

Étude théorique et expérimentale des formes de courbes : obtenus en résonance magnétique nucléaire

Autor(en): **Rocard, J.M.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 3

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738975>

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.

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES FORMES DE COURBES OBTENUES EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

PAR

J. M. ROCARD

Résumé

A l'aide d'un dispositif classique du type « Bloch », une étude approfondie des formes de courbes obtenues en R.M.N. a été effectuée dans les trois cas: $\Omega T_2 < 1$, $\Omega T_2 \simeq 1$ et $\Omega T_2 > 1$, Ω caractérisant la fréquence de modulation, T_2 étant le temps de relaxation transversale des échantillons utilisés. Il s'agit de la résonance du proton dans des solutions diluées d'ions paramagnétiques ferriques, dans des champs magnétiques très faibles: $H_0 = 2$ g (pour $\omega_0 = 2\pi \times 8.400$) et $H_0 = 0,7$ g (pour $\omega_0 = 2\pi \times 3.000$).

Il a été possible de tirer de cette étude deux applications importantes:

- I. Une méthode de mesure des temps de relaxation T_2 ;
- II. Une méthode de mesure du champ magnétique terrestre.

INTRODUCTION.

Bloch¹ a montré que le mouvement de la résultante macroscopique \vec{M} des moments nucléaires d'un ensemble de noyaux obéissait aux lois du mouvement d'un gyroscope.

En ajoutant à l'équation,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H},$$

¹ F. BLOCH, *Phys. Rev.*, 70 (1946), p. 460.

exprimant la précession gyroscopique, les relations empiriques :

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad \frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1}$$

T_1 étant le temps de relaxation « spin-milieu » et T_2 le temps de relaxation « spin-spin », il a établi les « équations de Bloch », à savoir :

$$I \left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_x}{dt} = \gamma [M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t] - M_x/T_2 \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma [M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0] - M_y/T_2 \\ \frac{dM_z}{dt} = \gamma [-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t] + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{array} \right.$$

Dans ces équations, γ est le rapport gyromagnétique du noyau; M_x , M_y et M_z sont les projections sur trois axes rectangulaires de la résultante macroscopique des moments nucléaires; H_1 l'amplitude du champ tournant RF dans le plan xoy avec une pulsation ω et H_0 le champ magnétique constant suivant l'axe oz . Il y a « résonance » pour la fréquence de Larmor définie par $\omega_0 = \gamma H_0$.

PRINCIPE DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Tout d'abord une bobine R, sous la forme d'un solénoïde, sert de bobine de réception: son axe est dirigé suivant oy , son facteur de qualité Q est de l'ordre de 120 pour $\omega_0 = 2\pi \times 8.400$; l'échantillon est contenu dans une bouteille de deux litres. Le champ H_1 est fourni par un système de bobines de Helmholtz E d'axe ox . Le champ constant ($H_0 = 2$ g ou $H_0 = 0,7$ g, ce qui entraîne pour la résonance des protons $\omega_0 = 2\pi \times 8.400$ ou $\omega_0 = 2\pi \times 3.000$) est fourni par un système de bobines de Helmholtz B (1,20 m de diamètre) d'axe oz . Enfin un autre système de bobines de Helmholtz (0,80 m de diamètre) de même axe oz fournit le champ de modulation basse fréquence ¹.

¹ Pour plus de précision au sujet du dispositif expérimental, voir MANUS, BÉNÉ, EXTERMANN et MERCIER, *Helv. Phys. Acta*, 28 (1955), 617.

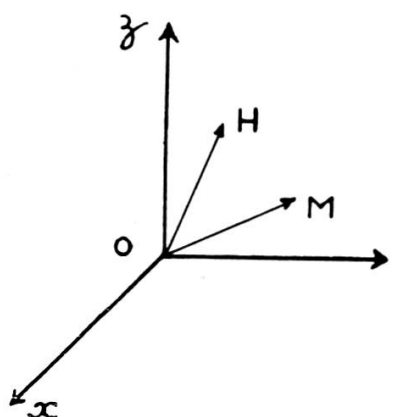


Fig. 1.

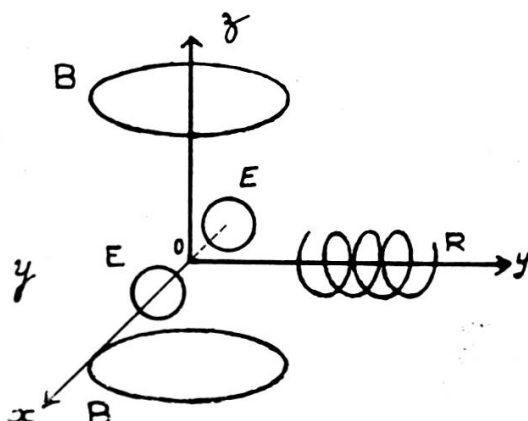


Fig. 2.

La figure 3 représente le schéma de principe du dispositif utilisé; $E(\omega)$ est un oscillateur à quartz donnant soit 8,4 Kc/s, soit 3 Kc/s. D_1 est un déphaseur permettant d'injecter dans le circuit récepteur une tension HF qui servira « d'onde porteuse »

