Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 14 (1961)

Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Mesure de la variation du temps de relaxation lonitudinale (T1) des protons du chloroforme en fonction du champ magnétique directeur

Autor: Ottavi, Henri

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739642

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: 02.07.2025

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

Mesure de la variation du temps de relaxation longitudinale (T_1) des protons du chloroforme en fonction du champ magnétique directeur

par Henri OTTAVI

Laboratoire d'Electronique et Radioélectricité, Université de Paris

---

INTRODUCTION

Considérons une molécule de chloroforme $CHCl_3$ placée dans un champ statique et supposons que le proton (spin I = ½) soit en précession libre à la fréquence: $f_I = \frac{\omega_I}{2\pi} = \frac{\gamma_I}{2\pi} h$. Par couplage indirect le proton crée au niveau d'un noyau de chlore un champ tournant à la même fréquence. La fréquence propre du noyau de chlore, $f_S = \frac{\omega_S}{2\pi} = \frac{\gamma_S}{2\pi} h$ étant environ dix fois plus faible que celle du proton, le champ tournant du proton, produit un effet nul en moyenne, et il n'y a pas d'échange d'énergie. Ceci est vrai si h est grand, mais l'écart $(f_I - f_S)$ est proportionnel à h; il diminue donc en même temps que h. Le noyau de chlore possédant un moment quadrupolaire a un temps de relaxation court. Sa largeur de raie est d'une vingtaine de gauss, soit 8 kHz environ. Si le champ h est suffisamment faible pour que l'écart des fréquences $(f_I - f_S)$ soit comparable à 8 kHz, le champ tournant créé par le proton entretient le noyau de chlore en précession forcée, et ceci d'autant mieux que l'écart est plus petit. Il y a alors transmission d'énergie du proton au noyau de chlore, ce qui se traduit par deux effets:

1) le temps de relaxation du noyau de chlore étant faible, il y a une transmission d'énergie intense vers le réseau, d'où diminution du T_1 des protons;
2) les échanges mutuels d'énergie entre proton et chlore produisent un couplage supplémentaire d'un proton à l'autre, d'où diminution du T_2 des protons;

On voit qu'il faut descendre à une valeur de quelques gauss pour avoir un effet sensible (pour le proton 8 kHz correspondent à 2 G).

Le calcul rigoureux donne [1]:

$$\frac{1}{T_1} = DD + \frac{2}{3} J^2 S(S+1) \frac{\tau}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} \qquad (1)$$

$$\frac{1}{T_2} = DD + \frac{1}{3} J^2 S(S+1) \left[\tau + \frac{\tau}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2}\right] \qquad (2)$$

DD terme indépendant du champ directeur, dû à une interaction dipôle-dipôle; S, spin du noyau de chlore $= 3/2$; ω_I, ω_S, pulsations de Larmor des protons et des noyaux de chlore, proportionnelles au champ directeur h; J, intensité de l'interaction scalaire entre les protons et les noyaux de chlore d'une molécule de chloroforme; τ temps de corrélation caractérisant cette interaction, est le temps de relaxation transversal du noyau de chlore, qui traduit sa largeur de raie.

La formule (1) peut se mettre sous la forme:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^\infty} + \frac{A}{1+(h/h_0)^2}\,; \qquad T_1^\infty \text{ temps de relaxation en champ fort.} \qquad (3)$$

Bien qu'on n'observe pas de variation de T_1 en champ fort, on peut calculer les paramètres de cette formule en mesurant le T_1 et le T_2 en champ fort et la largeur de raie des noyaux du chlore [2]. Il nous a semblé intéressant de mesurer directement la variation de T_1 grâce à un appareillage qui permet d'opérer en champ faible [2].

Méthode de mesure

Les protons du liquide sont d'abord polarisés fortement par passage dans un électroaimant (20 kG). Le chloroforme se rend alors dans un spectrographe à bobines croisées, fonctionnant à 12 kHz (2,8 G environ) en empruntant deux trajets possibles:

— soit le trajet 1, direct (2 à 3 sec. selon le débit);

— soit le trajet 2, long, qui comprend un récipient de volume V placé dans un champ h réglable. Le liquide séjourne un temps t (4 à 6 sec.) dans ce champ et se dépolarise en partie avant d'arriver au spectrographe.

On a vérifié dans une expérience préliminaire, que le signal obtenu est proportionnel à la polarisation du liquide à l'entrée des bobines, si le débit est maintenu constant.

