Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Résonance magnétique nucléaire en champ très faible
Autor: Hennequin, Jacques
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739659

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: 03.07.2025

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

Résonance magnétique nucléaire en champ très faible

par Jacques HENNEQUIN
Laboratoire d'Electronique et Radioélectricité
de la Sorbonne, Fontenay-aux-Roses (Seine).

On indique les résultats de l'étude théorique du spectre de l'ion hypophosphoreux dans un champ inférieur à 1 *G*. et développe l'étude expérimentale dont les premiers éléments avaient été présentés lors du précédent Colloque [1].

1. *Résultats théoriques.*

L'ion $PO_2H_2^-$ est un édifice du type AB_2 selon les notations de Pople et al. [2 *a)*]. Il présente des interactions indirectes entre le phosphore et chacun des hydrogènes d'une part, entre les deux hydrogènes d'autre part, caractérisés respectivement par les constantes de couplage J et J_1. Si ν_A et ν_B sont les fréquences de résonance dans le champ H_0 parallèle à Oz des noyaux A et B « nus », l'hamiltonien est de la forme:

$$\mathscr{H} = \nu_A I_z + \nu_B (I'_z + I''_z) + J(\vec{I} \cdot \vec{I}' + \vec{I} \cdot \vec{I}'') + J_1 \vec{I}' \cdot \vec{I}''$$

expression dans laquelle $\vec{I}$, $\vec{I}'$, et $\vec{I}''$ sont les spins des trois noyaux.

Avec des spins 1/2, ce qui est le cas pour le phosphore et l'hydrogène, $m_F = I_z + I'_z + I''_z$ peut prendre les quatre valeurs $\pm 3/2$ et $\pm 1/2$. Il en résulte [3] huit niveaux d'énergie représentés sur la figure 1. Six d'entre eux correspondent à des fonctions d'onde symétriques et sont notés *s*, les deux derniers notés *a* correspondent à des fonctions d'onde antisymétriques. Un indice prime distingue les quatre niveaux qui ne sont pas fonction linéaire du champ H_0.

Le calcul des probabilités de transition entre ces niveaux sous l'action d'un petit champ radiofréquence parallèle à Ox montre l'existence de neuf raies. Les raies 1 à 4 sont les raies qui, en champ fort, doivent être attribuées au phosphore, soit pour abréger les « raies du phosphore ». Les raies 5 à 8 sont suivant la même expression condensée les « raies de l'hydrogène ». La raie 9 est une raie de combinaison dont la probabilité de transition est

nulle en champ fort. Conformément à une loi générale J_1, constante de couplage entre deux noyaux identiques, n'apparaît pas dans l'expression de la fréquence de ces raies.

