par RABI

¹ Cet article présente le développement de quelques idées exprimées par l'auteur à la Réunion internationale de spectroscopie de Bâle, 28-30 juin 1951.

² Laboratoire de Physique de l'Ecole normale supérieure, Paris.

³ Physica 17, 169 (1951).

¹ C. J. GORTER, Exper. 4, 453 (1948).

et ses collaborateurs¹ lorsque ZAVOISKY en 1945² pour la résonance électronique et PURCELL³ et BLOCH⁴ en 1946 pour la résonance nucléaire ont montré que des méthodes radioélectriques permettent de déceler ces transitions dans la matière à l'état compact. SOUTIF⁵ a donné une vue d'ensemble de ces nouvelles méthodes.

Nous avons montré, récemment, qu'à ces phénomènes de résonance magnétiques doivent être liés des effets magnéto-optiques dans le domaine des radiofréquences: résonance de la polarisation rotatoire magnétique ou de l'effet Faraday⁶ et résonance de la biréfringence magnétique⁷.

Le premier de ces effets a été mis en évidence à l'Institut de Physique de l'Université de Genève⁸ et l'observation des physiciens genevois a été confirmée au Laboratoire de physique de l'Ecole normale supérieure à Paris⁹. Cet exemple montre, parmi d'autres, que les méthodes polarimétriques, courantes en optique classique, trouvent également un champ d'application utile dans l'optique des ondes hertziennes. Les méthodes polarimétriques sont, d'ailleurs, particulièrement indiquées dans un domaine où l'état naturel de l'onde électromagnétique est un état polarisé puisque les antennes émettrices et réceptrices possèdent des propriétés directives qui en font également des polariseurs et des analyseurs.

Dans les paragraphes qui suivent nous formons quelques suggestions concernant le développement et l'utilisation des méthodes de résonance radioélectrique. Tout d'abord, nous signalons l'intérêt qu'il y aurait à étudier par des techniques de résonance magnétique les effets photomagnétiques récemment mis en évidence par des mesures magnétostatiques délicates. Dans la deuxième partie nous montrons que l'existence d'un temps de relaxation réseau-réseau fait prévoir que des cristaux paramagnétiques, soumis à basse température à une résonance magnétique, deviennent des générateurs d'ondes hypersonores de fréquence définie. Enfin, nous signalons qu'en étendant à des monocristaux les recherches inaugurées à Göttingen par DEHMELT et KRUGER sur des poudres cristallines, on doit observer des effets d'anisotropie et de cohérence dont l'analyse peut devenir intéressante pour résoudre des problèmes de structure et pour déterminer des temps de relaxation.

¹ Voir: T. M. B. KELLOGG et S. MILLMAN, *Rev. Mod. Physics* **18**, 323 (1946).

² E. ZAVOISKY, *J. Physics U.S.S.R.* **9**, 211, 245, 299 (1945); **10**, 170, 197 (1946).

³ E. M. PURCELL, A. C. TORREY et R. V. POUND, *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946).

⁴ F. BLOCH, *Phys. Rev.* **70**, 466 et 474 (1946).

⁵ M. SOUTIF, *J. Physique* **10**, 61 D (1949).

⁶ A. KASTLER, *C. r. Acad. Sci.* **238**, 1640 (1949).

⁷ A. KASTLER, *C. r. Acad. Sci.* **231**, 1462 (1950).

⁸ CH. RYTER, R. LACROIX et R. EXTERMANN, *Helv. phys. acta* **23**, 539 (1950); et *Physica* **17**, 440 (1951).

⁹ J. SOUTIF-GUICHARD et M. LAMBINET, *C. r.* **231**, 1460 (1950).

I

Photomagnétisme. Action de la lumière sur les phénomènes de résonance magnétique

La connexion entre les transitions atomiques du domaine optique (transitions entre sous-niveaux magnétiques m de deux niveaux électroniques différents) et les transitions de résonance magnétique du domaine des radiofréquences (transitions entre sous-niveaux magnétiques m du même niveau électronique) a été récemment utilisée pour détecter par des procédés optiques certains phénomènes de résonance magnétique¹.

Le but de la présente note est d'attirer l'attention sur le fait qu'inversement il doit être possible de détecter par les procédés radioélectriques de la résonance magnétique les modifications que subissent les niveaux atomiques ou moléculaires sous l'influence d'une irradiation optique. En effet, les divers niveaux électroniques des atomes et des molécules (niveau fondamental, niveaux excités, niveaux métastables) possèdent des caractères magnétiques différents. Ceux caractérisés par un nombre quantique j (ou f) égal à zéro sont diamagnétiques, ceux caractérisés par un nombre j différent de zéro sont paramagnétiques et leur comportement magnétique (nombre de sous-niveaux m et dédoublement de ces sous-niveaux par un champ) dépend de la valeur de j et de celle du facteur de Landé g . Une excitation optique qui conduit du niveau fondamental vers des niveaux excités et indirectement vers des niveaux métastables, ou encore une destruction de ces niveaux métastables par une réexcitation optique (irradiation infra-rouge des substances phosphorescentes excitées), modifie le caractère magnétique de la substance irradiée. Des cas typiques de *photomagnétisme* (création ou destruction de centres paramagnétiques par irradiation optique) ont été étudiés récemment dans des substances solides à l'aide de méthodes de mesures magnétostatiques de haute sensibilité². Mais les très faibles variations de la susceptibilité magnétique produites par une intervention optique sont difficiles à mettre en évidence et à mesurer par des procédés magnétostatiques. Ils peuvent être souvent masqués par le diamagnétisme (ou le paramagnétisme) général de la substance étudiée. La méthode de choix pour analyser les effets du photomagnétisme nous paraît être la méthode de résonance magnétique qui permet d'étudier les propriétés spécifiques d'un niveau atomique. Sa sensibilité a été affinée au point de permettre

¹ F. BITTER, *Phys. Rev.* **76**, 833 (1949). — J. BROSEL et A. KASTLER, *C. r.* **229**, 1213 (1949). — J. BROSEL, P. SAGALYN et F. BITTER, *Phys. Rev.* **79**, 225 (1950). — F. BITTER et J. BROSEL, M.I.T. Technical report n° 176 (12. 9. 1950). — A. KASTLER, *J. Physique* **11**, 255 (1950); *Commun. Congrès de Spectroscopie des Radiofréquences*, Amsterdam 1950, parue dans: *Physica* **17**, 191 (1951); *C. r.* **232**, 953 (1951).

