Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 33 (1960)

Heft: VIII

Artikel: Forme et structure des raies de résonance magnétique dans les liquides aux très basses fréquences

Autor: Béné, G.J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113108

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: 13.07.2025

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

Forme et structure des raies de résonance magnétique dans les liquides aux très basses fréquences

par **G. J. Béné**
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Genève

La résonance magnétique aux basses fréquences est étudiée au laboratoire de spectroscopie hertzienne de l'Université de Genève depuis l'automne 1954. En gros, le domaine étudié recouvre les bandes de fréquences:

150–60 kc/s pour la résonance électronique,
150–2 kc/s pour la résonance des noyaux.

Nous décrirons brièvement ci-dessous les principaux problèmes abordés et les résultats obtenus. Les travaux en cours seront également discutés et nous esquisserons les projets immédiats de notre groupe.

I. Effets de la modulation basse fréquence sur la forme des raies de résonance magnétique nucléaire. L'étude générale de ce phénomène requiert un pouvoir de résolution suffisant pour que la largeur de la raie en cycles soit petite par rapport à la fréquence de modulation. J. M. Rocard a, en particulier, pu analyser de façon précise l'effet du «Lock in» sur la forme de la résonance.

Les effets limites de ce phénomène sont bien connus:

1. lorsque H_m (amplitude du champ de modulation) $\ll \Delta H$ (largeur de raie) le lock-in permet d'observer la dérivée du signal de résonance. J. M. Rocard a montré qu'une seconde condition est en outre nécessaire

$$\Omega \text{ (pulsation de la modulation)} \ll \gamma \Delta H$$

γ rapport gyromagnétique du noyau étudié; ΔH largeur de raie

2. Si au contraire, on a la relation $\Omega \gg \gamma \Delta H$ on observe alors les fréquences latérales. Le nombre de termes observables aux fréquences $\omega_0 \pm k\Omega$ (k entier, ω_0 = fréquence de Larmor), l'amplitude et la forme des résonances satellites, sont les solutions de l'équation classique de Bloch:

$$\frac{d\boldsymbol{M}}{dt} = (\gamma \boldsymbol{M} \Delta \boldsymbol{H}) - \frac{M_x}{T_2} - \frac{M_y}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

et dans ce cas, les composantes u (en phase avec la magnétisation) et v (composante en quadrature) sont des fonctions de la pulsation Ω et s'expriment à l'aide des fonctions de Bessel d'argument $\gamma H_m/\Omega$.

3. Le cas intermédiaire $\Omega \approx \gamma \Delta H$ a été étudié dans notre laboratoire, et J. M. Rocard a montré que dans ce cas, (1) la courbe de résonance unique n'a plus l'allure d'une dérivée d'absorption ou de dispersion, mais

s'interprète comme courbe limite du cas précédent pour lequel les phases du champ haute fréquence φ et de la modulation ψ seraient identiques entre elles et en outre accordées avec celle de la magnétisation des noyaux. Ces cas sont schématisés ci-dessous:

a) Fréquences latérales si $\varphi = \psi = 0$ pour $\Omega \gg \gamma \Delta H$ (courbe 1),
b) résonance unique pour $\Omega \cong \gamma \Delta H$ (courbe 2)
c) courbe pour $\Omega \ll \gamma \Delta H$ (courbe 3).

La courbe b) est de la forme $z = -4\,x/(H + X^4)$ tandis que c) $-2\,x/(1 + x^2)$ (dérivée d'absorption).

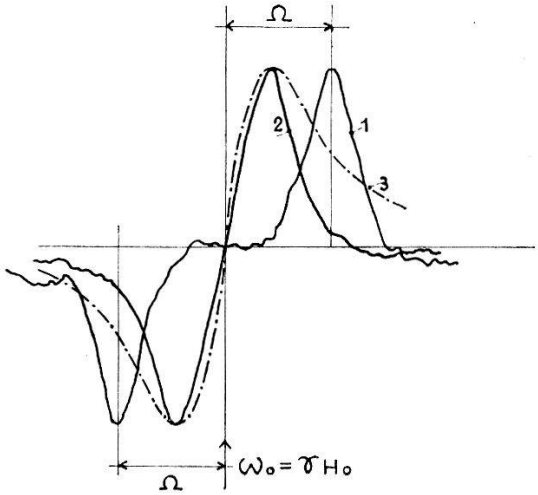

Fig. 1

II. Forme des raies de résonance lorsque les temps de relaxation sont de l'ordre de grandeur de la fréquence de Larmor – autrement dit lorsqu'on ne peut plus négliger l'absorption propre de relaxation.

Cet effet a été étudié en résonance magnétique électronique par R. Beeler sur des solutions de Na dans NH^3 liquide. La largeur de raie étant de 20 mg, il a été nécessaire d'étudier cette résonance pour $\omega_0 = 60$ kc/s.

C'est encore le système d'équations de Bloch qui permet d'étudier ce problème. Nous en modifions la formulation pour tenir compte des conditions expérimentales:

1. $H_1\,(HF) \approx H_0$ (champ principal)
2. polarisation linéaire du champ H_1
3. comme il s'agit de liquides $T_1 = T_2 = \tau$

on a alors le système:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma'\, M_y\, H_0 - \frac{(M_x - \chi_0\, H_1 \cos \omega t)}{\tau}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma'\, M_z\, H_1 \cos \omega t - \gamma'\, M_x\, H_0 - \frac{M_y}{\tau}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma'\, M_y\, H_1 \cos \omega t - \frac{(M_z - \chi_0\, H_0)}{\tau}$$

Nous n'écrirons pas les solutions, mais indiquons schématiquement l'évolution de la forme des courbes de dispersion et d'absorption lorsque $\omega_0 \to 1/\tau$. Non seulement R. BEELER a mis en évidence ces courbes, prévues depuis longtemps (2) mais il a analysé en détail l'influence de la puissance HF (intensité du champ H_1) sur la forme de ces courbes (3).