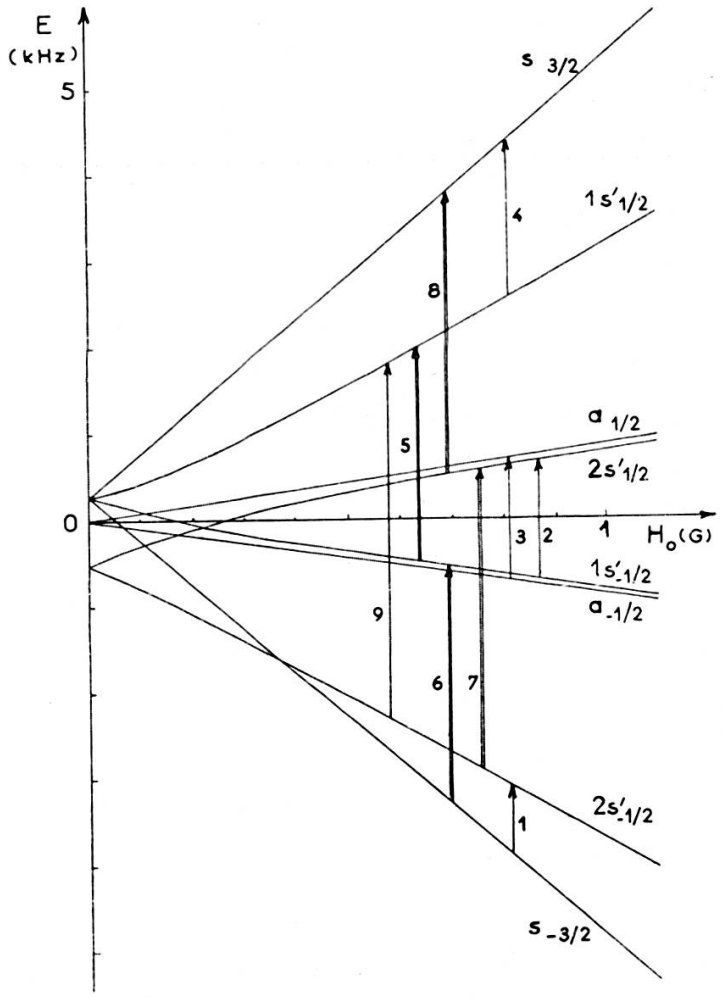

Fig. 1.

Niveaux d'énergie de l'ion hypophosphoreux entre 0 et 1 Gauss. La constante J_1 non mesurable expérimentalement a été prise égale à zéro. Les flèches représentent les transitions permises.

Expérimentalement on polarise partiellement la solution étudiée dans un champ $H_p = 20\ kG$ et, en un temps de l'ordre de T_1, on transporte le liquide ainsi polarisé dans le champ faible H_0 où la résonance est observée [1]. L'intensité des raies est alors proportionnelle d'une part à l'énergie mise en jeu lors d'une transition, d'autre part à la probabilité de transition dans le champ faible H_0 et enfin à la différence de population des deux niveaux entre lesquels s'opère la transition, écart de population obtenu

dans le champ fort H_p. Le tableau 1 fournit les intensités relatives des raies ainsi calculées pour diverses fréquences: la comparaison est effectuée à fréquence constante plutôt qu'à champ constant car les expériences ont été réalisées dans ces conditions.

TABLEAU 1.

Intensités relatives en % des raies de l'ion $PO_2H_2^-$ à diverses fréquences (valeurs calculées).

Fréquence en kHz	3,975	2,525	1,675	1,275
Raie 1	0,62	0,58	0,33	0,27
Raie 2	0,78	0,77	0,73	0,67
Raie 3	0,81	0,81	0,84	0,83
Raie 4	1,08	1,70	2,55	3,37
Raie 5	26,7	28,0	30,4	31
Raie 6	25,9	26,5	27,5	27,5
Raie 7	22,5	21,8	21,4	20,6
Raie 8	21,2	18,4	11,9	9,4
Raie 9	0,32	1,41	4,15	6,45

2. *Confrontation avec l'expérience.*

La figure 2 montre les « raies de l'hydrogène » obtenues pour H_0 compris entre 650 et 170 mG: dans ce domaine de champ la constante de couplage J est de l'ordre de $\Delta = \nu_B - \nu_A$. Cette figure permet de suivre l'évolution du spectre lorsque le rapport $\frac{J}{\Delta}$ varie. Remarquons que la comparaison entre les hauteurs des raies enregistrées et les intensités prévues fournies par le tableau 1 laisse peu d'espoir d'observer les « raies du phosphore » et la raie de combinaison: effectivement nous n'avons pu y parvenir.

En ce qui concerne la position des raies on constate à la précision des pointés, soit 1%, un accord entre théorie et expérience. Il n'en est pas de même pour les intensités relatives comme le montre la figure 3, fournissant le rapport de la hauteur mesurée à la probabilité de transition. Il n'y a pas lieu ici de tenir compte de la variation de différence de population parce que les raies envisagées sont uniquement des « raies de l'hydrogène ».