² G. N. LEWIS, M. CALVIN et M. KASHA, *J. Chem. Physics* **17**, 804 (1949). — A. B. SCOTT, L. P. BUDD *et al.*, *Phys. Rev.* **79**, 311, 346 (1950).

actuellement la détection de 10^{16} centres paramagnétiques par centimètre cube. Dans l'étude de la résonance magnétique du gaz NO^1 les molécules du niveau examiné (niveau $^2\pi_{3/2}$) se trouvaient à une concentration de l'ordre de 10^{16} centres/cm³. Dans l'étude de la résonance magnétique des centres F dans les cristaux d'halogénures alcalins² l'étude a porté également sur de très faibles concentrations en centres actifs (10^{17} /cm³). Il est possible d'obtenir des concentrations cent fois plus élevées en centres F (10^{19} /cm³, SCOTT et BUPP, l. c.). Comme une irradiation par de la lumière correspondant à leur bande d'absorption permet de détruire ces centres, et comme leur disparition est liée à une diminution de la susceptibilité magnétique (SCOTT et BUPP, l. c.), cette action photomagnétique peut être suivie en fonction du temps par l'enregistrement de la résonance magnétique de ces centres au cours de l'illumination. D'autre part, en éclairant des substances phosphorescentes, et en particulier des substances dont l'état normal est diamagnétique, on peut certainement créer des états métastables paramagnétiques en concentration suffisante pour enregistrer leur résonance magnétique. LEWIS, CALVIN et KASHA ont montré que des molécules organiques aromatiques, en particulier de colorants, possèdent des niveaux de triplets métastables paramagnétiques³. En irradiant une solution solide de fluorescéine acide dans l'acide borique ils ont obtenu des molécules à l'état métastable paramagnétique à une concentration de l'ordre de $5 \cdot 10^{17}$ centres/cm³. La sensibilité actuelle des méthodes radioélectriques de résonance est donc suffisante pour suivre la création et la destruction par la lumière de tels niveaux paramagnétiques et pour examiner la structure magnétique de ces niveaux.

D'autres exemples peuvent être fournis par les substances phosphorescentes minérales contenant à de faibles concentrations des activateurs qui sont, soit des ions paramagnétiques (Cu_{++} , Mn_{++} et ions de terres rares), soit des ions diamagnétiques (Bi , Tl). En les irradiant par des radiations de courte longueur d'onde, il est possible, à basse température surtout, de créer un nombre appréciable de centres phosphorescents qui sont probablement des ions d'activateur à des niveaux métastables. Ces niveaux métastables sont détruits par les radiations infra-rouges. Les méthodes de résonance magnétique permettant de déceler les niveaux paramagnétiques⁴ et d'étudier leurs propriétés qui varient d'un niveau à l'autre (facteur de Landé g et anisotropie cristalline), un vaste champ de recherches s'ouvre ici pour le photomagnétisme et de précieux

renseignements sur les mécanismes de phosphorescence sont à attendre de ces nouvelles méthodes.

On sait que l'intensité des signaux de résonance magnétique est limitée par la très faible différence entre les transitions d'absorption et les transitions d'émission induite, due au fait qu'à l'équilibre thermique la différence de population des sous-niveaux m d'un même état électronique est extrêmement faible. Or, en créant ou en détruisant des niveaux atomiques paramagnétiques par irradiation avec de la *lumière polarisée circulairement* on favorise la formation ou la destruction de certains sous-niveaux m plutôt que d'autres¹ et l'on doit pouvoir ainsi obtenir, même avec de très faibles concentrations, un signal de résonance appréciable. Ainsi, alors que la destruction d'un niveau paramagnétique par de la lumière naturelle doit affaiblir, en général, le signal de résonance magnétique de ce niveau, l'emploi de lumière circulaire peut renforcer ce signal. En changeant le sens de polarisation circulaire de la lumière, on pourra à volonté favoriser l'absorption ou l'émission induite de la transition radio-électrique. Cet effet spécifique de la lumière circulaire doit surtout être marqué aux basses températures où les temps de relaxation spin-réseau τ_1 sont de grande durée². C'est, en effet, au bout d'un temps de l'ordre de τ_1 que le peuplement des niveaux m , par suite des échanges d'énergie avec le réseau, se redistribue suivant l'équilibre thermique³.

Enfin, la présence de centres paramagnétiques a aussi une influence sur la largeur de bande et sur l'intensité des résonances nucléaires⁴. Les effets photomagnétiques peuvent donc également modifier les signaux de résonance nucléaire et être étudiés par l'analyse de ces signaux.

II

Influence possible d'une onde ultra-sonore sur la résonance magnétique nucléaire. Génération d'ondes hypersonores par la résonance magnétique électronique

La résonance magnétique nucléaire intéresse des radiofréquences de l'ordre de 16^6 à 10^8 hertz. Le signal

¹ F. BITTER, Phys. Rev. 76, 833 (1949). — J. BROSSEL et A. KASTLER, C. r. 229, 1213 (1949). — J. BROSSEL, P. SAGALYN et F. BITTER, Phys. Rev. 79, 225 (1950). — F. BITTER et J. BROSSEL, M.I.T. Technical report n° 176 (12. 9. 1950). — A. KASTLER, J. Physique 11, 255 (1950); Commun. Congrès de Spectroscopie des radiofréquences, Amsterdam 1950, parue dans: Physica 17, 191 (1951); C. r. 232, 953 (1951).

² C. J. GORTER, Paramagnetic Relaxation (Elsevier, Amsterdam, 1947). — R. J. BENZIE et A. H. COOKE, Proc. Phys. Soc. [A] 63, 201 (1950). — A. H. COOKE, Paramagnetic Relaxation Effects, Reports Progress Physics 13, 276 (1950).

³ Le principe d'une méthode purement optique pour étudier la variation de peuplement des niveaux m d'un état métastable dans une substance phosphorescente par de la lumière polarisée circulairement a été exposé par l'auteur à la Réunion de spectroscopie de Bâle (juin 1951).

⁴ F. BLOCH, W. W. HANSEN et M. PACKARD, Phys. Rev. 70, 474 (1946). — N. BLOMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, Phys. Rev. 73, 679 (1948). — N. BLOMBERGEN, Thèse, Harvard 1948. — M. SOUTIF, Thèse, Paris 1950.

¹ R. BERINGER et J. G. CASTLE, Phys. Rev. 78, 581 (1950).