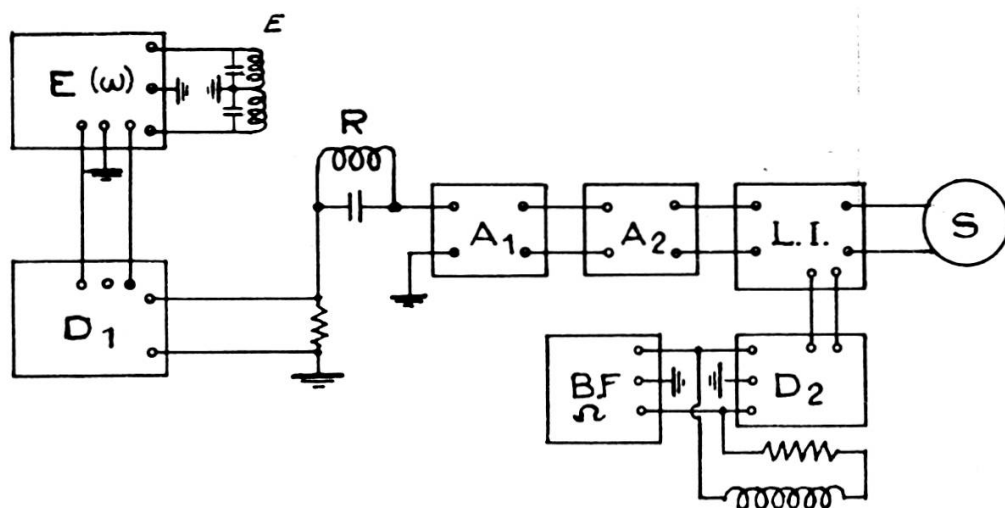


Fig. 3.

dont on peut régler à volonté l'amplitude et la phase φ . A_1 est un amplificateur sélectif (8,4 Kc/s ou 3 Kc/s) dont le coefficient d'amplification est de l'ordre de 10^3 . A_2 est un détecteur doubleur de tension. LI est un lock-in classique, détecteur de phase, précédé d'un amplificateur sélectif (accordé sur la fréquence de balayage). BF est un appareil émetteur basse fréquence et D_2 un déphaseur permettant un réglage de la phase ψ de la modulation BF. Enfin, S est un enregistreur type « suiveur de Spot »

S.E.F.R.A.M., Paris. A fréquence fixe on traverse la résonance par variation lente et continue du champ magnétique H_0 ; le signal reçu est enregistré sur le « suiveur de Spot » dont le papier se déroule à une vitesse constante de 1 mm/s.

THÉORIE.

a) Effets de la modulation BF négligés.

La théorie de Bloch donnée au début de cet article ne tient pas compte de la modulation basse fréquence Ω . La solution stationnaire du système I est:

$$\text{II} \begin{cases} M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t \\ M_y = -v \cos \omega t - u \sin \omega t \end{cases}$$

avec

$$\text{III} \begin{cases} u = \gamma M_0 H_1 T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ v = -\gamma M_0 H_1 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ M_0 = \chi_0 H_0 \end{cases}$$

En restant dans les conditions classiques de passage lent (c'est-à-dire: temps de passage à travers la « résonance » » temps de relaxation), il est facile de voir que l'on aura:

$$(v_{\max})_{\max} \quad \text{pour} \quad \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$$

et, en admettant que dans les liquides $T_1 = T_2$ on en déduit $H_1 = \frac{1}{\gamma T_2}$. Pour cette valeur de H_1 , qui est donc à la limite de la saturation, et en posant $T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 = 2x^2$, le système III devient

$$\text{III}' \begin{cases} u = + \frac{\sqrt{2}}{2} M_0 \frac{x}{1 + x^2} \\ v = - \frac{M_0}{2} \frac{1}{1 + x^2} \\ M_0 = \chi_0 H_0 \end{cases}$$

Les équations de III' restent variables avec une bonne approximation quand on considère au lieu de H_0 seul, le champ: ¹

$$(H_0 + h + H_m \cos \Omega t)$$

avec

$$H_m \ll H_1 \quad \text{et} \quad \Omega T_2 < 1 .$$

H_0 est le champ de résonance fixé par la fréquence du quartz et le choix du noyau; h , champ parallèle à H_0 , de faible amplitude, varie très lentement autour de H_0 et nous permet de parcourir la zone de résonance en restant dans les conditions classiques de « passage lent »; $H_m \cos \Omega t$ est le champ de modulation, sa pulsation Ω reste très petite devant ω_0 . En effet, dans les équations de Bloch (I) on peut négliger les termes dans lesquels intervient le champ $H_m \cos \Omega t$, car on a

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma [M_y (H_0 + h + H_m \cos \Omega t) + M_z H_1 \sin \omega t] - M_x/T_2$$

$M_x M_y M_z$ sont du même ordre de grandeur; à la limite de la saturation on a $1/T_2 = \gamma H_1$, d'où

$$\left. \begin{aligned} M_y H_m \cos \Omega t &\ll |M_z H_1| \\ M_y H_m \cos \Omega t &\ll |M_x H_1| \end{aligned} \right\} \ll |M_y (H_0 + h)|$$

Les théories classiques ² montrent que l'on obtient, avec le dispositif utilisé, un signal proportionnel à la dérivée de la dispersion u ou de l'absorption ν suivant le réglage de la phase φ de l'onde porteuse. C'est aussi ce que tend à prouver l'expérience. En effet, les figures 4, 5 et 6 représentent les enregistrements des signaux de résonance du proton dans des solutions de nitrate ferrique N/53 et N/100 et sur chacun de ces enregistrements se trouve reproduite la dérivée théorique correspondante de u et de ν .

¹ En prenant des notations semblables à celles de BURGESS and BROWN, *Rev. of Sci. Inst.*, 23 (1952), p. 334.

² BLOEMBERGEN, thèse, Leyde (1948).

MANUS ET BÉNÉ, *Archives des Sciences*, vol. 3, fasc. 3, 1955, p. 19.

