Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 14 (1961)

Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Influence des transitions m=±1 et m=±2 sur le temps de relaxation en résonance quadrupolaire pure

Autor: Buyle-Bodin, Maurice / Pissanetzky, Sergio

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739662

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: 09.07.2025

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

Influence des transitions $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$ sur le temps de relaxation en résonance quadrupolaire pure

par Maurice BUYLE-BODIN et Sergio PISSANETZKY [1]

Ecole d'Ingénieurs Electroniciens, Grenoble

Abstract.

On the influence of transitions $\Delta m = \pm 1$ and $\Delta m = \pm 2$ on relaxation time of quadrupolar resonance.

The measures on the relaxation time T_1 of Cl^{35} in paradichlorbenzen shew a great discordance with the theories of H. Bayer and of Y. Ayant. Peculiarly these authors asses that the contribution of transitions $\Delta m = \pm 1$ was negligible against the effect of transitions $\Delta m = \pm 2$. The experiments, here described, allow the greater part of the effect to transitions $\Delta m = \pm 1$ but also verify theorical predictions concerning the one effect of transitions $\Delta m = \pm 2$.

Selon une proposition de Y. Ayant [1] nous avons cherché à mettre en évidence l'influence relative des transitions $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$ dans le processus de relaxation spin-milieu d'une résonance quadrupolaire en dédoublant la raie de résonance de Cl^{35} du paradichlorobenzène sous l'action d'un champ magnétique statique.

L'oscillateur utilisé est du type autodyne à lampe [2] et on balaie la fréquence (à 50 Hertz) sur une excursion bien supérieure à la largeur de raie. Par l'introduction ou la suppression rapide du balayage de fréquence, on fait en sorte que la fréquence d'une raie se présente ou non dans le champ de fréquence de l'oscillateur. Il suffit enfin d'enregistrer l'évolution de l'amplitude de la raie irradiée, par l'intermédiaire d'un analyseur [3] qui extrait sur l'oscillographe d'observation le niveau du signal périodique présenté face à une « porte » de même période et position.

Nous opérons sur un monocristal de paradichlorobenzène à température de l'hydrogène liquide (20° K) afin d'obtenir des temps de relaxation de 5 à 10 secondes. Dans les conditions d'irradiation par passages périodiquement très rapprochés avec un oscillateur à bas niveau, nous pouvons décrire l'évolution de la raie de résonance vers la saturation par un temps de relaxation apparent θ qui sera fonction d'une probabilité d'absorption P_R appa-

rente. Cette probabilité P_R apparente tient compte du niveau du champ radiofréquence et du temps relatif de passage sur une résonance. On montrerait par des détails de calcul inutiles ici qu'il suffit de raisonner comme si on observait l'évolution de la résonance sous l'effet d'une irradiation permanente en prenant pour probabilité d'absorption le terme P_R précédent.

Pour pouvoir dédoubler une raie de résonance quadrupolaire de Cl^{35} ($\pm 1/2 \rightleftarrows \pm 3/2$) selon des raies correspondant à des transitions entre des états quantiques purs, il faut placer le champ magnétique dans la direction de la liaison chimique C.Cl. Rappelons [4] que dans le paradichlorobenzène on dispose de deux directions C-Cl et nous avons choisi le cristal de telle sorte que l'une des directions (C-Cl) soit nettement plus active que l'autre. Le champ magnétique (20 oersteds) partageant en 2 raies la résonance dûe à la liaison C-Cl la plus active et en 4 raies la résonance la plus faible, il devenait aisé de n'opérer que sur les raies Zeeman d'une seule direction C-Cl.

Les calculs du temps de relaxation apparent θ lors de l'évolution vers la saturation sous irradiation radio fréquence ont été fait selon une méthode classique [5].

