Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Relaxation nucléaire dans les liquides
Autor: Giulotto, L.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738616

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: 04.07.2025

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

Relaxation nucléaire dans les liquides

par L. Giulotto

Istituto di Fisica "A. Volta" dell'Università di Pavia.

Le but de cet exposé qui se rattache en partie à celui de J. G. Powles [1] au Colloque Maxwell Ampère de l'année dernière, est d'évoquer quelques-uns des résultats les plus significatifs de la relaxation nucléaire dans les liquides.

Les deux temps de relaxation nucléaire, introduits pour la première fois par Bloch [2] dans son modèle vectoriel, ont, comme on sait, la signification physique suivante: l'inverse du temps de relaxation longitudinale T_1 est une mesure de l'intensité des interactions entre le système de spins nucléaires et le réseau; l'inverse du temps de relaxation transversale T_2 est une mesure de l'intensité des interactions spin-spin. La considération du temps de relaxation transversal est équivalente à celle de la largeur de la raie de résonance qui, en échelle de fréquence, est de l'ordre de $1/T_2$.

Considérons d'abord un système désordonné mais stationnaire (qui pourrait être représenté en pratique par une substance amorphe ou une poudre cristalline). La présence d'autres noyaux proches du noyau considéré produit dans la direction z du champ magnétique statique une inhomogénéité de l'ordre de μ/r^3 (μ, moment magnétique des noyaux; r, leur distance). A cause de cette inhomogénéité, les spins nucléaires dans leur mouvement de précession seront hors de phase dans un temps de l'ordre de $r^3/\gamma\mu$ (γ, rapport gyromagnétique). Ceci est donc l'ordre de grandeur que nous devons attendre pour T_2 dans ce cas (par exemple pour une substance hydrogénée à l'état solide T_2 pourrait être de l'ordre de 10^{-4} ou 10^{-5} s). D'autre part, ayant supposé les champs magnétiques locaux stationnaires, il n'y a pas de composantes alternatives à la fréquence de Larmor capables de provoquer des transitions entre les niveaux Zeeman. T_1 sera par conséquent très long.

Les conditions sont notablement différentes pour une substance à l'état liquide à cause des mouvements d'agitation thermique qui jouent dans ce cas un rôle essentiel. D'une part, la composante suivant z du champ local

est rapidement variable et de ce fait elle est beaucoup moins efficace que dans le cas du solide, d'autre part des composantes alternatives à la fréquence de Larmor avec intensité non négligeable deviennent actives. Par conséquent, nous devons attendre un rapprochement des deux temps de relaxation T_1 étant beaucoup plus petit et T_2 beaucoup plus grand que dans le cas stationnaire ou quasi-stationnaire.

Si on voulait préciser ces considérations intuitives, on devrait naturellement exposer complètement la théorie de la relaxation nucléaire dans les liquides qui ne pourrait être contenue dans les limites d'un bref exposé. Les bases de la théorie ont été posées dès 1948 par Bloembergen, Purcell et Pound [3]. La théorie a été successivement développée et perfectionnée par Abragam et Pound, Kubo et Tomita, Solomon, Bloch et Wangsness [4-9].

Nous rappellerons seulement ce qui est intéressant pour la discussion de quelques résultats expérimentaux. L'hamiltonien relatif à l'interaction de deux spins nucléaires dans un champ magnétique externe est formé par des termes stationnaires, des termes oscillants à la fréquence de Larmor et des termes oscillants à une fréquence double. La relaxation longitudinale est due seulement à des termes oscillants qui produisent une variation effective de l'énergie du système des deux spins. La relaxation transversale, au contraire, est due aussi bien à des termes stationnaires (en accord avec les considérations intuitives que nous avons faites ci-dessus) qu'à des termes oscillants (la largeur de la raie de résonance dépend en effet aussi de la vie moyenne des niveaux Zeeman).

Le problème consiste essentiellement à évaluer dans un cas pratique dans quelle mesure jouent les divers termes de l'hamiltonien.