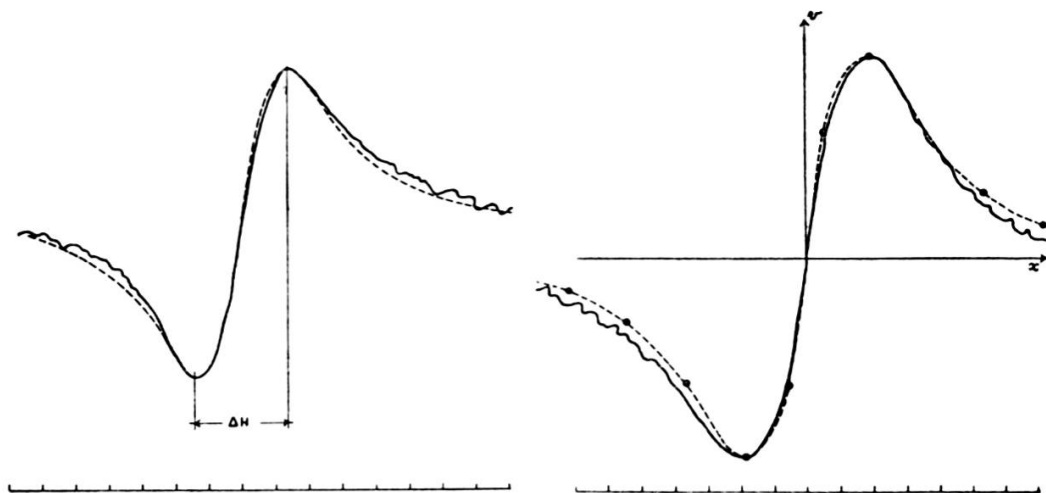


Fig. 4.

Fig.

Fig. 4. Résultante des composantes « absorption » de $v(t)$.

La courbe enregistrée est très voisine de la dérivée de $v(x) = \frac{1}{1+x^2}$

N/53 $\omega = 2\pi \times 8.400$ $\Omega = 2\pi \cdot 20$ $\varphi = 0$ $\psi = 0$ $\frac{\gamma H_m}{\Omega} = 1,3$

$\Omega T_2 \simeq 0,3$ $H_m \ll H_1$

— Courbe expérimentale, - - - courbe théorique $v'(x)$.

Fig. 5. N/100 $\omega = 2\pi \times 8.400$ $\Omega = 2\pi \cdot 20$ $\varphi = 0$ $\psi = 0$ $\frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 0,9$

$\Omega T_2 \simeq 0,6$

— Courbe expérimentale, - - o - - courbe théorique $v'(x)$.

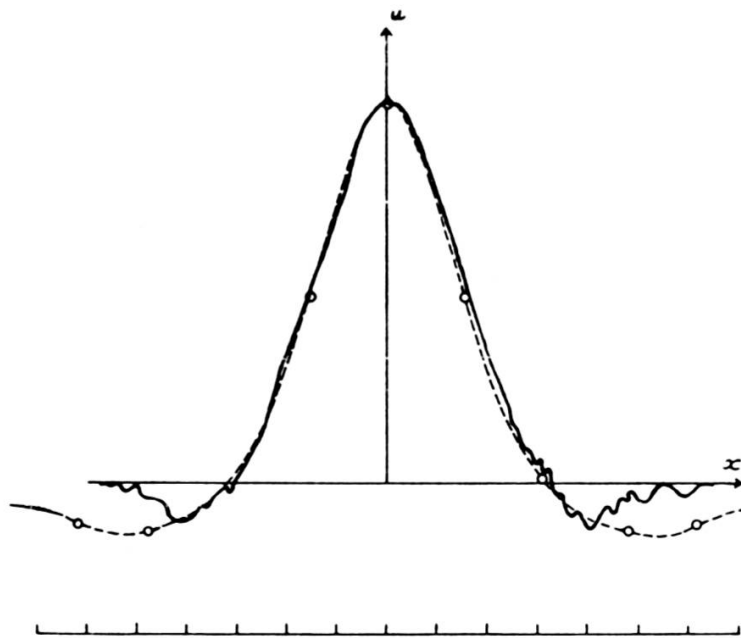


Fig. 6.

Fig. 6. N/100 $\omega = 2\pi \times 8.400$ $\Omega = 2\pi \cdot 20$ $\varphi = \frac{\pi}{2}$ $\psi = 0$ $\frac{\gamma H_m}{\Omega} = 0,6$

$\Omega T_2 \dots 0,6$

— Courbe expérimentale, - - o - - courbe théorique $u'(x)$.

N. B.: Pour les figures 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 16 et 17, l'intervalle entre deux traits consécutifs de l'échelle correspond à 1 cm du papier enregistreur.

b) *Cas général.*

Malgré l'accord existant entre la théorie et l'expérience dans ce dernier cas ($\Omega T_2 < 1$), on peut donner une autre explication théorique du fait que l'on enregistre la dérivée.

Reprenons le système (I) des équations de Bloch sans négliger le terme $H_m \cos \Omega t$; il peut s'écrire, en considérant la projection $f = v + iu$ du moment magnétique nucléaire:

$$\text{IV} \begin{cases} \frac{df}{dt} + \left[\frac{1}{T_2} + i\gamma(H_m \cos \Omega t + h) \right] = -\gamma H_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} = \gamma H_1 v \end{cases}$$

Gabillard, dans sa thèse ¹, a donné une méthode d'intégration de ce système d'équations dans le cas du « balayage rapide », et dans celui du « balayage lent » avec la condition $\Omega T_1 < 1$. D'autres auteurs ² ont publié des résultats partiels. Nous nous proposons ici de rappeler et de compléter l'étude mathématique de ce système et d'en vérifier expérimentalement les résultats dans tous les cas de « passage lent ».

En considérant les seconds membres des équations du système IV comme des fonctions du temps, on obtient par quadrature:

$$\text{V} \begin{cases} f = -\gamma H_1 \int_{-\infty}^t M_z(t') e^{-\frac{t-t'}{T_2}} e^{-i \int_{t'}^t \gamma(H_m \cos \Omega t + h) dt'} dt' \\ M_z = M_0 + \gamma H_1 \int_{-\infty}^t v(t') e^{-\frac{t-t'}{T_1}} dt' \end{cases}$$

On voit tout de suite que ces équations s'intégreront facilement si $M_z = cte$.