² E. E. SCHNEIDER et T. S. ENGLAND, Commun. Congrès de Spectroscopie des Radiofréquences, Amsterdam 1950 (parue dans: Physica 17, 191 (1951)).

³ G. N. LEWIS, M. CALVIN et M. KASHA, J. Chem. Physics 17, 804 (1949). — A. B. SCOTT, L. P. BUPP *et al.*, Phys. Rev. 79, 341 346 (1950). — Voir aussi: M. KASHA et R. V. NAUMAN, J. Chem. Phys. 17, 516 (1949), et C. REID, J. Chem. Phys. 18, 1673 (1950).

⁴ T. S. ENGLAND et E. E. SCHNEIDER, Nature 166, 437 (1950).

de résonance nucléaire (intensité, effet de saturation) dépend de l'interaction entre les spins nucléaires et les ondes thermoélastiques du réseau. Cette interaction détermine le temps de relaxation spin-réseau τ_1 ¹.

Les ondes ultra-sonores qu'on sait produire atteignent des fréquences de 10^8 hertz². Si on produit dans une substance une résonance magnétique nucléaire à une fréquence électromagnétique N , et si on soumet cette substance simultanément à une excitation ultra-sonore de même fréquence N , on y renforce artificiellement les ondes élastiques capables de réagir sélectivement avec les spins et l'on doit s'attendre à une modification des signaux radioélectriques de résonance, modification qui peut fournir des renseignements intéressants sur l'importance relative des divers mécanismes de relaxation réseau-spin³. On peut dire que l'excitation ultra-sonore crée, dans un étroit intervalle de fréquence, une température bien supérieure à la température normale du réseau. Comme les oscillateurs élastiques de fréquence N accordés à la fréquence de Larmor réagissent sélectivement avec les spins, la température de spin va s'élever et le signal électromagnétique de résonance va diminuer.

On peut aussi dire que, suivant le mécanisme envisagé par WALLER⁴ l'onde élastique ultra-sonore modifie périodiquement le champ magnétique interne dû à l'action mutuelle des spins ainsi que le champ électrique interne susceptible d'agir sur le moment électrique quadrupolaire des noyaux. Ces champs se mettant à osciller à la fréquence N , produisent une «résonance interne» qui égalise les populations des niveaux de spin et entraîne une saturation interne qui diminue l'effet d'un champ magnétique oscillant extérieur. Dans le cas des spins électroniques comme dans celui des spins nucléaires la relaxation spin-réseau est due à différents mécanismes que nous rappelons⁵:

I. – Les ondes élastiques modifient périodiquement le *champ magnétique interne* en changeant la distance entre les ions ou noyaux paramagnétiques. L'échange d'énergie entre réseau et spin se fait par deux mécanismes:

a) par absorption ou émission d'un quantum élastique (phonon) par les spins, provoquant une transition entre les niveaux de spin (WALLER⁴).

b) par diffusion inélastique des phonons par les spins, diffusion stokes ou antistokes, sorte d'effet Raman où les phonons remplacent les photons (WALLER⁴).

II. – Les ondes élastiques modifient périodiquement le *champ électrique cristallin* dû à la charge des ions et

des molécules dipôles (H_2O) ainsi que le champ interne des liaisons chimiques. Cette variation périodique du champ électrique interne peut influencer directement les spins soit par le mécanisme *a* (HEITLER et TELLER¹) soit par le mécanisme *b* (FIERZ²).

III. – Une autre action sur les spins électroniques par l'intermédiaire de l'énergie orbitale est plus efficace: les niveaux orbitaux, décomposés par le champ cristallin, oscillent lorsque celui-ci se modifie, et grâce au couplage spin-orbite il y a transmission d'énergie aux spins (KRONIG, VAN VLECK³). Ici aussi l'échange d'énergie a lieu soit par émission-absorption (*a*) soit par diffusion inélastique (*b*) des phonons. Enfin, dans le cas des spins nucléaires, lorsque les noyaux possèdent un moment électrique quadrupolaire ($i > 1/2$), une variation périodique du champ électrique interne peut produire des changements d'orientation des noyaux par son action sur les moments quadrupolaires⁴.

A haute température (température ordinaire et azote liquide) les mécanismes de diffusion *b* prédominent. Ce sont des effets non sélectifs qui sont assurés par les phonons de toutes fréquences. A basse température (hélium liquide)⁵ les échanges directs d'absorption-émission (*a*) acquièrent une importance prédominante. Ces mécanismes *a* sont sélectifs, ce sont des mécanismes de «résonance» intéressant des phonons de fréquence déterminée N , égale à la fréquence de Larmor entre niveaux de spin:

$$W = h N = g \mu_B H. \quad (1)$$

Même à température ordinaire où, dans un réseau en équilibre thermique, la probabilité des transitions directes *a* est faible par rapport à celle des transitions *b*, le nombre des phonons échangés par le mécanisme *a* peut jouer un rôle essentiel lorsque le niveau d'énergie des oscillations du réseau est artificiellement accru dans l'intervalle de fréquence favorable. En excitant dans la substance une onde ultra-sonore de fréquence N satisfaisant à la relation de résonance (1) on amplifie donc dans les échanges réseau-spin l'importance des mécanismes *a* par rapport aux mécanismes *b* et l'on peut étudier l'effet produit sur le temps de relaxation τ_1 qui dépend des divers mécanismes. On prévoit également un effet d'une onde ultra-sonore de fréquence $2N$, double de celle de la résonance magnétique. Cet effet correspond à la règle de sélection $\Delta m = \pm 2$ du système de spin considéré dans son ensemble⁵.

Effet réciproque: Un cristal soumis à la résonance magnétique électronique est un générateur d'ondes hypersonores.

Les phénomènes d'absorption paramagnétique soit dans le domaine non résonnant (GORTER, BENZIE et

¹ M. SOUTIF, J. Physique 10, 61 [D] (1949).

² L. BERGMANN, Der Ultraschall (V. D. I.-Verlag, Berlin 1942), p. 34.

³ P. GRIVET et M. SOUTIF m'ont informé qu'ils ont envisagé dès 1949 une influence des ondes ultra-sonores sur la résonance magnétique nucléaire et qu'ils ont projeté des expériences pour la mettre en évidence.

⁴ I. WALLER, Z. Physik 79, 370 (1932).