Considérons, par exemple, les mouvements de rotation d'une molécule dans un liquide. Généralement ces mouvements sont trop perturbés pour qu'on puisse les considérer quantifiés comme dans le cas d'un gaz.

Un modèle qui semble acceptable dans de nombreux cas est celui de Debye, suivant lequel la molécule est considérée comme une sphère rigide qui exécute des mouvements browniens dans un milieu visqueux. Si alors nous considérons, par exemple, la composante de la distance entre deux noyaux de la molécule le long d'un des axes coordonnés, cette composante sera continuellement sujette à des variations.

Pour évaluer la contribution apportée à la relaxation longitudinale ou transversale, il est intéressant de connaître le spectre de Fourier de certaines fonctions des coordonnées qui définissent la position relative des deux spins. Moyennant des hypothèses assez raisonnables, il est possible de calculer ce

spectre. Il est déterminé essentiellement par le temps de corrélation τ_c, qui pratiquement représente le temps mis en moyenne par la molécule pour changer d'une façon notable son orientation. τ_c est de l'ordre de $\eta a^3/kT$ (η, viscosité du liquide; a, rayon de la molécule). L'intensité spectrale est presque constante pour des fréquences beaucoup plus petites que l'inverse du temps de corrélation et elle est pratiquement nulle pour des fréquences beaucoup plus grandes que $1/\tau_c$.

Considérons alors les deux cas limite, déterminés par les ordres de grandeur de τ_c et de la fréquence de Larmor ω_L.

1. $\frac{1}{\tau_c} \gg \omega_L$. C'est le cas le plus fréquent des liquides dont la viscosité n'est pas trop grande (par exemple pour l'eau à la température ordinaire nous avons $\tau_c \simeq 3.10^{-12}$ sec, tandis que la vitesse angulaire de Larmor peut être en pratique de l'ordre de 10^7 ou 10^8 rad. s.$^{-1}$). Les intensités spectrales à fréquence 0, à fréquence ω_L et à fréquence $2\,\omega_L$ sont pratiquement égales.

   Les plus récents développements de la théorie amènent à la conclusion qu'en ce cas les contributions à la relaxation longitudinale des termes oscillants de l'hamiltonien sont équivalentes aux contributions des termes stationnaires et des termes oscillants à la relaxation transversale. Par conséquent on doit s'attendre à ce que $T_1 = T_2$.

2. $\frac{1}{\tau_c} \ll \omega_L$. C'est le cas de liquides très visqueux dont les molécules sont très grandes, par exemple certains polymères. L'intensité spectrale à fréquence 0 est beaucoup plus grande que l'intensité spectrale à fréquence ω_L et $2\omega_L$. Par conséquent T_1 doit être nettement plus grand que T_2.

La relaxation nucléaire dans les liquides dépend naturellement non seulement des champs locaux créés par les noyaux de la même molécule mais aussi des champs locaux créés par les noyaux des molécules voisines. Ces derniers champs sont variables à cause des mouvements de rotation et de translation des molécules.

On pense en général que dans ce cas les mouvements de translation sont plus efficaces que les mouvements de rotation. Quoiqu'une justification satisfaisante de cette hypothèse n'ait pas encore été donnée, les mouvements de rotation sont en général négligés dans l'évaluation de la contribution des molécules voisines.

La situation théorique à cet égard est donc moins claire et moins simple que celle que l'on a en considérant seulement les noyaux de la même molécule. Toutefois elle a été abordée et résolue dès 1948 par Bloembergen, Purcell et Pound [3] à l'aide d'hypothèses simplificatrices assez raisonnables et ensuite par Torrey [10] à partir d'hypothèses légèrement différentes.

En gros nous pouvons admettre que l'effet des mouvements de translation sur la relaxation se traduit par un temps de corrélation du même ordre que le temps de corrélation relatif aux mouvements de rotation.

Des prévisions théoriques quantitatives assez précises sur les temps de relaxation ne sont toutefois possibles que pour des liquides à molécules très simples comme dans le cas de l'eau. Des cas un peu plus compliqués ont été traités par Hubbard [11].