¹ GABILLARD, thèse, Editions de « La Revue scientifique », Paris, 1952.

² R. KARPLUS, *Phys. Rev.*, 73 (1948), p. 1027.

BLOEMBERGEN, *Purcell and Pound Phys. Rev.*, 73 (1948), p. 679

SMALLER, *Phys. Rev.*, 83 (1951), p. 813.

C. MANUS, thèse (à paraître).

On peut prévoir que les fonctions $u(t)$, $v(t)$ et $M(t)$ seront des fonctions de période $2\pi/\Omega$. Admettons, pour l'instant, que :

$$v(t) = C \cos \Omega t + D \sin \Omega t .$$

Les constantes C et D étant, en valeur absolue, inférieures ou égales à $|v|$, alors M_z s'écrit :

$$M_z = M_0 + \gamma H_1 \int_{-\infty}^t (C \cos \Omega t' + D \sin \Omega t') e^{-\frac{t-t'}{T_1}} dt'$$

Ce qui conduit, en intégrant par parties, à :

$$(VI) \quad M_z = M_0 + (C - D) \frac{\gamma H_1 T_1}{1 + \Omega^2 T_1^2} \cos \Omega t + (C + D) \frac{\gamma H_1 T_1}{1 + \Omega^2 T_1^2} \sin \Omega t .$$

Si $\Omega T_1 \gg 1$, les coefficients de $\cos \Omega t$ et de $\sin \Omega t$ sont négligeables devant M_0 .

Si $\Omega T_1 \leq 1$, on en déduit (avec $\gamma H_1 T_1 < 1$) que les coefficients de $\cos \Omega t$ et de $\sin \Omega t$ restent négligeables devant M_0 . On peut donc assurer que $M_z \simeq M_0$ dans tous les cas, ce qui permet d'intégrer la première équation du système V.

Le résultat s'écrit :

$$(VII) \quad \begin{aligned} u(t) &= A \cos \Omega t + B \sin \Omega t \\ v(t) &= C \cos \Omega t + D \sin \Omega t \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} A &= \gamma H_1 M_0 \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \frac{2 \Omega k J_k^2}{\gamma H_m} \cdot \frac{T_2^2 (\gamma h + k \Omega)}{1 + T_2^2 (\gamma h + k \Omega)^2} \\ B &= \gamma H_1 M_0 \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_k (J_{k+1} - J_{k-1}) \cdot \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\gamma h + k \Omega)^2} \\ C &= - \gamma H_1 M_0 \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{2 \Omega k J_k^2}{\gamma H_m} \cdot \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\gamma h + k \Omega)^2} \\ D &= \gamma H_1 M_0 \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_k (J_{k+1} - J_{k-1}) \cdot \frac{T_2^2 (\gamma h + k \Omega)}{1 + T_2^2 (\gamma h + k \Omega)^2} \end{aligned}$$

où J_k est la fonction de Bessel d'ordre k et d'argument $\gamma H_m/\Omega$.

Donc, dans tous les cas, nous avons:

$$\begin{cases} M_x = u(t) \cos \omega t - v(t) \sin \omega t \\ M_y = -v(t) \cos \omega t - u(t) \sin \omega t \\ M_z = M_0 \end{cases}$$

RÉSULTATS.

Avec le dispositif de Bloch, nous recueillons dans la bobine de réception R: 1° la tension « leakage » ou tension de fuite provenant de l'émetteur, soit $V_0 \cos(\omega t + \varphi)$; 2° le « signal » $M_y = -v(t) \cos \omega t$ et $-u(t) \sin \omega t$.

Nous avons déjà dit que la tension de fuite peut être compensée et réglée de façon à avoir une « onde porteuse » dont l'amplitude et la phase sont bien déterminées.

Etant donné que le fonctionnement optimum du système de détection exige un certain niveau de l'onde porteuse, on a $V_0 \gg |v|$ ou $|u|$.

Si $\varphi = 0$ l'onde porteuse se trouve en phase avec la partie $v(t) \cos \omega t$ du signal M_y : les maxima de V_0 et v sont en phase; on reçoit après la détection la fonction $v(t)$.

Si $\varphi = \frac{\pi}{2}$, il est évident que la détectrice ne laisse passer que $u(t)$.

Le lock-in employé est un détecteur de phase: il reçoit d'une part le signal $u(t)$ ou $v(t)$, d'autre part une tension de référence $W_0 \cos(\Omega t + \psi)$ dont la phase ψ est réglable. Le signal enregistré sur le suiveur de Spot sera donc proportionnel à l'un des coefficients A, B, C ou D suivant que

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi = \frac{\pi}{2} \\ \psi = 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \varphi = \frac{\pi}{2} \\ \psi = \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0 \\ \psi = 0 \end{array} \right\} \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0 \\ \psi = \frac{\pi}{2} \end{array} \right\}$$

Pour avoir une interprétation mathématique commode de la forme des signaux, introduisons de nouvelles notations. Soient:

$$\begin{cases} T_2(\gamma h + k\Omega) = x_k \\ \frac{2\Omega k}{\gamma H_m} J_k^2 = \alpha_k \\ J_k(J_{k+1} - J_{k-1}) = \beta_k \end{cases}$$

D'autre part, dans toutes nos expériences, la condition $\gamma H_1 T_2 = 1$ est réalisée. Les coefficients A, B, C, D s'écrivent alors:

$$\text{VIII} \begin{cases} A = M_0 \sum_{-\infty}^{\infty} \alpha_k \frac{x_k}{1 + x_k^2} & B = M_0 \sum_{-\infty}^{\infty} \beta_k \frac{1}{1 + x_k^2} \\ C = -M_0 \sum_{-\infty}^{\infty} \alpha_k \frac{1}{1 + x_k^2} & D = M_0 \sum_{-\infty}^{\infty} \beta_k \frac{x_k}{1 + x_k^2} \end{cases}$$