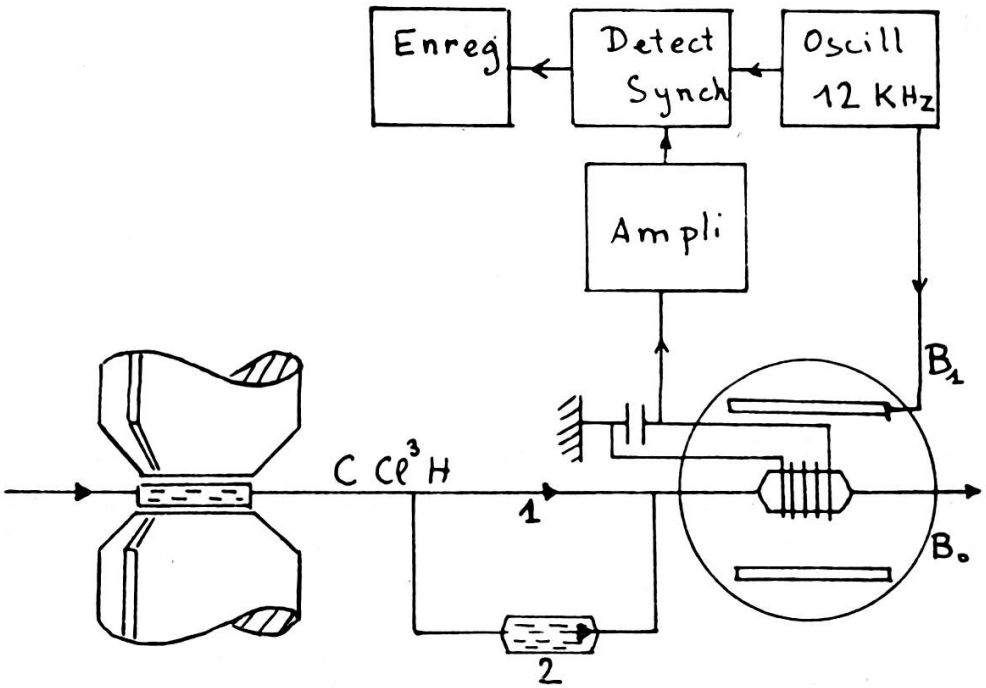

Fig. 1.

Soient s' et s'' les signaux obtenus pour deux valeurs h' et h'' du champ, le débit étant constant. On a:

$$\frac{s'}{s''} = exp\left[-t\left(\frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_1''}\right)\right]$$

T_1' et T_1'': valeurs respectives de T_1 pour $h = h'$ et h'', ou

$$\frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_1''} = -tL\frac{s'}{s''}\cdot$$

On mesure donc ainsi les variations de $1/T_1$ et on peut calculer les constantes A et h_0. On a fait varier h de 0,45 G (valeur du champ terrestre) à 20 G. D'autre part, en faisant $h = 0{,}45$ et en comparant les signaux obtenus par le trajet direct et le trajet long on obtient la valeur de T_1 dans le champ terrestre. Ceci permet de calculer la troisième constante T_1^∞ de la formule (3). Pour mesurer la durée des trajets, depuis l'électroaimant jusqu'aux bobines, on produit à la sortie de l'électroaimant, un champ alternatif à la fréquence de Larmor, correspondant à la valeur du champ

statique en ce point. Ceci produit une dépolarisation des protons et le signal disparaît au bout d'un temps égal à la durée du trajet.

Résultats

On a utilisé différents échantillons de chloroforme dont certains étaient purgés d'oxygène par ébullition. On a constaté que la partie constante ($1/T_1^\infty = DD$) de $1/T_1$, dépendait énormément de la quantité d'oxygène restant, alors que la partie variable, c'est-à-dire les constantes A et h_0 n'en dépendaient pas.

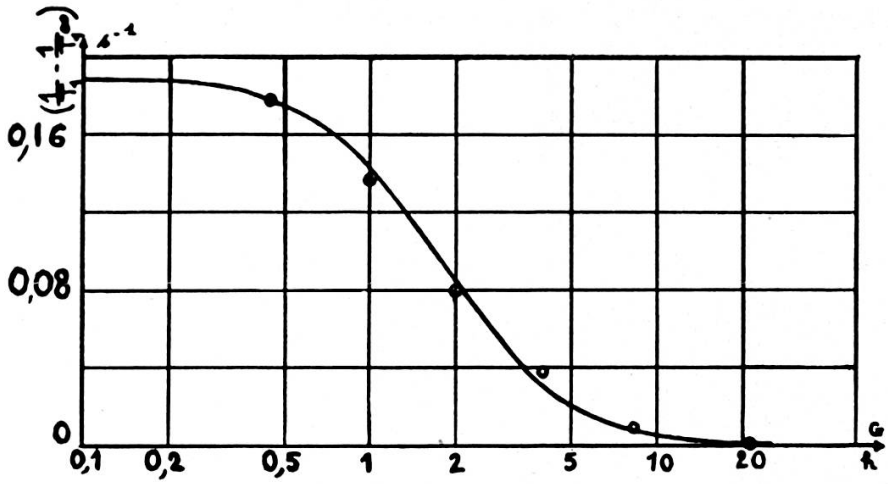

Fig. 2.

Courbe représentant les variations de $1/T_1$ en fonction de h. Pour ne pas surcharger le graphique on n'a pas reproduit tous les points expérimentaux obtenus. La courbe est d'équation:

$$\Delta\left(\frac{1}{T_1}\right) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^\infty}\right) = \frac{0{,}19}{1 + (h/1{,}8)^2}\,.$$

Les résultats sont représentés sur la courbe (figure 2):

$$A = 0{,}19\ s^{-1} \qquad h_0 = 1{,}8\ G$$

ce qui donne pour les constantes de la formule (1):

$$\tau = 23\ \mu s \qquad J/2\pi = 9\ Hz$$

D'autre part, pour le liquide le plus pur qu'on ait pu obtenir, on a trouvé:

$$T_1^\infty = 14\ s \qquad T_1^0 = 3{,}8\ s\,(champ\ nul)$$

En appliquant la formule (2), on en déduit: $T_2^\infty = 6\ s$.
Ici l'obtention d'une extrême pureté est difficile dans nos systèmes de volume élevé (3 l environ et avec de nombreux joints).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux donnés par Winter [1]:

$$\tau = 17{,}4\ \mu s \qquad J/2\pi = 5{,}5\ Hz \qquad T_1 = 42\ s \qquad T_2^\infty = 10\ s$$

RÉFÉRENCES

1. Winter, J. M., *C. R.*, *249*, 1346 (1959).
2. Benoit, H. et H. Ottavi, *C. R.*, *250*, 2708 (1960).