Relaxation nucléaire longitudinale et transversale en liquides purs et solutions colloïdales

Autor(en): **Bonera, G. / Chiodi, L. / Lanzi, G.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **13 (1960)**

Heft 9: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738617

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Relaxation nucléaire longitudinale et transversale en liquides purs et solutions colloïdales

G. Bonera, L. Chiodi, G. Lanzi et A. Rigamonti

Istituto di Fisica dell' Università di Pavia.

On a mesuré les temps de relaxation nucléaire T_1 et T_2 d'un groupe de liquides purs et on a examiné la possibilité qu'il y ait chez quelques liquides possédant des groupes de protons en positions chimiques non-équivalentes plusieurs temps de relaxation.

La théorie de la relaxation nucléaire dans les liquides, développée par plusieurs auteurs [1-9], prévoit $T_1 = T_2$ pour les liquides purs à faible viscosité chez lesquels la relaxation est due seulement à une interaction dipole-dipole entre les protons.

Pour exécuter les mesures des temps de relaxation T_1 et T_2 nous avons employé les méthodes déjà décrites dans des travaux antérieurs [10-11]. En particulier, le temps de relaxation transversale T_2 est mesuré par une méthode de précession forcée. Il faut par conséquent remarquer que, à cause de la présence d'un fort champ tournant $\vec{H}_1$, une éventuelle contribution à la relaxation d'une interaction scalaire est supprimée [12].

Quant à la recherche de l'éventuelle présence de plusieurs temps de relaxation chez les liquides, elle a été menée seulement pour les temps de relaxation longitudinale sans séparer les composantes dues aux différents groupes de protons.

On a conduit la recherche en observant le retour à la valeur d'équilibre de l'aimantation nucléaire $\vec{M}$, après son renversement au moyen d'un passage adiabatique rapide.

Les résultats que nous avons obtenus pour les temps de relaxation longitudinale et transversale sont exposés dans la table suivante.

On peut observer qu'en général l'égalité des deux temps de relaxation nucléaire est bien vérifiée pour les liquides dont les temps de relaxation sont au-dessous de 5 secondes.

TABLE.

Liquide	T_1 à 1650 gauss sec.	T_2 à 1650 gauss sec.	Température ° C
Eau	3.2	3.1	23°
Cyclopentane	12.8	10.5	20°
Cyclohexane	6.2	5.5	23°
Cycloheptane	4.4	4.4	21°
Alcool méthylique . .	7.5	6.5	22°
Alcool éthylique . . .	3	3.1	22°
Alcool propylique . .	1.1	1.1	23°
Alcool butylique . . .	0.6	0.6	19°

Pour certains liquides (alcools méthylique, éthylique, propylique et butylique), ayant des groupes de protons en positions chimiques non-équivalentes nous n'avons pas pu obtenir une indication claire de la présence de plusieurs temps de relaxation longitudinale; tandis que, par exemple, dans le cas du toluène la présence de deux temps de relaxation longitudinale apparaît de façon assez évidente [17].

Les différences entre les valeurs de T_1 et T_2 qui apparaissent dans la table pourraient être dues à une erreur systématique et, partiellement tout au moins à un effet de paroi. Par conséquent nous avons entrepris une recherche des effets de paroi sur la relaxation nucléaire. Un effet de ce genre avait déjà été observé par Solomon [13].

La figure 1 montre les résultats obtenus jusqu'à maintenant pour l'eau. La surface de contact du liquide a été variée en introduisant dans l'échantillon de petits tubes de grandeur variable.

Ces résultats montrent que, en passant d'une surface de 5 cm^2 par cm^3 d'eau à une surface de 20 cm^2 par cm^3 d'eau on a une remarquable diminution des temps T_1 et T_2. Cette diminution paraît plus grande que celle que la relaxation sur la paroi et les phénomènes d'autodiffusion pourraient laisser prévoir.

La relaxation nucléaire dans les solutions colloïdales présente une certaine analogie avec la relaxation à proximité des parois. Nous avons mesuré les temps T_1 et T_2 de solutions aqueuses de colle de poisson et de gel de silice. En outre nous avons recherché l'éventuelle présence de plusieurs temps de relaxation longitudinale; nous avons ainsi pu obtenir des informations sur le temps de vie des molécules d'eau dans les phases adsorbées.