1. Cas $\Omega T_2 \gg 1$.

Ce cas correspond en général aux raies fines ou, ce qui revient au même, aux temps de relaxation longs. Les formules du système VIII montrent qu'il existe n raies latérales de part et d'autre de la raie centrale ($k = 0$). Les fonctions $u(t)$ et $v(t)$ sont constituées respectivement de composantes « absorption » (forme de Lorentz) et de composantes « dispersion ». Pour préciser, A constitue la partie « dispersion » de la fonction $u(t)$ ($\varphi = \pi/2$, $\psi = 0$), B la partie « absorption » de la même fonction $u(t)$ ($\varphi = \pi/2$, $\psi = \pi/2$), C la partie « absorption » de la fonction $v(t)$ et enfin D la partie « dispersion » de $v(t)$.

Avec des fréquences de balayage de l'ordre de 30 c/s, la condition $\Omega T_2 \gg 1$ est réalisée pour des solutions de nitrate ferrique N/400, N/500, N/1000, etc. Les figures 7, 8, 9 et 10 représentent les enregistrements des signaux de résonance du proton dans divers cas. D'une manière générale, les expériences ont été faites en utilisant un champ $H_0 = 2$ g. Quelques-unes ont été effectuées à $H_0 = 0,7$ g. Un signal obtenu dans ce dernier cas est représenté sur la figure 8¹.

Sur les figures 7 et 9, aux enregistrements sont superposées les courbes théoriques calculées à l'aide des équations VIII à

¹ Une autre courbe enregistrée à 0,7 g. se trouve dans une communication de l'auteur à la Société suisse de Physique (en cours de publication dans *Helv. Phys. Acta*).

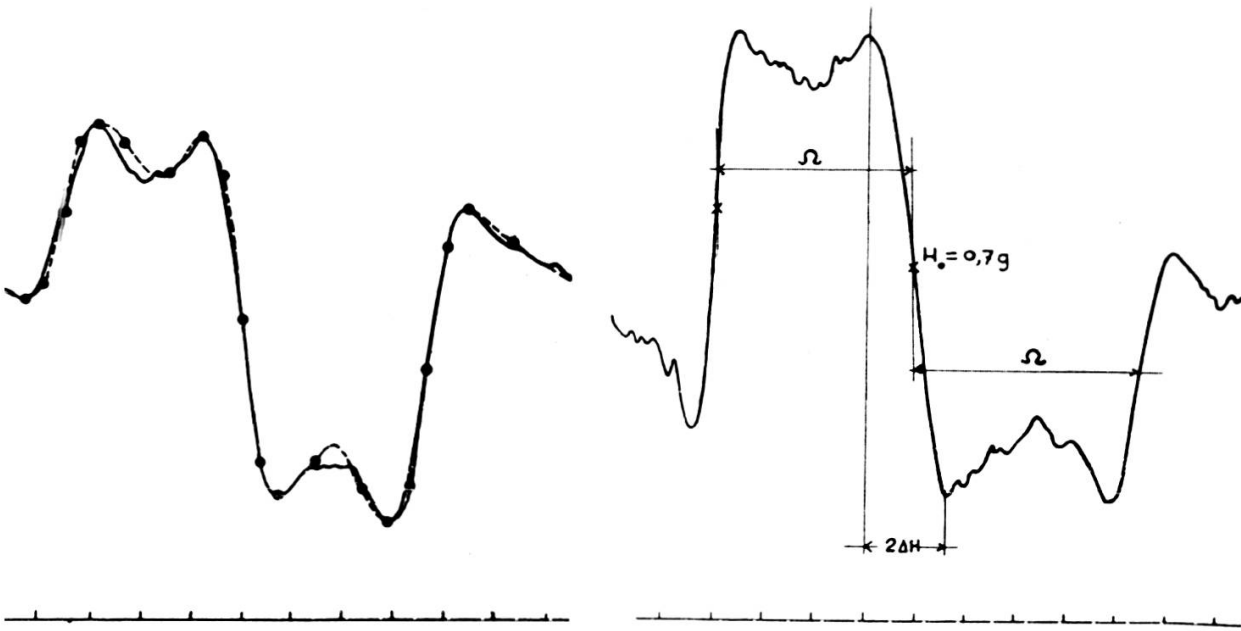


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 7. Composantes « dispersion » de $\nu(t)$ (raies d'ordre $0, \pm 1$).

$$N/730 \quad \omega = 2\pi \times 8.400 \quad \Omega = 2\pi \cdot 39 \quad \varphi = 0 \quad \psi = \frac{\pi}{2} \frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 1$$

— Courbe expérimentale, - - - courbe théorique.

Fig. 8. Composantes « dispersion » de $\nu(t)$.