En ce qui concerne les vérifications expérimentales de la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound perfectionnée, qui tient compte seulement des interactions dipole-dipole entre les noyaux, nous rappellerons que, pour des liquides à molécules assez simples qui se trouvent dans la condition $\frac{1}{\tau_c} \gg \omega_L$, les temps de relaxation ont l'ordre de grandeur prévu par la théorie [3, 12-15].

De même la dépendance, vis-à-vis de la température est qualitativement en accord avec les prévisions théoriques. Des écarts sensibles ont été toutefois observés [16-23].

La séparation expérimentale des contributions à la relaxation des mouvements de rotation et de translation peut être obtenue si on dilue progressivement le liquide dans un solvant à moments magnétiques très petits ou nuls [15, 18, 27, 28]. L'expérience confirme que les deux contributions sont du même ordre de grandeur. On obtient probablement un meilleur accord si on introduit deux coefficients différents de microviscosité pour les mouvements de rotation et de translation [29, 15, 22].

En ce qui concerne en particulier l'égalité prévue des deux temps de relaxation T_1 et T_2 elle semble vérifiée dans plusieurs cas dans les limites de l'erreur expérimentale [6, 24, 25, 26]. On a toutefois des exceptions intéressantes desquelles nous dirons quelques mots par la suite.

Bloembergen, Purcell et Pound [3], dès 1948, ont examiné la région de transition entre le cas $\frac{1}{\tau_c} \gg \omega_L$ et $\frac{1}{\tau_c} \ll \omega_L$. Ils ont employé comme échantillon de la glycérine dans un large intervalle de température.

Les gros polymères, en ce qui concerne la résonance magnétique nucléaire, peuvent être considérés comme intermédiaires entre l'état solide

et l'état liquide. Ils peuvent se trouver dans les conditions $\frac{1}{\tau_c} \gg \omega_L$, $\frac{1}{\tau_c} \ll \omega_L$ ou $\frac{1}{\tau_c} \approx \omega_L$.

Cela correspond toutefois à un schéma un peu trop simple. En réalité les résultats expérimentaux sur les temps de relaxation des polymères sont beaucoup plus compliqués que ce qu'on pourrait attendre en suivant la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound, par suite des mouvements internes des chaînes.

Dans le cas des polymères, il est de ce fait plus correct d'admettre l'existence d'une distribution du temps de corrélation dont la valeur dépend de la température [30-35]. Même pour des liquides à molécules relativement simples comme la glycérine, les résultats expérimentaux sont en meilleur accord avec l'hypothèse d'une distribution de temps de corrélation [36] qu'avec l'ancienne théorie.

Il est bien connu que les molécules contenant des atomes de même espèce qui se trouvent en position non équivalente présentent une résonance constituée en général de plusieurs composantes.

Il est donc naturel dans ces cas de penser à la présence de différents temps de relaxation correspondant aux différents groupes de noyaux qui se trouvent en position équivalente. De plus, on peut s'attendre à ce que ces différents groupes de noyaux interagissent les uns sur les autres du point de vue des effets de relaxation nucléaire [37].

La théorie de Bloembergen, Purcell et Pound dans ces cas pourra encore servir de base pour une interprétation des résultats expérimentaux. Elle devra toutefois être convenablement adaptée. En effet, le modèle de Debye pour ces molécules peut représenter une approximation trop grossière, soit parce que la molécule est trop loin de la forme sphérique, soit parce que des mouvements internes d'un groupe moléculaire par rapport à un autre peuvent également avoir lieu. A cet égard, une recherche récente de Powles et Neale [38] sur le toluène montre qu'il est possible d'obtenir des informations sur les mouvements relatifs des deux groupes C_6H_5 et CH_3 si on examine la dépendance vis-à-vis de la température des temps de relaxation des protons des deux groupes.

La relaxation nucléaire peut donner aussi des informations sur les phénomènes d'adsorption et d'hydratation. Dans ces phénomènes nous avons à faire à des systèmes dans lesquels des molécules exécutent des fluctuations entre les deux cas limite $\frac{1}{\tau_c} \gg \omega_L$, $\frac{1}{\tau_c} \ll \omega_L$. Dans des systèmes de ce genre on trouve en général $T_1 > T_2$ et dans certains cas la loi de variation

de l'aimantation nucléaire n'est pas représentable par une seule fonction exponentielle.