Nous résumons ci-dessous les résultats obtenus:

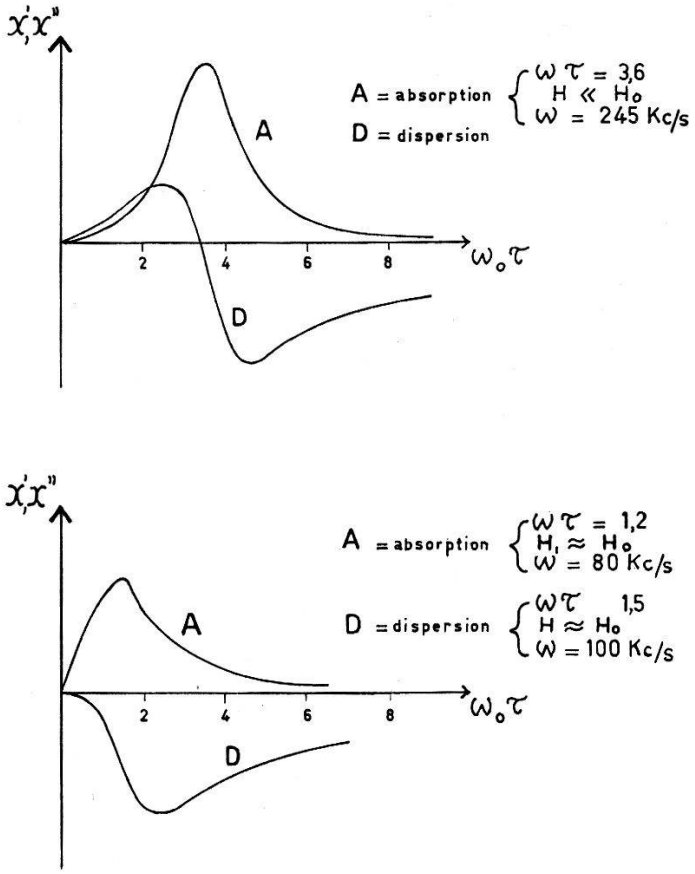

Fig. 2

Un tel effet est actuellement étudié sur la résonance magnétique nucléaire des protons en champ très faible $H_0 \approx 2$ gauss.

III. L'étude de la forme des raies de résonance magnétique nucléaire des liquides diamagnétiques requiert un pouvoir de résolution élevé. En effet,

protons de l'eau distillée	$\Delta H = 18\ \mu g$
protons du benzène pur	$\Delta H = \sim 3\ \mu g$

Un tel pouvoir de résolution est actuellement inaccessible en champ élevé. Il a pu être réalisé par G. HOCHSTRASSER dans un dispositif fonctionnant exactement à la fréquence de résonance des protons dans le champ magnétique terrestre d'une région où ce champ n'est pas perturbé

par des champs parasites inhomogènes ou variables dans le temps (4). Le pouvoir de résolution a atteint 0,1 μg et il a été possible, non seulement de mesurer pour la première fois la vraie largeur de raies très fines mais d'analyser avec précision la forme de ces raies pour des molécules de géométrie donnée. Les résultats obtenus seront rassemblés dans une thèse de doctorat à soutenir ces prochains mois.

IV. Les interactions indirectes des spins entre noyaux de nature différente sont souvent d'un ordre de grandeur assez faible (1400 – 1 c/s). L'emploi d'un champ extérieur assez faible permet d'éliminer l'effet du shift chimique interne qui complique les spectres. Tant que $\Delta\omega_0 \gg J$ ($\Delta\omega_0$ = différence des fréquences de Larmor des noyaux en interactions, J = constante d'interaction) on obtient l'analogue du phénomène observé en haute résolution, pour l'interaction indirecte de noyaux de même nature lorsque $\delta \gg J$ (5).

Ceci a été vérifié par D. Roux qui a étudié les interactions indirectes de $H_1 - P_{31}$, $H_1 - F_{19}$, $F^{19} - P^{31}$ pour $\gamma_0 \approx 150 - 50$ kc/s. Les effets de relaxation associés à ces interactions sont actuellement étudiés par les échos de spins dans les mêmes bandes de fréquences (A. Csaki).

Des interactions indirectes encore plus faibles peuvent être mises en évidence à de plus basses fréquences dans le champ magnétique terrestre. Une compensation des petites variations doit également permettre d'observer le shift interne dans les conditions non étudiées ou $\delta \ll J$.

Dans le même domaine de fréquences, la relation $\Delta\,\omega_0 \gg J$ n'est pas satisfaite et on s'attend à une dissymmétrie des signaux de résonance. Cet effet a été récemment observé par A. Erbeia qui a pu en outre, grâce au pouvoir de résolution du dispositif, analyser les effets de relaxation dus à ces interactions indirectes ainsi qu'à des croisements de résonance magnétique nucléaire de noyaux de nature différente (6).

doublet du F^{19} dans HPF^6 ν_0 = 8,4 Kc/s

Fig. 3

Références

1) J. M. Rocard, Arch. Sci. *9*, 237–261 (1956).
2) G. Béné et R. Extermann, Arch. Sci. *4*, 436 (1951).
3) R. Beeler, Arch. Sci., Genève *10*, 185–221 (1957).
4) G. Hochstrasser, G. Béné et R. Extermann, C. R. Acad., Paris *248*, 218–220 (1959).
5) D. Roux, Helv. phys. Acta *31*, 511–541 (1958).
6) A. Erbeia et G. Béné, C. R. Acad. Sci., Paris *250*, 3467-3469, (1960).