Mesure du temps de relaxation T_2 (échantillon N/1000) à 0,7 g.

$$N/1000 \quad \omega = 2\pi \times 3.000 \quad \Omega = 2\pi \cdot 20 \quad \varphi = 0 \quad \psi = \frac{\pi}{2} \frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 0,9$$

$$\Omega T_2 \simeq 6,5$$

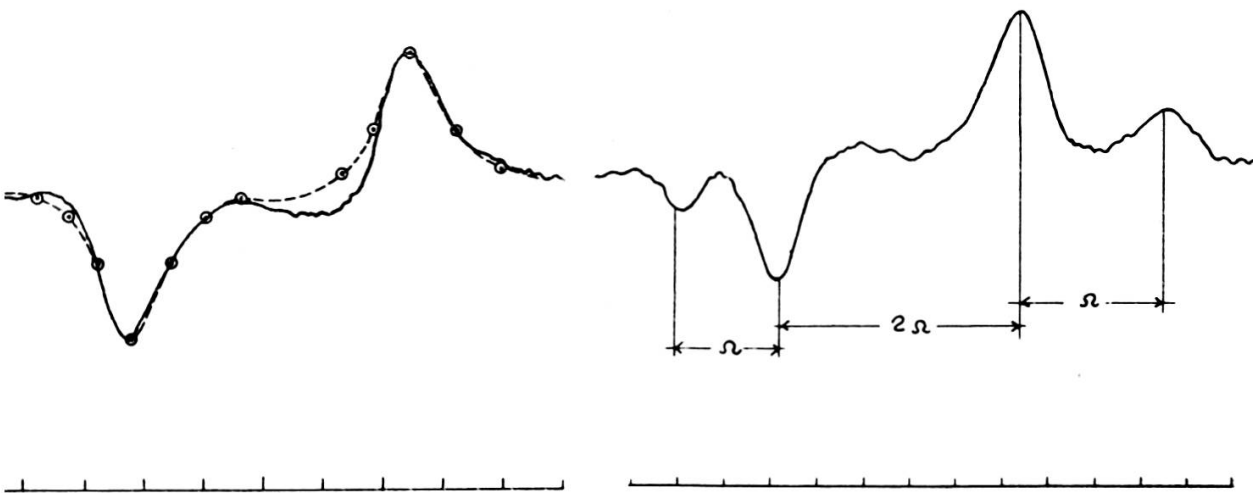


Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 9. Composantes « absorption » de $\nu(t)$ (raies d'ordre ± 1).

$$N/400 \quad \omega = 2\pi \times 8.400 \quad \Omega = 2\pi \cdot 39 \quad \frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 1 \quad \varphi = 0 \quad \psi = 0$$

— Courbe expérimentale, - - - courbe théorique.

Fig. 10. Composantes « absorption » de $\nu(t)$ (raies d'ordre $\pm 1, \pm 2$).

$$N/400 \quad \omega = 2\pi \times 8.400 \quad \Omega = 2\pi \cdot 39 \quad \frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 1,5 \quad \varphi = 0 \quad \psi = 0$$

partir de deux points expérimentaux. L'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant à la précision de nos expériences.

Pour donner une idée de l'ordre de grandeur des coefficients α_k et β_k , résumons dans le tableau I leurs valeurs fonctions de l'indice de modulation $\gamma H_m/\Omega = 0,5, 1, 1,5$ et pour $k = 0, \pm 1, \pm 2$.

TABLEAU I.

k	$\alpha_k (0,5)$	$\beta_k (0,5)$	$\alpha_k (1)$	$\beta_k (1)$	$\alpha_k (1,5)$	$\beta_k (1,5)$
0	0	0,455	0	0,674	0	0,571
± 1	$\pm 0,235$	$- 0,220$	$\pm 0,387$	$- 0,286$	$\pm 0,415$	$- 0,156$
± 2	$\pm 0,008$	$- 0,009$	$\pm 0,053$	$- 0,048$	$\pm 0,144$	$- 0,115$

On voit, d'après le tableau I, que les raies d'ordre 2 sont négligeables dans le cas $\gamma H_m/\Omega \leq 1$ qu'elles ne commencent à apparaître qu'à partir de $\gamma H_m/\Omega = 1,5$. On pourrait assez facilement déterminer les indices de modulation correspondant aux maxima ou aux zéros des coefficients α_k et β_k . Signalons, par exemple, que le premier maximum de β_0 vaut environ 0,678 pour $\gamma H_m/\Omega = 1,1$.

2. Cas $\Omega T_2 \simeq 1$.

Dans ce cas, les raies latérales ne sont plus nettement séparées les unes des autres: elles « s'enchevêtrent ». Considérons les équations du système VIII et plaçons-nous dans les conditions ($\gamma H_m/\Omega \leq 1$) où $\alpha_n \ll \alpha_1$ et $\beta_n \ll \beta_1$ pour $n \geq 2$. Soient:

$$A = -\alpha_1 M_0 \frac{x_{-1}}{1+x_{-1}^2} + \alpha_1 M_0 \frac{x_{+1}}{1+x_{+1}^2}$$

$$C = \alpha_1 M_0 \frac{1}{1+x_{-1}^2} - \alpha_1 M_0 \frac{1}{1+x_{+1}^2}.$$

En prenant pour origine de l'axe ox le point correspondant à la résonance $\omega_0 = \gamma H_0$, ces deux expressions peuvent s'écrire:

$$\text{IX} \left\{ \begin{array}{l} A = \alpha_1 M_0 \left[-\frac{x + \Omega T_2}{1 + (x + \Omega T_2)^2} + \frac{x - \Omega T_2}{1 + (x - \Omega T_2)^2} \right] \\ C = \alpha_1 M_0 \left[\frac{1}{1 + (x + \Omega T_2)^2} - \frac{1}{1 + (x - \Omega T_2)^2} \right] \end{array} \right.$$

Le système IX, pour $\Omega T_2 = 1$, et après réduction au même dénominateur, devient :

$$\text{X} \left\{ \begin{array}{l} A = \alpha_1 M_0 \frac{2(x^2 - 2)}{x^4 + 4} \\ C = -\alpha_1 M_0 \frac{4x}{x^4 + 4} \end{array} \right.$$

Les coefficients B et D présentent moins d'intérêt, car les formes mathématiques des fonctions B(x) et D(x) (septième degré) deviennent compliquées et difficilement interprétables. Nous avons, dans le cas particulier où $\gamma H_m / \Omega \leq 1$ et $\Omega T_2 = 1$, à un facteur constant près :

$$B(x) = \frac{2 - 3x^2}{(1 + x^2)(x^4 + 4)} \quad \text{et} \quad C(x) = \frac{x(4 - x^2)}{(1 + x^2)(x^4 + 4)}.$$

La figure 11 montre l'enregistrement d'une courbe semblable à celle de C(x). Dans ce cas ΩT_2 est de l'ordre de 3; la formule donnée ci-dessus ne peut donc pas être rigoureusement valable, mais elle donne une idée assez juste de ce que l'on peut obtenir.