On a étudié en particulier de petites quantités d'eau adsorbées par du gel de silice [39, 40] ou par de l'alumine [41] ainsi que de véritables solutions colloïdales dans lesquelles l'eau et le gel sont présents en quantités comparables [42].

Les effets de paroi sur la relaxation nucléaire [43, 42] se rattachent à des phénomènes de ce genre. Ces effets semblent plus importants qu'on ne pourrait s'y attendre.

Les interactions qui peuvent contribuer à la relaxation nucléaire dans les liquides ne sont toutefois pas seulement du type interactions directes entre les spins. Dans le cas de noyaux à spin $> \frac{1}{2}$, la relaxation quadrupolaire, qui dérive de l'interaction du moment quadrupolaire du noyau avec le champ électrique moléculaire, peut être très importante [3, 44]. Dans certains cas l'anisotropie de l'écran diamagnétique peut également jouer un rôle qui n'est pas négligeable sur la relaxation nucléaire [45, 46].

De plus on connaît des exemples où l'effet sur la relaxation des interactions indirectes entre spins nucléaires peut être très important. Cet effet a été étudié récemment. Une première indication dans ce sens a été donnée par Solomon [6] qui a étudié d'un point de vue théorique et expérimental l'influence sur la relaxation des interactions entre les systèmes de deux spins différents. Les résultats expérimentaux dans un cas typique comme celui de l'acide fluorhydrique confirment les prévisions théoriques qu'on peut faire si on tient compte seulement des interactions spin-spin. La variation de la composante longitudinale de l'aimantation nucléaire ne peut pas, en général, être représentée par une simple fonction exponentielle. De plus, à cause des interactions des deux systèmes de spins, on peut observer un effet Overhauser stationnaire et transitoire.

Toutefois, les temps de relaxation observés pour le HF parfaitement anhydre ne peuvent pas être interprétés en termes d'une pure interaction dipole-dipole entre les noyaux. Solomon et Bloembergen [47] ont montré que les désaccords peuvent être éliminés en introduisant dans l'hamiltonien un terme scalaire $AI.S$ qui résulte des interactions indirectes entre les deux noyaux. Il est bien connu que ce genre d'interaction est responsable en général d'une structure fine de la raie de résonance [48, 49]. Toutefois, si les interactions indirectes sont soumises à des fluctuations assez rapides, la structure de la raie disparaît et leur influence se manifeste alors sur les

temps de relaxation. Ceci arrive lorsque $\tau_e \ll \frac{h}{A}$, τ_e étant le temps de corrélation relatif aux interactions indirectes.

Les fluctuations des interactions scalaires ne sont toutefois pas dues, comme dans le cas des interactions directes, à la rotation des molécules. Elles peuvent être provoquées par des échanges entre des atomes des diverses molécules. Ceci arrive par exemple dans le cas de HF. De même, dans le cas de l'eau, les interactions indirectes des protons avec 0^{17}, modulées par des effets d'échange, ont une influence non négligeable sur la relaxation nucléaire [50].

Dans d'autres cas, comme dans PBr_3, dans $CHCl_3$ et dans PCl_3, le temps de corrélation τ_e peut être déterminé par la relaxation du spin S due à l'interaction de son moment quadrupolaire avec le champ électrique de la molécule [51].

Par analogie avec ce qui se passe dans le cas des interactions dipole-dipole, l'influence des interactions indirectes sur les temps de relaxation dépendra essentiellement des ordres de grandeur relatifs de τ_e et de la fréquence de Larmor ω_L. Dans le cas d'interactions indirectes on a en général $\frac{1}{\tau_e} \ll \omega_L$ ou $\frac{1}{\tau_e} \approx \omega_L$. Par conséquent la petitesse des interactions scalaires peut être compensée par des temps de corrélation relativement longs et leur effet sur la relaxation peut être comparable à celui des interactions directes. La présence d'interactions indirectes se manifestera donc en général par une différence remarquable entre les deux temps de relaxation.

