Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 13 (1960)

Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Quelques remarques sur la forme des courbes de résonance des protons contenus dans des solides paramagnétiques

Autor: Kroon, D.J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738606

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 16.07.2025

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

Quelques remarques sur la forme des courbes de résonance des protons contenus dans des solides paramagnétiques *

par D. J. Kroon

Laboratoire de Recherche Philips. N.V. Philip's Gloeilampenfabrieken.
Eindhoven, Pays-Bas.

Depuis quelques années, la méthode de RMN est utilisée pour la détermination des positions des ions légers dans des réseaux cristallins. Dans le cas des échantillons polycristallins, l'information principale est déduite du second moment de la raie d'absorption. On peut imaginer que la présence des ions paramagnétiques dans le cristal peut donner une contribution assez grande au second moment. Le but de cette recherche a été de calculer cette contribution et de comparer ces résultats avec des expériences. Bien que les calculs ne soient pas difficiles, ils sont assez étendus et c'est pourquoi nous n'en donnerons que les résultats.

1. Le second moment.

La largeur d'une raie d'absorption RMN provient du fait que tous noyaux ne sont pas exposés au même champ magnétique, mais que les champs magnétiques sont distribués autour d'une valeur moyenne, $\overline{H}$.

Le second moment de la raie d'absorption est donné par

$$S_2 = \frac{1}{N} \overline{\sum_k (H_k - \overline{H})^2} = \frac{1}{N} \overline{\sum_k (H_k - H_0)^2} - \overline{\left\{ \frac{1}{N} \sum_k (H_k - H_0) \right\}^2} \qquad (1)$$

où la moyenne est prise sur toutes les orientations de la cristallite dans le champ extérieur, H_0. Dans cette formule N est le nombre des protons dans l'échantillon et H_k est le champ magnétique au noyau k, qui provient du champ extérieur et des champs des moments magnétiques des ions paramagnétiques et des noyaux voisins.

Dans le cas des cristaux diamagnétiques, $\overline{H} = H_0$, et la formule (1) se réduit à la formule de van Vleck, quand on substitue

* Résumé de la thèse de doctorat. Université d'Amsterdam, juin 1960. Cette thèse sera publiée en détail dans les *Philips Research Reports*.

$$H_k = \frac{3}{2} \sum_i \mu_i \, r_{ik}^{-3} \, (3 \cos^2 \psi_{ik} - 1) + H_0 \tag{2}$$

où μ_i est le moment magnétique du i-ième noyau, r_{ik} la distance entre les noyaux i et k et ψ_{ik} l'angle de r_{ik} avec le champ extérieur.

Dans le cas d'un échantillon paramagnétique, l'aimantation de l'échantillon n'est pas nulle et on trouve que le second moment est déterminé par 3 facteurs:

a) la concentration des ions paramagnétiques;

b) l'environnement non-cubique des protons par des ions paramagnétiques;

c) la forme des cristallites.

Sans donner la dérivation, ni les limitations de la formule, nous donnerons le résultat des calculs:

$$\begin{aligned} S_2 = & \frac{4}{5} \frac{1}{N} \left[(x - x^2) \overline{\mu_D}^2 \right] \sum_{i,k} r_{ik}^{-6} \\ & + x^2 \frac{1}{N} \overline{\sum_k} \left[\sum_i \overline{\mu}_D (3 \cos^2 \psi_{ik} - 1) \, r_{ik}^{-3} \right]^2 \\ & + \frac{2}{15} x^2 p^2 M^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned} \tag{3}$$

Les contributions indiquées ci-dessus sont données par les trois termes de cette expression. Ici x est la fraction des ions remplacée par des ions paramagnétiques, p la porosité de l'échantillon, $(1-p)$ M son aimantation. Par ailleurs $n_{x,y,z} = N_{x,y,z} - \frac{4\pi}{3}$ où $N_{x,y,z}$ sont les facteurs démagnétisants des cristallites (qui sont supposées avoir la forme idéalisée d'un ellipsoïde), et $\overline{\mu}_D$ est le moment magnétique de l'ion paramagnétique tel qu'il est "vu" par le proton, c'est-à-dire:

$$\overline{\mu} = \frac{\mu_D^2 \, H_0}{3 \, k \, T} ,$$

où μ_D est le moment magnétique de l'ion. Ce moment magnétique a donc une direction fixe, à savoir parallèle au champ extérieur.

2. La forme de la raie.

Grâce au fait que les moments magnétiques des ions paramagnétiques ont une direction fixe, il est possible de calculer le champ auquel les noyaux

sont exposés. Le calcul de la forme de la raie d'absorption revient à la détermination du nombre de possibilités de réaliser un certain champ H_c. Ce calcul peut être effectué exactement et on trouve, en général, une ligne asymétrique, dont un exemple est donné à la figure 2.