Sur les figures 12 et 13, nous avons tracé dans un système d'axes rectangulaires les fonctions

$$v = \frac{1}{1 + x^2}, \quad v' = \frac{-2x}{(1 + x^2)^2} \quad \text{et} \quad C_{\Omega T_2=1} = \frac{-4x}{x^4 + 4}$$

d'une part, les fonctions

$$u = \frac{x}{1 + x^2}, \quad u' = \frac{1 - x^2}{(1 + x^2)^2} \quad \text{et} \quad -A = -\frac{2(x^2 - 2)}{x^4 + 4}$$

d'autre part, pour faire apparaître, dans le cas $\Omega T_2 = 1$, la différence très nette entre les courbes expérimentales attendues :

[A(x) pour $\varphi = \pi/2$ $\psi = 0$ ou C(x) pour $\varphi = 0$ $\psi = 0$],

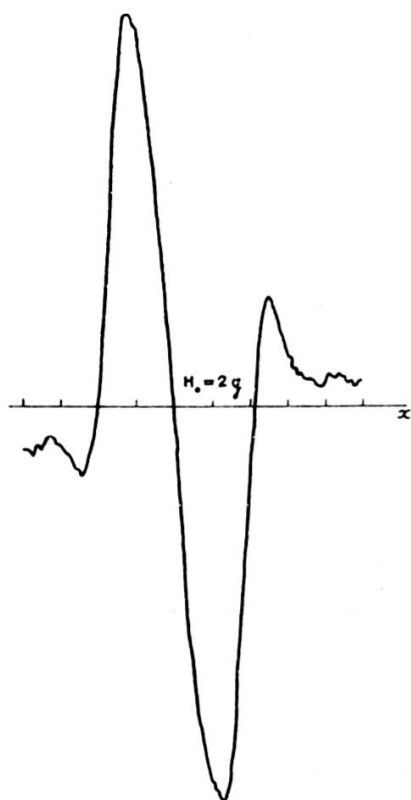


Fig. 11.

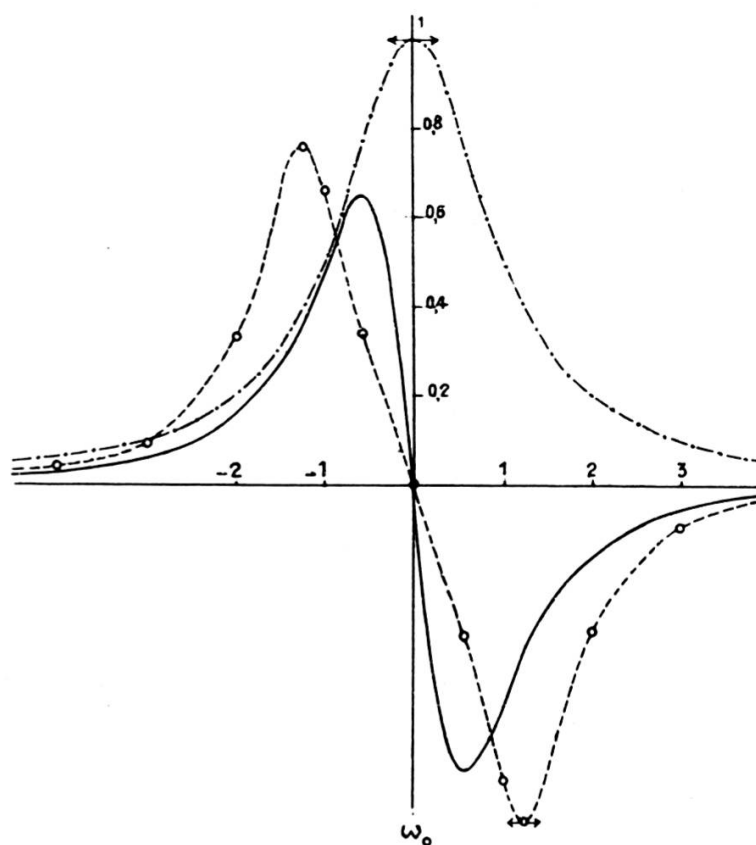


Fig. 12.

Fig. 11. Résultante des composantes « dispersion » de $v(t)$.

$$\text{Forme de courbe analogue à } C(x) = \frac{x(4-x^2)}{(1+x^2)(x^4+4)}$$

$$\omega = 2\pi \times 8.400 \quad \Omega = 2\pi \cdot 20 \quad \varphi = 0 \quad \psi = \frac{\pi}{2} \frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 0,6 \quad \Omega T_2 \simeq 3$$

Fig. 12. — — — fonction $v = \frac{1}{1+x^2}$, — — — fonction $v' = \frac{-2x}{(1+x^2)^2}$,
 - - ○ - - fonction $z = \frac{-4x}{x^4+4}$ (cas $\Omega T_2 = 1 \frac{\gamma H_m}{\Omega} < 1$).

et les dérivées des fonctions théoriques $u(x)$ ou $v(x)$ respectivement. Sur la figure 14 est indiquée la méthode graphique pour obtenir la courbe expérimentale $A(x)$ dans les deux cas: $\Omega T_2 = 1$, $\Omega T_2 = 1/2$.