Solomon [52] a toutefois montré récemment que la partie de la relaxation qui est due aux interactions scalaires, précisément à cause de la petitesse de ces interactions, s'avère très sensible à l'intensité du champ tournant H_1 appliqué à l'échantillon. Par exemple, dans le cas de la formamide, la partie de la relaxation transversale due à des interactions indirectes est pratiquement supprimée pour des valeurs de H_1 de quelques dixièmes de gauss. Ceci est en accord avec les prévisions théoriques de Redfield [53], Bloch [9] et Tomita [54]. Il est pourtant possible que la mesure de T_2 donne des valeurs différentes suivant la méthode employée.

Nous pouvons retenir, par exemple, que la méthode de la précession forcée [55-57] avec H_1 assez fort donne en pratique seulement la partie de $\frac{1}{T_2}$ qui est due aux interactions directes, tandis que la méthode des échos de spin [58-60] semble la plus apte à révéler une éventuelle influence des interactions indirectes sur les temps de relaxation.

De même des mesures directes de largeur de la raie de résonance réalisées avec des champs oscillants très faibles [21] sont probablement capables de donner aussi la partie scalaire de la relaxation transversale.

RÉFÉRENCES

1. Powles, J. G., *Arch. Sci.*, *12*, fasc. spéc. 87 (1959).
2. Bloch, F., *Phys. Rev.*, *70*, 470 (1946).
3. Bloembergen, N., E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, *73*, 679 (1948); N. Bloembergen, *Nuclear Magnetic Relaxation* (The Hague, 1948).
4. Abragam, A. and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, *92*, 953 (1953).
5. Kubo, R. and K. Tomita, *Journ. Phys. Soc. Jap.*, *9*, 888 (1954).
6. Solomon, I., *Phys. Rev.*, *99*, 559 (1955).
7. Wangsness, R. K. et F. Bloch, *Phys. Rev.*, *89*, 728 (1956).
8. Bloch, F., *Phys. Rev.*, *102*, 104 (1956).
9. —— *Phys. Rev.*, *105*, 1206 (1957).
10. Torrey, A. C., *Phys. Rev.*, *92*, 962 (1953).
11. Hubbard, P. S., *Phys. Rev.*, *109*, 1153 (1958).
12. Giulotto, L., *Rend. Sem. Mat. Fis. Milano*, *24*, 41 (1953).
13. Chiarotti, G., G. Cristiani e L. Giulotto, *Nuovo Cimento*, *1*, 863 (1955).
14. —— e L. Giulotto, *Phys. Rev.*, *93*, 1241 (1954).
15. Giulotto, L., *Arch. Sci.*, *9*, fasc. spéc., 212 (1956).
16. ——, G. Lanzi e L. Tosca, *Arch. Sci.*, *10*, fasc. spéc., 250 (1957).
17. ——, G. Lanzi e L. Tosca, Suppl. *Nuovo Cimento*, *9*, 398 (1958).
18. Hennel, J. W., A. Z. Hrynkiewicz, K. Krynicki, T. Waluga e G. Zapalski, *Arch. Sci.*, *11*, fasc. spéc., 243 (1958).
19. Simpson, J. H. and H. Y. Carr, *Phys. Rev.*, *111*, 1201 (1958).
20. Giulotto, L., Suppl. *Nuovo Cimento*, *9*, 101 (1958).
21. Hochstrasser, G., *Arch. Sci.*, *12*, fasc. spéc., 132 (1959).
22. Pfeifer, H., Colloque Ampère 1960.
23. Blicharski, J., J. W. Hennel, K. Krynicki, J. Mikulski, T. Waluga, G. Zapalski, Colloque Ampère 1960.
24. Solomon, I., *Comptes rendus*, *248*, 92 (1959).
25. Bonera, G., L. Chiodi, L. Giulotto et G. Lanzi, *Arch. Sci.*, *12*, fasc. spéc., 99 (1959); *Nuovo Cimento*, *14*, 119 (1959).
26. Bonera, G., L. Chiodi, G. Lanzi, A. Rigamonti, *Nuovo Cimento*, *17*, 198 (1960).
27. Giulotto, L., G. Lanzi and L. Tosca, *Journ. Chem. Phys.*, *24*, 632 (1956).
28. Bovey, F. A., *Journ. Chem. Phys.*, *32*, 1877 (1960).
29. Gierer, A. und K. Wirtz, *Zeits. Naturfor.*, *8a*, 532 (1953).
30. Lösche, A., *Kerninduction* (Berlin, 1957).
31. Slichter, P. W., *Fortschr. Hochpol. Forsch.*, *1*, 35 (1958).
32. Slichter, W. P., *Makromol. Chem.*, *34*, 67 (1959).
33. —— *S.P.E.J.*, *15*, 303 (1959).
34. Thurn, H., *Ergebn. exakt. Naturw.*, *31*, 220 (1959).
35. Powles, J. G., *Polymer*, *1*, 219 (1960).
36. Luszczinski, K., J. A. E. Kail and J. G. Powles, *Proc. of the Phys. Soc.*, *75*, 243, 1960.