⁵ C. J. GORTER, Paramagnetic Relaxation (Elsevier, Amsterdam 1947). – A. H. COOKE, Reports Progress Physics 13, 276 (1950).

¹ W. HEITLER et E. TELLER, Proc. Roy. Soc. 155, 629 (1936).

² M. FIERZ, Physica 5, 433 (1938).

³ R. KRONIG, Physica 6, 33 (1939). – J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. 57, 426 (1940).

⁴ R. V. POUND, Phys. Rev. 79, 685 (1950).

⁵ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, Phys. Rev. 73, 679 (1948).

COOKE¹), soit dans les bandes de résonance électronique ou nucléaire, augmentent la température du système de spin² et entraînent, par la voie de la relaxation spin-réseau, une élévation de la température du réseau. C'est en mesurant cette augmentation de température du réseau par des méthodes thermométriques que les phénomènes de relaxation paramagnétique ont été détectés à partir de 1935 (GORTER, l. c.). Simultanément ont été développées des méthodes radioélectriques permettant d'étudier la modification du système de spin sous l'influence d'un champ magnétique oscillant. La transmission de l'énergie excédentaire des spins au réseau se fait par les mécanismes précédemment mentionnés. Dans le cas de la résonance électronique des ions dans les cristaux, les temps de relaxation spin-spin sont en général beaucoup plus courts que les temps de relaxation spin-réseau. CASIMIR et DU PRÉ³ ont montré que dans ces conditions, on peut considérer les spins comme en équilibre thermique entre eux à une «température de spin» qui peut différer de celle du réseau. Le réseau de son côté est considéré comme un réservoir thermique ayant une température déterminée.

A partir de ces hypothèses une théorie phénoménologique de la relaxation paramagnétique a été développée qui considère l'ensemble des spins d'une part, l'ensemble des degrés de liberté du réseau d'autre part comme deux systèmes qui sont chacun en équilibre interne et qui échangent mutuellement de l'énergie par les mécanismes *a* et *b*. Les conséquences qu'on en tire sont en accord avec l'expérience à des températures où les mécanismes *b* sont prédominants. Mais à la température de l'hélium liquide les prévisions théoriques sont en contradiction avec l'expérience, surtout en ce qui concerne le sens de variation du temps de relaxation τ_1 , en fonction du champ magnétique H ⁴. VAN VLECK⁵ a montré qu'il faut tenir compte d'une part des mécanismes d'échange entre le réseau, dont la capacité calorifique est très faible à basse température, et le bain d'hélium liquide qui constitue le véritable thermostat, et que d'autre part on n'a pas le droit de considérer le réseau comme une entité en équilibre thermique. Les quanta d'énergie $W = hN$ émis par les spins grâce au mécanisme direct *a* créent dans le réseau des vibrations élastiques de fréquence déterminée N et l'excès d'énergie de ces vibrations se transmet à l'ensemble des degrés de liberté du réseau par le jeu de l'amortissement des ondes élastiques. Si le temps de relaxation τ_3 qui caractérise cet amortissement

($\tau_3 = \frac{1}{2} N \delta$, δ décroissement logarithmique) est plus grand que le temps de relaxation τ_1 spin-réseau, le «goulot de la bouteille» qui règle l'écoulement de l'énergie des spins vers le milieu ambiant se trouve non pas entre spins et réseau, mais entre vibrations monochromatiques du réseau de fréquence N et autres degrés de liberté du réseau. VAN VLECK a étudié les mécanismes d'amortissement des ondes élastiques, liées essentiellement aux couplages d'anharmonicité, et il a montré qu'à basse température les temps τ_3 deviennent grands. Une analyse récente de ces mécanismes d'amortissement faite par HERPIN¹ aboutit à des conclusions analogues. Ces affinements théoriques n'ont pas encore permis d'expliquer le désaccord qui subsiste entre la théorie et l'expérience. Mais on peut prévoir que l'élévation de la température de spin, soit par la relaxation non résonnante soit par la résonance magnétique, entraîne une élévation sélective du niveau d'énergie des vibrations élastiques dans un intervalle de fréquence entourant la fréquence de Larmor des spins. Autrement dit, les mécanismes électromagnétiques qui élèvent la température de spin jouent le rôle de générateurs d'ondes ultra-sonores monochromatiques dans le cristal. Cette exaltation sélective des ondes élastiques deviendra surtout importante à basse température où les mécanismes *a* sont prédominants. Mais même à des températures plus élevées où le temps de relaxation spin-réseau est conditionné surtout par les mécanismes *b*, les mécanismes *a* jouent encore un rôle et si le temps de relaxation qui leur correspond est plus court que τ_3 le niveau énergétique des ondes élastiques, dans un intervalle de fréquence déterminée, peut devenir notablement plus élevé que celui correspondant à l'énergie moyenne thermique du réseau.

Dans le cas de la résonance nucléaire, l'énergie des ondes ainsi créée reste très faible à cause de la grande valeur du temps τ_1 et de la faible énergie des quanta correspondants. Mais dans le cas de la résonance électronique dans le domaine des hyperfréquences (3000 à 30000 mc/sec) les quanta d'énergie sont élevés et les temps de relaxation τ_1 sont courts. *La résonance magnétique électronique peut constituer une technique génératrice intéressante d'ondes hypersonores de fréquence élevée.* Les propriétés directives et de polarisation de ces ondes doivent dépendre des conditions de symétrie de leur formation (orientation des axes cristallins et des champs magnétiques fixes et oscillants).

La bande de fréquence des ondes élastiques ainsi créée est relativement large, d'une part parce qu'elle est conditionnée par la largeur de la bande de résonance magnétique due aux échanges spin-spin et d'autre part parce que la durée de vie des phonons est fortement réduite par les échanges d'énergie avec les spins (les mécanismes d'échange jouant dans les deux sens) et que cela entraîne, en vertu du principe d'incertitude, un élargissement de l'intervalle de fréquence (VAN

¹ C. J. GORTER, *Paramagnetic Relaxation* (Elsevier, Amsterdam, 1947). — A. H. COOKE, *Reports Progress Physics* 13, 276 (1950).

² H. B. G. CASIMIR et F. K. DU PRÉ, *Physica* 5, 507 (1938); 6, 156 (1939).

³ H. B. G. CASIMIR et F. K. DU PRÉ, *Physica* 5, 507 (1938); 6, 156 (1939).