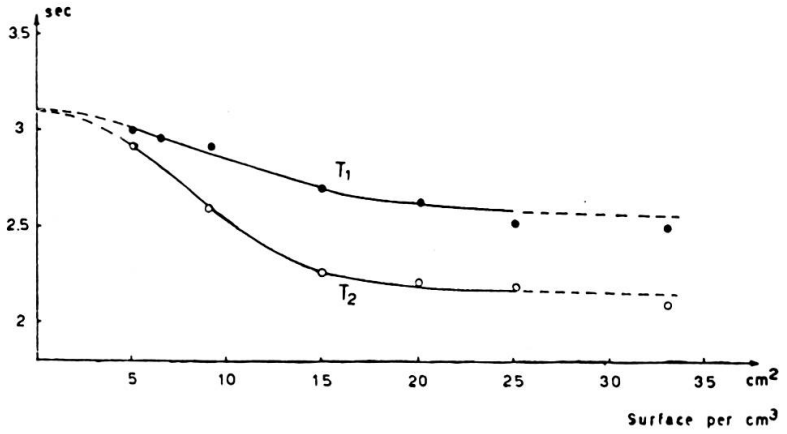

Fig. 1.
Valeurs de T_1 et T_2 en fonction de la surface de verre en contact avec un centimètre cube d'eau.

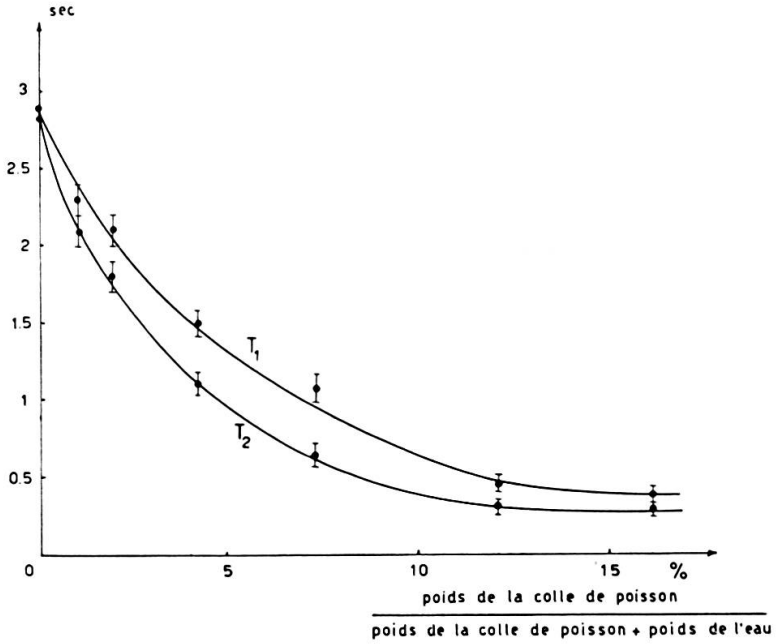

Fig. 2.
Valeurs de T_1 et T_2 pour des solutions aqueuses de colle de poisson en fonction de la concentration.

Des systèmes formés de petites quantités d'eau adsorbée sur Al_2O_3 et sur du gel de silice ont été récemment étudiés par d'autres auteurs [14-15-16]. Les systèmes que nous étudions sont différents de ceux étudiés

par ces chercheurs car l'eau y est toujours présente en quantité considérable (la concentration du gel ne dépasse jamais 45%).

Les résultats expérimentaux obtenus pour le T_1 et le T_2 de la colle de poisson à 18° C et à des concentrations au-dessous de 20% sont représentés en figure 2.

La loi selon laquelle la composante longitudinale de l'aimantation nucléaire parvient à la valeur d'équilibre apparaît comme exponentielle, dans les limites de l'erreur expérimentale, pour des concentrations inférieures à 20%. Pour des concentrations de colle de poisson plus élevées, nous observons une loi qui s'écarte d'une exponentielle, comme on le voit en figure 3, pour une concentration de colle de poisson du 30%.