Les points expérimentaux se placent sur des paraboles ce qui est normal puisque le coefficient de qualité de la bobine de réception et le quantum

élémentaire $h\nu$ sont tous deux proportionnels à la fréquence. Le fait que ces paraboles ne soient pas confondues révèle un comportement différent pour chacune des quatre raies. Nous avons pensé à des temps de relaxation T_1 et T_2 variant d'une raie à l'autre conformément aux idées de F. Bloch [4]. Mais la mesure de T_1 nous a fourni $T_1 = 1{,}4$ sec à 10% près sans pouvoir

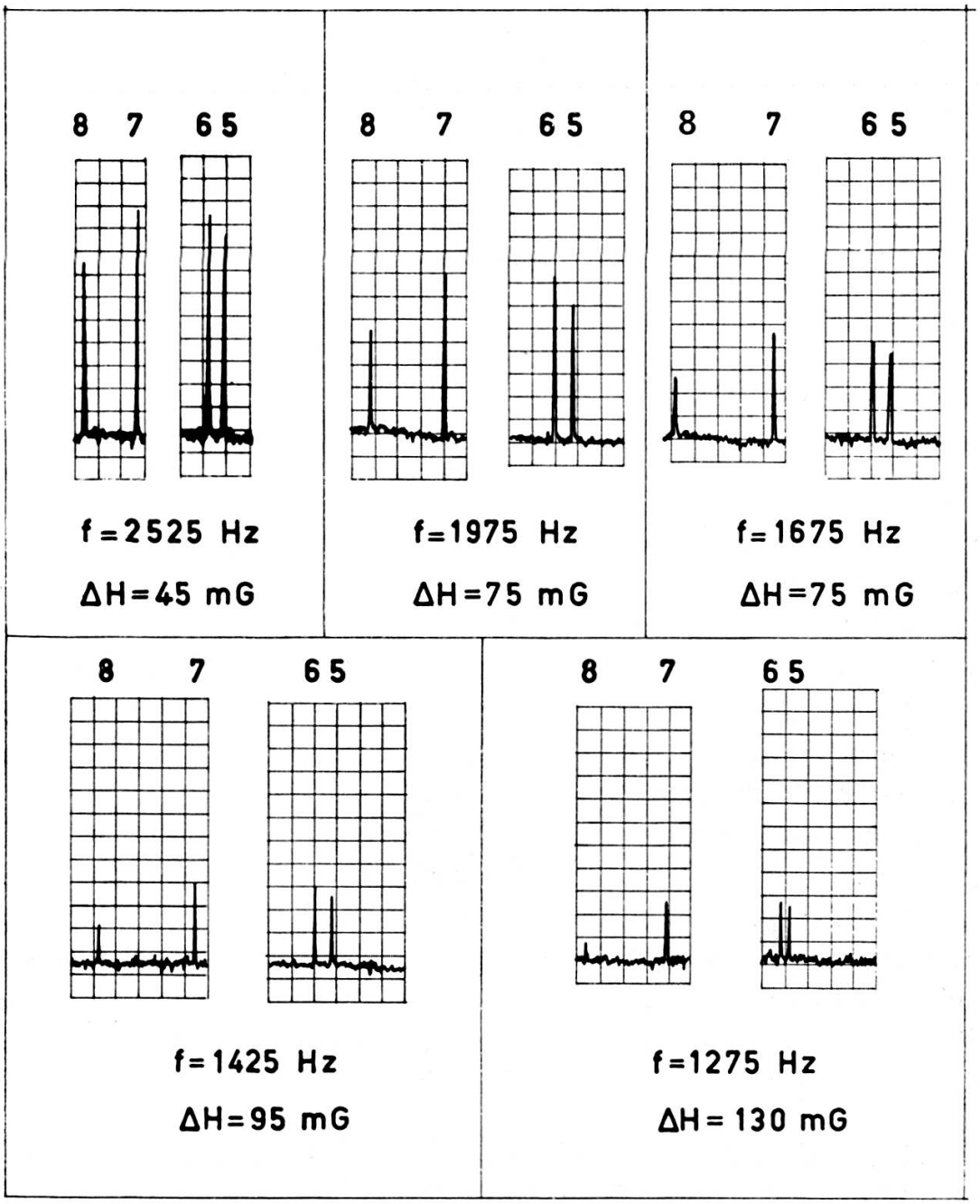

Fig. 2.