⁴ R. J. BENZIE et A. H. COOKE, *Proc. Phys. Soc. [A]* 63, 201 (1950). — H. C. KRAMERS, D. BIJL et C. J. GORTER, *Physica* 16, 65 (1950).

⁵ J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* 59, 724, 730 (1941). — A. HERPIN, Thèse, Paris 1950 (à paraître dans *Ann. Physique*).

¹ A. HERPIN, Thèse, Paris 1950 (à paraître dans *Ann. Physique*)

VLECK¹). Ces deux effets d'élargissement sont proportionnels à la concentration des ions paramagnétiques dans le cristal. Seul dans un cristal magnétiquement dilué, où cette concentration est faible, la génération d'ondes hypersonores restera limitée à une bande de fréquence étroite.

Détection des ondes hypersonores. Ces ondes hypersonores de fréquence déterminée excitées dans un cristal peuvent être détectées par l'étude de la diffusion de la lumière par le cristal. La diffusion Rayleigh d'un cristal est due d'une part à la diffusion par les imperfections de structure, indépendante de la température et de fréquence non modifiée, d'autre part à la diffusion par les ondes thermoélastiques donnant des doublets Brillouin d'après la relation:

$$\pm \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{N}{\nu} = 2 \frac{V}{C} \sin \frac{\Theta}{2} \quad (2)$$

où ν est la fréquence de la lumière, N celle de l'onde élastique, V et C les vitesses du son et de la lumière dans le cristal, Θ l'angle de diffusion. L'intensité de la diffusion occasionnée par les ondes thermoélastiques naturelles est faible et varie proportionnellement à la température absolue². L'exaltation, dans le cristal, d'ondes élastiques de fréquence déterminée N donne lieu à une diffusion sélective, renforcée, dans les directions θ données par la relation (2). On sait qu'un cristal, siège d'une vibration ultra-sonore et éclairé par un faisceau lumineux, fournit un «diagramme de diffusion» de SCHAEFER-BERGMANN³ qui correspond à de petits angles θ et qui met en évidence l'anisotropie élastique du cristal (variation de V avec l'azimut de diffusion). Un cristal, soumis à la résonance magnétique électronique et qui devient le siège d'ondes hypersonores de fréquence élevée doit fournir un diagramme de diffusion analogue sous des angles θ plus grands. Pour détecter ces ondes il y a intérêt à étudier la diffusion d'un faisceau de lumière monochromatique par le cristal, celui-ci se trouvant à basse température pour réduire l'importance des mécanismes b par rapport aux mécanismes a et pour diminuer la diffusion Rayleigh-Brillouin naturelle. L'emploi d'un filtre de résonance permet d'éliminer la diffusion par les imperfections de structure du cristal⁴. Cette étude optique exige, évidemment, qu'on perce des fenêtres transparentes dans les parois de la cavité résonnante contenant le cristal.

III

Sur les effets d'anisotropie et de cohérence liés à la résonance nucléaire quadrupolaire dans le champ électrique de la liaison chimique

A côté des phénomènes de résonance nucléaire paramagnétique qui révèlent les transitions entre les ni-

veaux quantifiés d'orientation nucléaire dans un champ magnétique extérieur¹, il existe, dans le domaine des ondes hertziennes, des phénomènes de résonance nucléaire naturelle qui ont lieu en l'absence d'un champ extérieur constant. Ces résonances, prévues par l'étude de la structure fine des raies de rotation moléculaire dans le domaine des hyperfréquences², ont été recherchées par POUND³ et mises en évidence récemment par DEHMELT et KRUGER⁴. Elles correspondent à des transitions entre niveaux quantifiés, séparés énergétiquement grâce à l'influence du gradient du champ électrique de la liaison chimique sur le moment quadrupolaire des noyaux. On peut considérer ces séparations énergétiques comme une sorte d'effet Stark intramoléculaire qui ressemble – à l'ordre de grandeur près – à la décomposition des niveaux électroniques d'un ion paramagnétique par un champ électrique cristallin⁵. Les règles qui régissent les décompositions des niveaux électroniques dans le champ cristallin peuvent se transposer dans une certaine mesure aux niveaux nucléaires dégénérés en l'absence de champ magnétique. Le degré de cessation de dégénérescence est déterminé par les règles de Bethe en fonction de la symétrie du champ interne et on peut appliquer en particulier la règle de Kramers (double dégénérescence des niveaux nucléaires lorsque i est impair). Les relations qui régissent l'action simultanée d'un champ électrique interne et d'un champ magnétique d'orientation variable sont analogues dans les deux cas. Ainsi, les relations établies pour l'ion Cr^{+++} ($s = 3/2$) peuvent se transposer aux noyaux Cl ou Cu ($i = 3/2$), etc.⁶.

Dans un champ de symétrie cylindrique, symétrie qui est celle de la liaison chimique en première approximation (les liaisons voisines et le champ cristallin créent des perturbations de symétrie inférieure), les règles de sélection et de polarisation sont les mêmes que dans l'effet Stark: Si le nombre quantique m désigne la projection du spin nucléaire i sur la direction du champ interne, il y a coïncidence entre les niveaux $+m$ et $-m$, l'intervalle de séparation entre les niveaux $\pm m$ et $\pm(m+1)$ est proportionnel à $2m+1$ et les transitions spectrales, de caractère dipolaire magnétique, obéissent à la règle de sélection et de polarisation $\Delta m = \pm 1$ qui correspond à l'absorption de l'énergie d'un champ magnétique de haute fréquence formé de

¹ F. BLOCH, Phys. Rev. 70, 460 (1946). – M. SOUTIF, J. Physique 10, 61 D (1949).

² R. FREYMAN, J. Physique 9 37 [D] (1948). – J. C. PECKER, J. Physique 12, 628 (1951). – W. MAIER, Z. Elektrochemie 54, 521 (1950) et Ergebnisse exakter Naturwissenschaften 24, 275 (1951).

³ R. V. POUND, Phys. Rev. 79, 685 (1950).

⁴ H. G. DEHMELT et H. KRUGER, Naturwissenschaften 37, 111, 398 (1950). – H. KOPFERMANN, Physica 17, 386 (1951). – R. LIVINGSTON, Phys. Rev. 82, 289 (1951). – H. G. DEHMELT et H. KRUGER, Z. f. Physik 129, 401 (1951); 130, 385 (1951). – H. G. DEHMELT, Z. f. Physik 130, 356 (1951); H. KRUGER, ib. 130, 371 (1951).