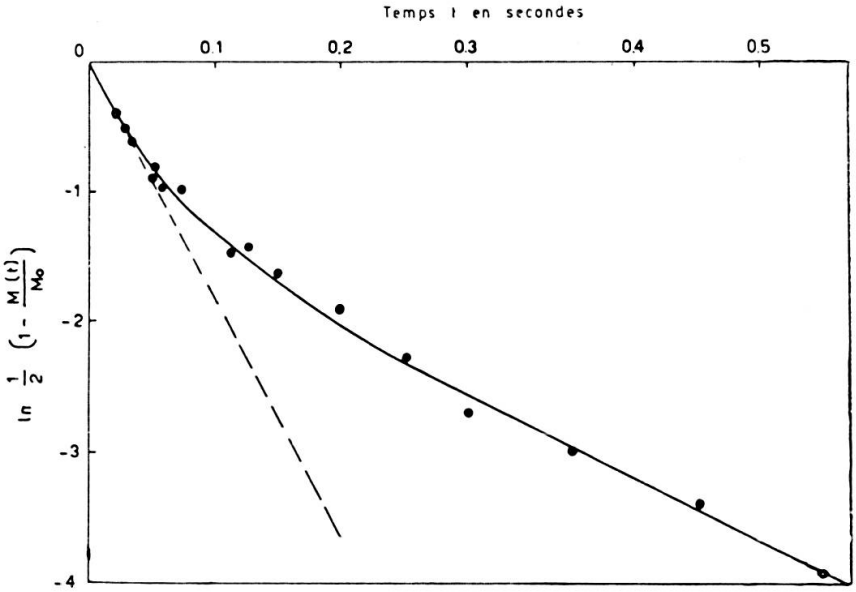

Fig. 3.
ln ½ (1 — M (*t*)/M_0) en fonction de *t* pour une solution aqueuse de colle de poisson à 30%.

En ce qui concerne le gel de silice nos recherches montrent que, pour des concentrations allant jusqu'à 45%, il n'existe qu'un seul temps de relaxation longitudinal. Pour des concentrations plus élevées les temps de relaxation deviennent trop courts pour être mesurés avec notre dispositif expérimental et pour cette raison nous n'avons pas mené une recherche systématique. Les résultats obtenus pour les temps de relaxation de solutions aqueuses de gel de silice à concentrations comprises entre 25% et 45% sont exposés en figure 4.

Pour expliquer le comportement des solutions de gélatine en ce qui concerne la relaxation nucléaire nous pouvons envisager que les molécules d'eau peuvent être plus ou moins étroitement attachées aux parcelles du colloïde. Nous pouvons ainsi considérer ces solutions comme des systèmes multiphases; chaque phase a une loi différente pour la variation du champ magnétique local dans le temps. Dans ces systèmes la i-ème phase qui correspond à une couche particulière de molécules d'eau, est caractérisée par un temps de relaxation longitudinale T_{1i} et par un temps de relaxation transversale T_{2i}.

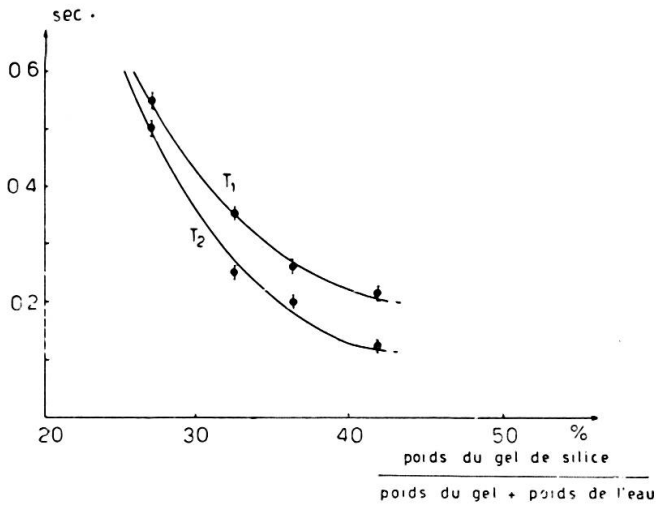

Fig. 4.

Valeurs de T_1 et T_2 pour solutions aqueuses de gel de silice en fonction de la concentration.

Puisque les molécules d'eau passent continuellement d'une phase à l'autre, les temps de relaxation longitudinale et transversale d'un proton d'eau sont une variable aléatoire dependant des valeurs T_{1i} et T_{2i}.

Soit $\vec{\mu}$ la partie de l'aimantation nucléaire due à chaque proton; nous supposons que les composantes longitudinales et transversales de $\vec{\mu}$ varient de façon continue. Si nous considérons par exemple la composante longitudinale et si $\vec{\mu}_0$ est la valeur d'équilibre de l'aimantation due à un proton nous pouvons écrire

$$\mu_0 - \mu_z(t) = (\mu_0 - \mu_z(0)) \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{T_1(t)}\right)$$

Si le temps de vie moyenne d'un proton dans chaque phase est petit par rapport à t, alors $1/T_1(t)$ est une fonction qui fluctue très rapidement.