37. WILLIAMS, G. A. et F. BLOCH, *Bull. Am. Phys. Soc.*, *4*, 11 (1959).
38. POWLES, J. G. and D. J. NEALE, *Proc. Phys. Soc.*, August 1960, en cours de publication.
39. ZIMMERMANN, J. R. and W. E. BRITTIN, *J. Phys. Chem.*, *61*, 1328 (1957).
40. KAN-ICHI KAMIYOSKI, M., *Journ. Phys. Rad.*, *20*, 6 (1959).
41. WINKLER, H., *Arch. Sci.*, *12*, fasc. spéc., 161 (1959).
42. BONERA, G., L. CHIODI, G. LANZI, A. RIGAMONTI, Colloque Ampère 1960.
43. SOLOMON, I., *Journ. Phys. Rad.*, 20, 768 (1959).
44. SEIDEN, J., *Comptes rendus*, *242*, 2715 (1956); *Archives des Sciences*, *10*, fasc. spéc., 270 (1957).
45. GUTOWSKY, H. S. and D. E. WŒSSNER, *Phys. Rev.*, *104*, 843 (1956).
46. MCCONNELL, H. M. and C. H. HOLM, *Journ. Chem. Phys.*, *25*, 1289 (1956).
47. SOLOMON, I. and N. BLOEMBERGEN, *Journ. of Chem. Phys.*, *261*, 25 (1956).
48. GUTOWSKY, H. S., D. W. MCCALL and C. P. SLICTER, *Phys. Rev.*, *84*, 589 (1951).
49. RAMSEY, N., *Phys. Rev.*, *91*, 303 (1953).
50. MEIBOOM, S., *Bull. Am. Phys. Soc.*, *5*, 176 (1960).
51. WINTER, J. M., *Comptes rendus*, *249*, 1346 (1959).
52. SOLOMON, I., *Comptes rendus*, *249*, 1631 (1959).
53. REDFIELD, A. G., *Phys. Rev.*, *98*, 1787 (1955).
54. TOMITA, K., *Progr. Theor. Phys.*, *19*, 541 (1958).
55. GIULOTTO, L. et G. LANZI, *Archives des Sciences*, *11*, fasc. spéc., 250 (1958).
56. SOLOMON, I., *Comptes rendus*, *248*, 92 (1959).
57. BONERA, G., L. CHIODI, L. GIULOTTO et G. LANZI, *Archives des Sciences*, *12*, fasc. spéc., 99 (1959); *Nuovo Cimento*, *14*, 119 (1959).
58. HAHN, E. L., *Phys. Rev.*, *80*, 580 (1950).
59. CARR, H. Y., E. M. PURCELL, *Phys. Rev.*, *94*, 630 (1954).
60. MEIBOOM, S. et D. GILL, *Rev. Sci. Instr.*, *29*, 688 (1958).