⁵ J. J. VAN VLECK, The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, chap. XI, p. 73 (Oxford United Press, 1932). – J. C. GORTER, Paramagnetic Relaxation (Elsevier, Amsterdam 1947).

⁶ L. J. F. BROER, Physica 9, 547 (1942). – P. R. WEISS et al., Phys. Rev. 73, 470; 74, 1478 (1948).

¹ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. 59, 724, 730 (1941).

² A. ROUSSET, La diffusion de la lumière par les molécules rigides, chapitre II (Gauthiers-Villars, Paris, 1946). – K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, Vol. I, p. 282 (Editions Springer, 1931).

³ L. BERGMANN, Der Ultraschall, chap. IV (1942).

⁴ F. RASETTI, Z. Physik 61, 598 (1930). – R. S. KRISHNAN et V. CHANDRASEKHARAN, Ind. Acad. Sci. 31, 427 (1950).

deux vibrations circulaires inverses contenues dans le plan perpendiculaire à l'axe de la liaison chimique. Comme dans l'effet Stark en optique, les deux transitions $\Delta m = -1$ et $\Delta m = +1$ de même fréquence, doivent être cohérentes lorsqu'elles sont excitées par une même vibration excitatrice rectiligne. Cette cohérence, exigée pour des raisons théoriques par PAULI¹, a été vérifiée expérimentalement dans le domaine optique par SUPPE². Si les transitions d'émission spontanée du domaine optique se révèlent cohérentes, il faut admettre cette cohérence également pour les transitions d'émission induite du domaine hertzien, car les arguments en sa faveur ont ici encore plus de poids.

Dans les monocristaux où les liaisons sont orientées dans des directions fixes, la règle de polarisation entraîne des effets d'anisotropie dont l'étude fournira (concurrentement avec l'analyse de la structure aux rayons X, avec celle du dichroïsme d'absorption infrarouge et avec la détermination du tenseur de polarisation des raies Raman) une nouvelle méthode pour déterminer l'orientation des liaisons chimiques dans les milieux ordonnés et pour suivre l'apparition du désordre sous forme d'oscillation de rotation d'abord, de franchissement de seuils de potentiel ensuite³ lorsque la température augmente. Enfin, les indications que donne cette étude sur le gradient du champ électrique interne à l'emplacement du noyau ont un grand intérêt pour la théorie de la liaison chimique⁴.

Considérons le schéma simple d'un cristal où toutes les liaisons identiques $A-B$ contenant le noyau à examiner A sont parallèles à une même direction liée aux axes cristallins. Désignons par Z cette direction dans le cristal et par X et Y deux directions du cristal formant avec Z un trièdre trirectangle. On prévoit, dans ce cas, les effets d'anisotropie suivants:

1° *Anisotropie d'absorption.* On suppose qu'on étudie la résonance par sa répercussion sur la bobine inductrice qui crée un champ magnétique rectiligne oscillant $H_1 \cos \omega t$ suivant son axe. L'axe de cette bobine est supposé perpendiculaire à la direction X du cristal. Lorsqu'on fait tourner le monocristal dans la bobine autour de X , l'intensité d'absorption doit suivre la loi de Malus, être maximum lorsque Y est parallèle à l'axe de la bobine et s'annuler lorsque Z est parallèle à l'axe de la bobine car seule la projection de H_1 sur le plan perpendiculaire à la liaison $A-B$ est efficace.

2° *Biréfringence nucléaire.* L'anisotropie d'absorption entraîne une biréfringence d'origine nucléaire dans le domaine des radiofréquences qu'on peut mettre en

évidence en utilisant, selon la méthode de BLOCH¹, une bobine détectrice indépendante de la bobine inductrice et à angle droit de celle-ci. Supposons les axes des deux bobines orthogonales tous deux dans le plan YOZ , et tournons le cristal autour de X . L'effet d'induction sur la deuxième bobine sera nul lorsque les axes des bobines seront l'un suivant Y , l'autre suivant Z , il sera maximum lorsque ces axes seront orientés à 45° , c'est-à-dire suivant les bissectrices des axes Y et Z . Le signal induit variera comme $\sin 2\alpha$, α étant l'angle entre Z et l'axe de l'une des bobines.

3° *Cohérence des deux transitions circulaires inverses* $\Delta m = +1$ et $\Delta m = -1$. Le postulat de cohérence permet d'affirmer et la théorie macroscopique de l'induction magnétique nucléaire¹ confirme que les deux transitions circulaires inverses $\Delta m = +1$ et $\Delta m = -1$ qui ont même fréquence en l'absence de champ magnétique, présentent une relation de phase définie par rapport au champ inducteur. Elles sont donc entre elles en accord de phase si elles dérivent d'une même vibration inductrice rectiligne et, par conséquent, le moment induit résultant est rectiligne et parallèle au champ inducteur $H_1 \cos \omega t$. Lorsque les deux bobines inductrice et détectrice sont orthogonales l'une à l'autre et ont toutes deux leurs axes perpendiculaires à Z aucune induction ne doit se produire dans la bobine détectrice. L'application d'un champ magnétique H_0 croissant, parallèle à Z , dissocie les transitions $\Delta m = +1$ et $\Delta m = -1$ et supprime leur cohérence. Elle fait naître un signal dans la bobine détectrice. Ce dispositif est la transposition, dans le domaine des radiofréquences, de l'expérience de dépolarisation d'une radiation de résonance optique par un champ magnétique dirigé vers l'observateur². Mais le cas radio se distingue du cas optique par la possibilité d'utiliser des bandes d'émission et de réception plus étroites que la largeur des bandes étudiées, et au lieu d'une croissance du signal vers un palier on doit observer un signal passant par un maximum pour un champ de l'ordre de $H_0 = 1/|\gamma| \tau$, γ étant le rapport gyromagnétique et τ le temps de relaxation spin-spin (voir appendice). Ainsi qu'en optique, une telle étude donnera des indications sur les durées de vie des niveaux intéressés, déterminées ici par les mécanismes de relaxation. Cette méthode qui ne nécessite que des champs magnétiques faibles réalisables avec des bobines sans fer, permettra de déterminer la «largeur vraie» des bandes de résonance, non affectée par la non-uniformité du champ. Toutefois, pour les très grandes durées de relaxation (pour $\tau = 1$ sec, les champs critiques sont de l'ordre de 10^{-3} oersted), la compensation du champ terrestre et de ses variations peut poser un problème expérimental difficile. Mais l'existence d'un moment

¹ W. PAULI, Handb. Physik, Vol. 23, Quantentheorie, Ziffer 18, voir aussi: P. SOLEILLET, J. Physique 7, 77, 118, 173 (1936).