3. Expériences.

Pour éprouver la théorie des expériences furent faites sur des échantillons polycristallins de $NH_4Fe_xAl_{1-x}$ $(SO_4)_2$. La résonance des protons est observée à 77° Kelvin. La figure 1 montre les résultats. Les courbes en

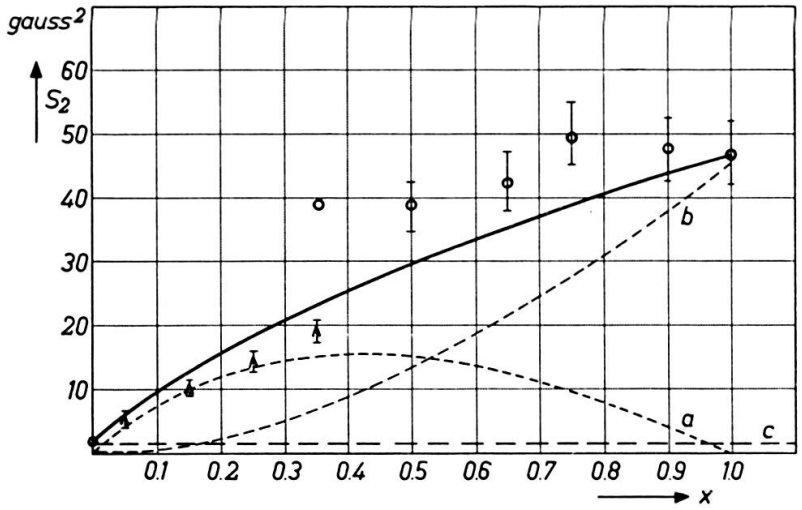

Fig. 1.
Le second moment de la raie des protons de NH_4 Fe_x Al_{1-x} $(SO_4)_2$.
Les courbes pointillées sont expliquées dans le texte.

pointillés sont les contributions au second moment calculées *(a)* par l'effet de la concentration des ions de fer, *(b)* de l'effet originaire de la forme des cristallites et de l'environnement non-cubique des protons et *(c)* de l'interaction spin-spin des protons. La contribution *(b)* a été calculée à partir du second moment observé de NH_4 Fe $(SO_4)_2$ d'une valeur de 46 Gauss². La température de Curie est supposée être de — 13° Kelvin.

Le comportement du second moment en fonction de la concentration de fer se trouve être bien décrit par la théorie. Un élargissement supplémentaire, apparaissant surtout aux basses concentrations peut être attribué un temps de relaxation spin-milieu très court.

La valeur du second moment de NH_4 Fe $(SO_4)_2$ résulte de deux contri-

butions: de l'influence de la forme des cristallites et de celle de la structure cristalline. La première contribution fut déterminée par des mesures sur des échantillons dilués avec du K_2SO_4 et par extrapolation de la valeur du second moment pour une porosité nulle on trouve ainsi pour la contribution de l'environnement non-cubique des protons une valeur de 44,5 Gauss^2. Le calcul théorique de cette grandeur est assez difficile, parce que la convergence de la somme des champs internes est très lente. A l'aide d'une machine à calculer électronique on trouve une valeur de 88,7 Gauss^2. La discrépance entre les résultats théoriques et expérimentaux est probablement attribuable à l'extension spatiale du moment magnétique de l'ion de fer.

La forme de la courbe de résonance est calculée à partir des positions des protons dérivées de ces mesures RMN et à l'aide du second moment observé pour le $NH_4Fe\,(SO_4)_2$. Le résultat est donné à la figure 2. Le bon accord entre

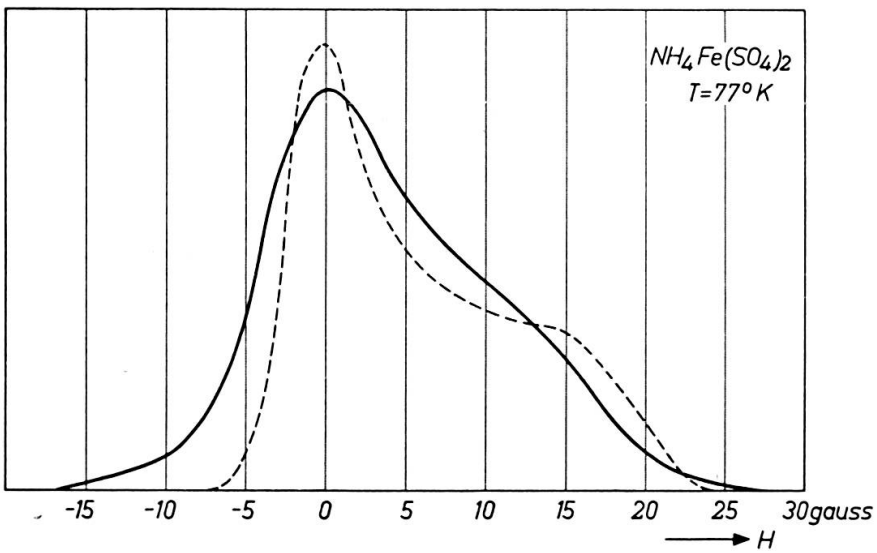

Fig. 2.

La forme de la raie de résonance des protons de $NH_4\,Fe\,(SO_4)_2$ à 77° K. La courbe pointillée montre la forme théorique.

la courbe calculée et la courbe experimentale justifie l'estimation des positions des protons.