I. Raie de résonance sans champ magnétique

Nous n'avons que deux niveaux $\pm 1/2$ et $\pm 3/2$ et la relaxation s'opère selon les probabilités P_1 pour $\Delta m = \pm 1$ et P_2 pour $\Delta m = \pm 2$ et on sait que l'atteinte vers l'équilibre à saturation se fait avec le temps caractéristique θ_0 tel que:

$$1/\theta_0 = 2\,(P_1 + P_2 + P_R) \qquad (0)$$

Ce temps a été ici de 4,43 à 5,15 secondes (dépendant des conditions expérimentales par P_R) calculé à partir d'une exponentielle quasi parfaite (valeur moyenne 4,7 secondes). On voit que selon les conditions expérimentales P_R peut fluctuer de 0,016 au maximum. Par ailleurs, en raison des conditions expérimentales, et la suite le confirmera, on peut estimer P_R petit devant $P_1 + P_2$ ce qui donne un temps de relaxation vrai T_1 tel que:

$$P_1 + P_2 = 1/2T_1 \# 0{,}1$$

II. Résonance dédoublée par effet Zeeman: une seule raie irradiée

Supposons les niveaux d'énergie selon le schéma ci-contre et illuminons la seule raie $1/2 \rightleftarrows 3/2$. Le processus de relaxation compensant l'absorption radiofréquence a lieu:

— directement selon $3/2 \rightarrow 1/2$ avec la probabilité P_1;
— par l'intermédiaire de $-1/2 \rightarrow -3/2$ faisant intervenir les probabilités P_1 et P_2.

On n'a pas à prendre en considération la relaxation entre les états 1/2 et $-1/2$. En effet, l'écart entre ces niveaux est négligeable (moins de 10 kHz) comparé à l'écart entre les niveaux $\pm 1/2$ et $\pm 3/2$ (34 MHz environ) et l'équilibre thermique est indifférent des populations relatives des états $+1/2$ et $-1/2$.

Désignant, par n l'excès de population de $+1/2$ par rapport à $+3/2$, par n^* l'excès de population de $-1/2$ par rapport à $-3/2$, et par n_0 et n_0^* leurs valeurs à l'équilibre, on obtient la loi d'évolution de n par l'ensemble des équations différentielles:

$$dn/dt = -n(2P_1+2P_R+P_2)-n^*P_2+n_0(2P_1+P_2)+n_0^*P_2$$
$$dn^*/dt = -n^*(2P_1+P_2)-nP_2+n_0^*(2P_1+P_2)+n_0P_2\,.$$

La solution de ce système donne pour n (et pour dn/dt) une loi d'évolution composée de deux exponentielles de temps caractéristiques

$$1/\theta_1 = 2P_1+P_2+P_R+\sqrt{P_2^2+P_R^2} \qquad (1)$$

$$1/\theta_1' = 2P_1+P_2+P_R-\sqrt{P_2^2+P_R^2}\,. \qquad (1')$$

Ce processus de relaxation a été étudié à l'aide de deux expériences:

— l'une ($1a$) à faible P_{Ra}: $\theta_{1a} = 4{,}68\ s$ $\theta_{1a}' = 6{,}97\ s$
— l'autre ($1b$) à fort P_{Rb}: $\theta_{1b} = 3{,}81\ s$ $\theta_{1b}' = 6{,}27\ s$

Une comparaison rapide entre les résultats de $1a$ selon les équations (1) et (1') et les résultats de la mesure I donne les ordres de grandeur:

$$P_1 \sim 0{,}07 \qquad P_2 \sim 0{,}03\,.$$

Par un calcul uniquement à partir des expériences 1*a* et 1*b* on élimine P_{Ra} et P_{Rb} pour obtenir:

$$\underline{2P_1 + P_2 = 0{,}173}$$

Comparé au résultat de *I*, on retrouve l'accord avec les seuls résultats de 1*a*. Cependant, il faudrait pouvoir obtenir P_2 par une méthode éliminant les conditions expérimentales.