La valeur de l'intégrale est alors égale à la valeur moyenne de cette fonction multipliée par t. Soit $1/T_1$ la valeur moyenne de la fonction $1/T_1(t)$, alors

$$\frac{1}{T_1} = \sum_i \frac{P_i}{T_{1i}} \tag{1}$$

P_i étant la fraction de protons présente dans la i-ème phase.

Nous pouvons conclure que, lorsque l'échange est très rapide par rapport à t, la loi pour la relaxation de la composante longitudinale de l'aimantation nucléaire est encore exponentielle et le temps de relaxation longitudinale que nous mesurons est donné par la formule (1); c'est-à-dire $1/T_1$ est la moyenne pondérée des inverses des temps dans les différentes phases [14].

Ceci montre que, si nous trouvons une variation exponentielle de l'aimantation nucléaire dans un système présentant plusieurs phases, l'échange est rapide par rapport à t; c'est-à-dire pratiquement par rapport au temps de relaxation que nous mesurons. Pour le cas du temps de relaxation transversale, si l'échange est rapide nous avons

$$\frac{1}{T_2} = \sum_i \frac{P_i}{T_{2i}} \tag{2}$$

Les formules (1) et (2) coïncident avec celles obtenues par Zimmerman et Brittin par des procédés assez différents. Elles permettent d'interpréter qualitativement nos résultats expérimentaux.

Avec l'augmentation de la concentration, les populations des phases dans lesquelles les molécules d'eau sont plus étroitement attachées augmentent; par suite dans les equations (1) et (2) les poids statistiques des temps de relaxation les plus petits augmentent. Par conséquent les valeurs de T_1 et T_2 diminuent avec la concentration, ceci en accord avec les résultats expérimentaux.

Le fait que T_2 est plus petit que T_1 et que le rapport T_1/T_2 augmente avec la concentration peut être expliqué en admettant qu'il y a certaines phases dans lesquelles les molécules d'eau ont des temps de corrélation assez grands pour que T_2 soit plus petit que T_1; en outre les poids statistiques de ces phases augmentent avec la concentration et par conséquent nous devons attendre une augmentation correspondante du rapport T_1/T_2.

Les auteurs désirent remercier vivement M. le professeur L. Giulotto pour son aide et pour ses très utiles conseils et le Consiglio Nazionale delle Ricerche pour son aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

1. BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, *73*, 679 (1948).
2. WANGSNESS, R. K. and F. BLOCH, *Phys. Rev.*, *89*, 728 (1953).
3. ABRAGAM, A. and R. V. POUND, *Phys. Rev.*, *92*, 953 (1953).
4. KUBO, R. and K. TOMITA, *Jour. Phys. Soc. Japan*, *9*, 888 (1954).
5. SOLOMON, J., *Phys. Rev.*, *99*, 559 (1955).
6. BLOCH, F., *Phys. Rev.*, *102*, 104 (1956).
7. PURCELL, E. M., Suppl. *Nuovo Cimento*, *3*, 961 (1957).
8. BLOEMBERGEN, N., *Phys. Rev.*, *104*, 1542 (1956).
9. TOMITA, K., *Prog. Th. Phys.*, *19*, 541 (1958).
10. CHIAROTTI, G., G. CRISTIANI, L. GIULOTTO and G. LANZI, *Nuovo Cimento*, *12*, 519 (1954).
11. BONERA, G., L. CHIODI, L. GIULOTTO and G. LANZI, *Nuovo Cimento*, *14*, 119 (1959).
12. SOLOMON, J., *Comptes rendus*, *249*, 1631 (1959).
13. —— *Jour. Phys. Rad.*, *20*, 768 (1959).
14. ZIMMERMANN, J. R. and W. E. BRITTIN, *Jour. Phys.-Chem.*, *61*, 1328 (1957).
15. KAMIYOSHI, H. K., *Jour. Phys. Rad.*, *20*, 60 (1959).
16. WINKLER, H., *Arch. des Sci.*, *12*, fasc. spéc., 161 (1959).
17. BONERA, G., L. CHIODI, G. LANZI et A. RIGAMONTI, *Nuovo Cimento*, *17*, 198 (1960).