² F. SUPPE, Z. Physik 113, 18 (1939). — P. PRINGSHEIM, *Fluorescence and Phosphorescence* p. 98 (1949).

³ A. KASTLER et A. ROUSSET, Phys. Rev. 71, 455 (1947). — A. KASTLER, Z. Elektrochemie 54, 501 (1950). — E. R. ANDREW, J. Chem. Phys. 18, 607 (1950).

⁴ C. H. TOWNES et B. P. DAILEY, J. Chem. Physics 17, 789 (1949).

¹ F. BLOCH, Phys. Rev. 70, 460 (1946). — M. SOUTIF, J. Physique 10, 61 [D] (1949).

² P. PRINGSHEIM, *Fluorescence and Phosphorescence*, p. 79 (Interscience Publ., New-York 1949). — A. C. G. MITCHELL et M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, chap. 5 (Cambridge United Press 1934).

électrique quadrupolaire détermine, grâce au couplage électrique des noyaux, des temps de relaxation courts. Les mêmes considérations s'appliquent également aux transitions électroniques entre niveaux séparés par le champ cristallin, et qui sont dégénérés en l'absence de champ magnétique. Ici aussi une étude expérimentale de la cohérence sera intéressante.

Un exemple de cristal, où toutes les liaisons d'un type donné $A-B$ ont même orientation, est l'iodoforme CHI_3 où l'orientation parallèle de toutes les liaisons $C-H$ a été mise en évidence par l'étude du dichroïsme d'absorption infra-rouge¹. Un monocristal de iodoforme deutérié doit donc permettre l'étude de l'anisotropie et de la cohérence de la résonance $m = 0 \leftrightarrow m = \pm 1$ du noyau de deutérium dans la liaison $C-D$ dont la fréquence doit être du domaine des centaines de kilohertz. Lorsque dans une molécule ou dans une maille cristalline des liaisons identiques sont orientées dans plusieurs directions différentes, l'effet global d'anisotropie est la superposition des effets des liaisons de différentes orientations. A cause de la cohérence entre les moments induits (cohérence qui doit exister non seulement entre les transitions $\Delta m = +1$ et $\Delta m = -1$ d'une même liaison, mais aussi entre les moments induits dans les différentes liaisons) ce sont leurs amplitudes vectorielles qui sont à ajouter. L'analyse des diagrammes angulaires permettra la détermination des angles entre les liaisons. On montre facilement que pour un édifice tétraédrique (liaisons $C-Cl$ dans CCl_4) il y a isotropie: le moment induit est toujours parallèle au champ inducteur et de grandeur constante quelque soit l'orientation de ce champ par rapport au tétraèdre. Pour une poudre cristalline où les liaisons sont orientées au hasard, un calcul statistique montre que l'intensité du signal vaut les deux tiers du signal obtenu dans un milieu à liaisons orientées et où le champ inducteur est perpendiculaire aux liaisons.

Remarquons que l'étude de la cohérence des deux transitions $\Delta m = \pm 1$ et de sa cessation dans un champ magnétique faible ne nécessite pas l'emploi de monocristaux où les liaisons $A-B$ du même type aient une direction unique dans le cristal. Il suffit de disposer de monocristaux où ces liaisons sont coplanaires. C'est le cas des liaisons $C-X$ des dérivés méta- et para-dihalogénés du benzène² pour lesquelles la maille élémentaire contient deux molécules dont les axes $C-X$ ont deux orientations différentes. Il convient d'orienter dans ce cas le champ inducteur H_1 normalement au plan des liaisons et le champ constant H_0 et l'axe de la bobine détectrice suivant l'une et l'autre bissectrice des liaisons.

Les premières recherches sur la résonance nucléaire quadrupolaire ont été faites sur des poudres cristal-

lines¹. Nous pensons avoir montré l'intérêt que peut présenter son étude expérimentale sur des monocristaux orientés. Une telle étude présente des difficultés et nécessite en particulier la préparation de monocristaux de taille suffisante (voir pour les cristaux organiques ROUSSET et LOCHET³). Un premier exemple d'étude de monocristal (noyau Cu dans le cuprocyanure de potassium) a fait l'objet d'une publication de BECKER et KRUGER³.

Appendice

Théorie élémentaire de la cessation de cohérence dans un champ magnétique parallèle à la liaison chimique

a) Relation de phase entre le champ inducteur H_1 et le moment induit M_1 dans la résonance magnétique:

Dans le cas particulier du passage lent par la résonance et d'une amplitude très faible du champ inducteur H_1 les composantes u et v du moment induit M_1 , l'une en phase l'autre en quadrature avec H_1 , sont données par les équations de BLOCH⁴:

$$u = -\frac{|\gamma| H_1 \tau \Delta\omega}{1 + \tau^2 \Delta\omega^2} M_0, \quad v = \frac{|\gamma| H_1 \tau}{1 + \tau^2 \Delta\omega^2} M_0$$

où M_0 représente le moment d'équilibre dans un champ constant H_0 , τ le temps de relaxation spin-spin, γ le rapport gyromagnétique et où $\Delta\omega = \omega - |\gamma| H_0$ est l'écart entre la fréquence du champ oscillant H_1 et la fréquence de résonance dans le champ H_0 .

Le retard de phase de M_1 par rapport à H_1 est défini par

$$\tan \varphi = \frac{v}{u} = -\frac{1}{\tau \Delta\omega}$$

et le carré du moment induit devient:

$$a^2 = u^2 + v^2 = \frac{a_0^2}{1 + \tau^2 \Delta\omega^2} = a_0^2 \sin^2 \varphi$$

au voisinage de la résonance.

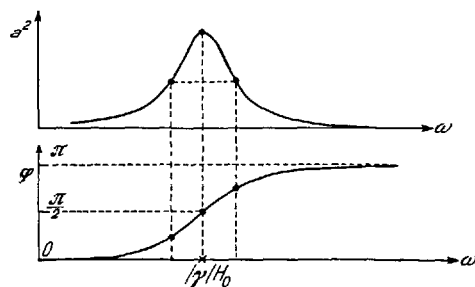


Fig. 2

La courbe de résonance en fonction de la pulsation ω à champ constant H_0 a une forme de Lorentz, la demi-largeur de la bande de résonance à mi-hauteur étant $1/\tau$ (fig. 2).