« Raies de l'hydrogène » de l'ion hypophosphoreux entre 650 et 170 mG environ. (cf. haut de la page précédente: 2me ligne).

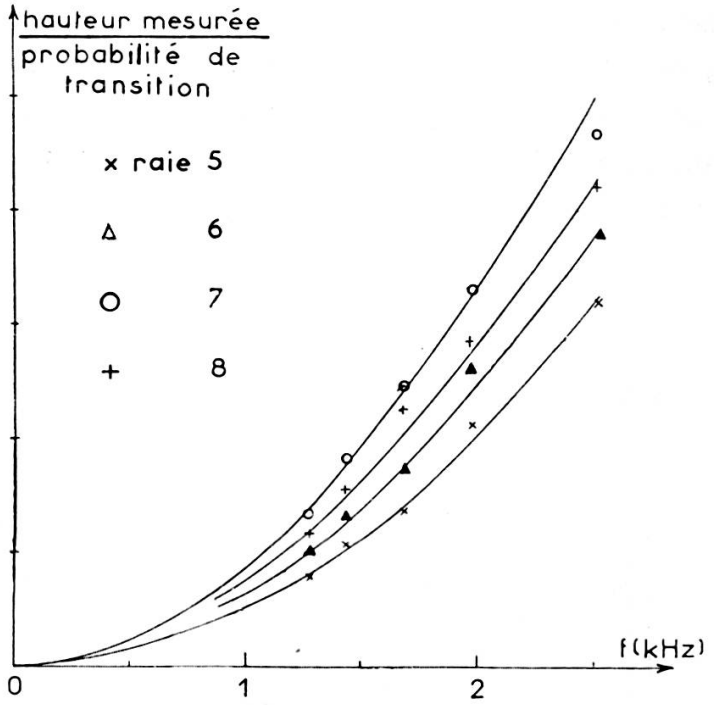

Fig. 3.
Comparaison entre théorie et expérience concernant l'intensité des raies.

déceler de différences entre les différentes raies. D'autre part les largeurs de raie proviennent de l'inhomogénie du champ directeur dans le laboratoire et ne traduisent pas la largeur naturelle: une variation de T_2 ne peut donc être invoquée pour expliquer les écarts observés. Il est possible que, lors du trajet du liquide, des champs parasites alternatifs, dont nous avons par ailleurs reconnu l'influence, induisent des transitions qui dépolarisent partiellement la substance de manière sélective.

En conclusion, lorsqu'on opère en champ très faible, la précision obtenue dans la position des raies est bien meilleure qu'en champ plus élevé pour des cas analogues. Ainsi en champ fort, pour le spectre du fluor de ClF_3 les raies 5 et 6 sont à peine résolues [2 *b)*] et elles ne le sont pas du tout pour celui de l'hydrogène de la 2—6 lutidine [2 *a)*]. Cette circonstance due au fait que le spectre couvre un domaine de champ important en valeur relative conduit à une mesure de J plus précise que les mesures antérieures [1].

1. Hennequin, J., C.R. 9e Colloque Ampère, Pise, 1960, p. 634.
2. Pople, J. A., Schneider W. G. et Bernstein H. J., *High resolution NMR*, Mac Graw Hill, N.Y., 1959, *a)* p. 123-128, *b)* p. 97.
3. Hennequin, J., *Thèse*, *Annales de Physique* (à paraître).
4. Bloch, F., *Phys. Rev.* (1956), 102, p. 104.