III. Résonance dédoublée par effet Zeeman: les deux raies irradiées

Le diagramme des échanges entre niveaux comporte l'adjonction sur le précédent d'une transition P_R de — 1/2 vers — 3/2 et la résolution de l'équation différentielle d'évolution donne les temps caractéristiques θ_2 et θ_2' tels que:

$$1/\theta_2 = 2P_1 + 2P_2 + 2P_R$$

$$1/\theta_2' = 2P_1 + 2P \,.$$

Des valeurs de deux expériences:

$$\theta_{2a} = 4{,}85\ s \qquad \theta_{2b} = 4{,}64\ s$$

$$\theta_{2a}' = 6{,}50\ s \qquad \theta_{2b}' = 6{,}39\ s$$

on déduit la valeur de P_2 à 0,026 ou 0,029, la valeur la plus proche de la réalité étant la plus faible selon les conditions expérimentales.

On trouve donc finalement les valeurs:

$$\boxed{P_1 = 0{,}073 \qquad \text{et} \qquad P_2 = 0{,}026}$$

Il est intéressant de noter que ces valeurs (à moins de 10% près) se confirment quand on prend parmi toutes les expériences celles donnant les temps θ les plus longs donc celles pour lesquelles P_R devient négligeable:

$$\theta_0 = 5{,}15\ s \text{ donne directement } P_1 + P_2 = 0{,}097$$

$$\theta_{1a}' = 6{,}97\ s \text{ donne directement } P_1 = 0{,}072 \text{ d'où } P_2 = 0{,}025\,.$$

L'ensemble de ces résultats est donc cohérent et on peut admettre pour le rapport P_2/P_1 la valeur: 0,35.

IV. Conclusion

Il subsistait un désaccord important entre les prévisions théoriques de Y. Ayant et les mesures de D. Dautreppe [6] concernant le temps de relaxation à basse température du paradichlorobenzène.

Posant, à la suite des calculs de Bayer et des mesures de Dean sur d'autres composés chlorés [7] qu'à ces basses températures le terme de densité spectrale J_2 de θ_2 (θ angle de libration de la liaison C-Cl), responsable des transitions $\Delta m = \pm 2$, était très largement prépondérant devant le terme J_1 de θ, responsable des transitions $\Delta m = \pm 1$, Y. Ayant calculait que, à 20° K, on devait observer le temps de relaxation T_1 tel que:

$$1/T_1 = A\left[3J_1 + \frac{3}{4}J_2\right] \# \frac{3}{4}AJ_2 = \frac{1}{36}s^{-1} .$$

Or, l'expérience donne un temps T_1 entre 5 et 10 secondes selon la façon d'opérer la mesure.

Si nous reprenons nos résultats de $P_2/P_1 = 0{,}35$, nous tirons $J_2/J_1 = 1{,}4$ et on constate qu'on ne peut plus négliger le terme J_1 responsable des transitions $\Delta m = \pm 1$ dans le cas du paradichlorobenzène. On aurait alors théoriquement $P_2 = 0{,}014$ et $P_1 = 0{,}040$, ce qui donnerait un temps de relaxation de la raie non décomposée de 9,2 secondes en très bon accord avec les résultats expérimentaux de nombreux chercheurs et justifiant le modèle du réseau utilisé par Ayant.

Les résultats ci-dessus confirment ceux de Weber (*J. Chem. Phys. Solids 17* (1961) qui a obtenu, par une méthode d'échos, à 300°K: $P_2/P_1 \sim 6$ et à 77° K: $P_2/P_1 \sim 1$.

REFERENCES

1. Ayant, Y., *Ann. de Physique, 10* (1955).
2. Buyle-Bodin, M.. *J. Physique Rad. 20*, 159 A (1959).
3. Buyle-Bodin, M. et J. Rosset, *J. Physique Rad., 20*, 32A (1959).
4. Buyle-Bodin, M., *Ann. Physique, 10*, 533 (1955).
5. Andrew, E. R., " Nuclear Magnetic Resonance ", Cambridge University Press., N. Y. (1955).
6. Dautreppe, D., Thèse Grenoble (1956).
7. Das, T. P. et E. L. Hahn, *Solid State Physics*, Suppl. No. 1, « Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy ", Academic Press, N. Y. (1958).