¹ H. G. DEHMELT et H. KRUGER, *Naturwissenschaften* 37, 111, 398 (1950). – H. KOPFERMANN, *Physica* 17, 386 (1951). – R. LIVINGSTON, *Phys. Rev.* 82, 289 (1951).

² A. ROUSSET et R. LOCHET, *J. Physique* 3, 146 (1942).

³ G. BECKER et H. KRUGER, *Naturwissenschaften* 38, 121 (1951). – Voir aussi: H. G. DEHMELT, *Z. Physik* 130, 356 (1951).

⁴ F. BLOCH, *Phys. Rev.* 70, 460 (1946). – M. SOUTIF, *J. Physique* 10, 61 [D] (1949).

¹ YEOU-TA, *C. r. Acad. Sci.* 209, 997 (1939).

² B. HENDRICKS, *Z. Kristallographie* 84, 85 (1933). – A. ROUSSET et R. LOCHET, *Journal de Physique* 3, 146 (1942). – B. D. SAKSENA, *J. Chem. Phys.* 18, 1653 (1950). – B. HENDRICKS et al., *J. Chem. Phys.* 1, 549 (1933).

Le retard de phase

$$\varphi = -\arccotg(\tau \Delta\omega) \quad \text{est} \quad \varphi_m = \frac{\pi}{2}$$

à la résonance et vaut

$$\varphi_m \pm \frac{\pi}{4}$$

aux abscisses de mi-hauteur. En rapportant la phase du moment induit à la phase de résonance par le changement de variable

$$\theta = \varphi - \varphi_m$$

on peut écrire:

$$\theta = \arctg(\tau \Delta\omega) \quad \text{et} \quad a^2 = a_0^2 \cos^2 \theta.$$

b) *Résonance quadrupolaire en présence d'un champ constant H_0 .* La pulsation de résonance quadrupolaire ω_L dans le champ électrique interne est, en l'absence de champ magnétique, la même pour les composantes de moment M_g et M_d tournant en sens inverse, et nous admettons que pour chacun de ces moments u et v sont donnés par des relations analogues aux précédentes, $\Delta\omega$ représentant la différence $\omega - \omega_L$.

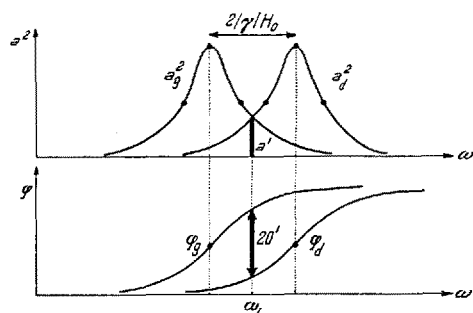


Fig. 3

En l'absence de champ H_0 les deux courbes de résonance pour le moment gauche $M_g(\Delta m = -1)$ et le moment droit $M_d(\Delta m = +1)$ coïncident et la résultante est rectiligne et parallèle au champ inducteur H_1 pour toute fréquence d'exploration ω . Si l'on applique un champ magnétique H_0 parallèle au champ électrique interne les deux courbes de résonance se séparent, les abscisses des maxima devenant respectivement (fig. 3):

$$\omega_g = \omega_L - |\gamma| H_0 \quad \text{pour} \quad M_g$$

et

$$\omega_d = \omega_L + |\gamma| H_0 \quad \text{pour} \quad M_d.$$

Les deux bandes de résonance empiètent l'une sur l'autre tant que l'intervalle de séparation $2|\gamma|H_0$ reste de l'ordre de la demi-largeur $1/\tau$. Pour une fréquence d'exploration donnée ω les deux moments induits M_g et M_d fournissent une résultante en général elliptique.

Les amplitudes des moments induits à composer se déduisent des ordonnées a_g^2 et a_d^2 des deux courbes de résonance à l'abscisse ω , et la différence de phase $\delta\theta = \theta_g - \theta_d$ est représentée par la différence de cote des deux courbes de phase à la même abscisse. Pour le cas particulier de l'abscisse ω_L (correspondant à des circuits inducteur et détecteur à bandes passantes étroites accordés sur la fréquence de résonance primitive avant l'application de H_0) nous avons $a_g^2 = a_d^2 = a_0^2 \cos^2 \theta'$ avec $\theta' = \pm \arctg \tau |\gamma| H_0$. La différence de phase entre a_g et a_d est $2\theta'$ et le moment résultant est dans ce cas un moment rectiligne d'amplitude réduite $2a' = 2a_0 \cos \theta'$ et ayant tourné par rapport au champ inducteur d'un angle

$$\frac{\varphi_g - \varphi_d}{2} = \theta'$$

vers la droite (fig. 4).

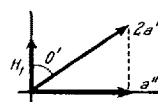


Fig. 4

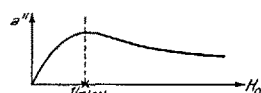


Fig. 5

La force électromotrice induite dans une bobine détectrice d'axe OB perpendiculaire à H_1 sera proportionnelle à

$$a'' = 2a' \sin \theta' = 2a_0 \sin \theta' \cos \theta' = a_0 \sin 2\theta'.$$

L'intensité du signal sera donc proportionnel à:

$$\sin 2\theta' = \frac{2 \operatorname{tg} \theta'}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta'} = \frac{2 \tau |\gamma| H_0}{1 + \tau^2 \gamma^2 H_0^2}$$

Le signal passera par un maximum pour

$$H_0 = \frac{1}{\tau |\gamma|}.$$

(fig. 5).

Summary

Guided by the analogies and connexions between optical spectroscopy and radiofrequency spectroscopy, the author suggests some experiments on radiofrequency resonance phenomena. In a first part, he shows that in certain cases irradiation with light will modify the intensity of radiofrequency resonance signals, and that such an effect is particularly to be expected at low temperature and with circularly polarized light. In a second part, connexions between ultrasonic waves and magnetic resonance are examined and attention is drawn to the fact that magnetic resonance in crystals at very low temperature acts as a generator of ultrasonic waves of high frequency, those waves being detectable by study of the angular distribution of light scattered by the crystal. Finally it is emphasized that investigation of nuclear quadrupole resonance in monocrystals must reveal striking anisotropy and coherence effects and that the study of destruction of coherence by small magnetic fields provides a new method for measuring spin-spin relaxation time.