Avec des solutions de nitrate ferrique, la condition $\Omega T_2 = 1$ se trouve réalisée si on choisit une solution de titre N/200 et une pulsation de balayage $\Omega = 2\pi \times 23$ c/s environ. Et c'est dans ces conditions que les enregistrements représentés sur les figures 15 et 16 ont été effectués: les courbes théoriques correspondantes ont été établies à partir de deux points expérimen-

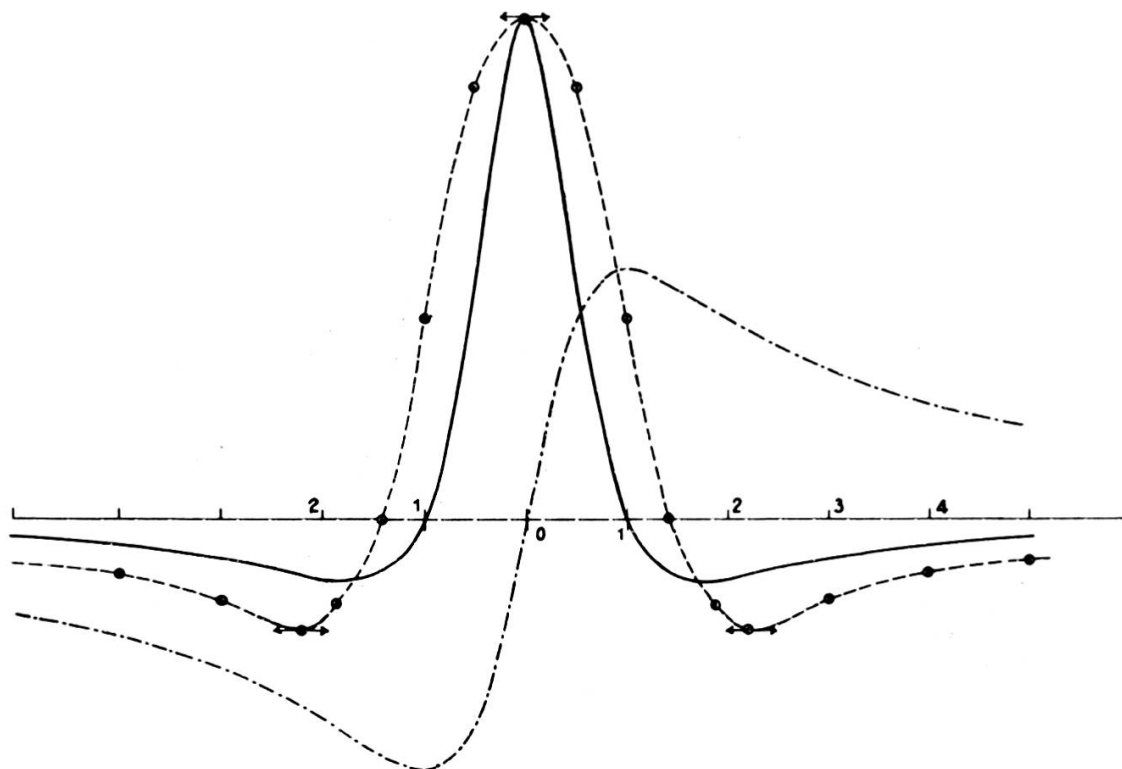


Fig. 13.

Fig. 13. --- fonction $u = \frac{x}{1+x^2}$, — fonction $u' = \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2}$,
 --○-- fonction $z = \frac{2(2-x^2)}{x^4+4}$ (cas $\Omega T_2 = 1 - \frac{\gamma H_m}{\Omega} < 1$).

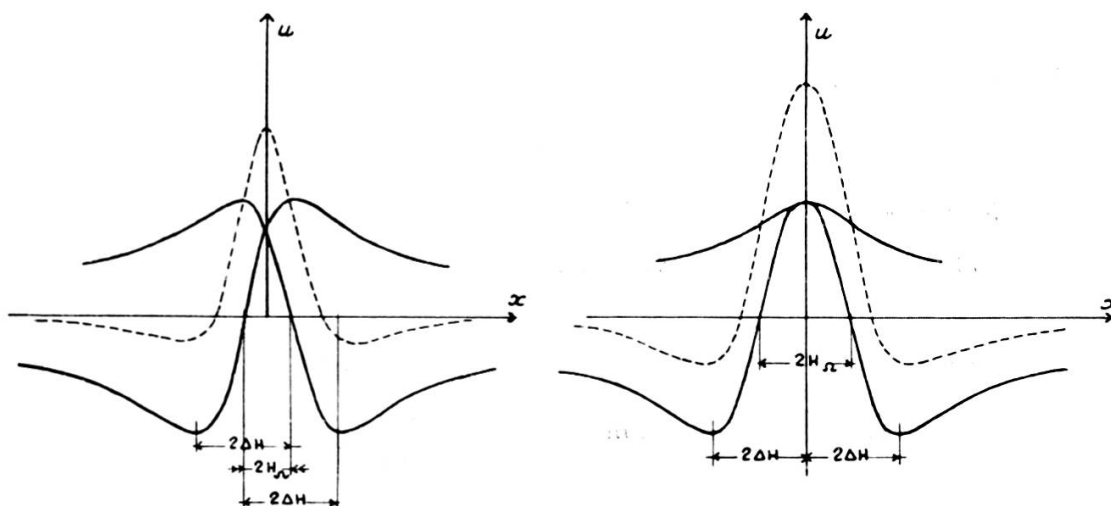


Fig. 14.

Fig. 14. Méthode graphique : composition algébrique des deux fonctions $f(x + \Omega T_2)$ et $-f(x - \Omega T_2)$ avec $f(x) = \frac{x}{1+x^2}$ dans deux cas ;
 à gauche $\Omega T_2 = 1/2$, à droite $\Omega T_2 = 1$.

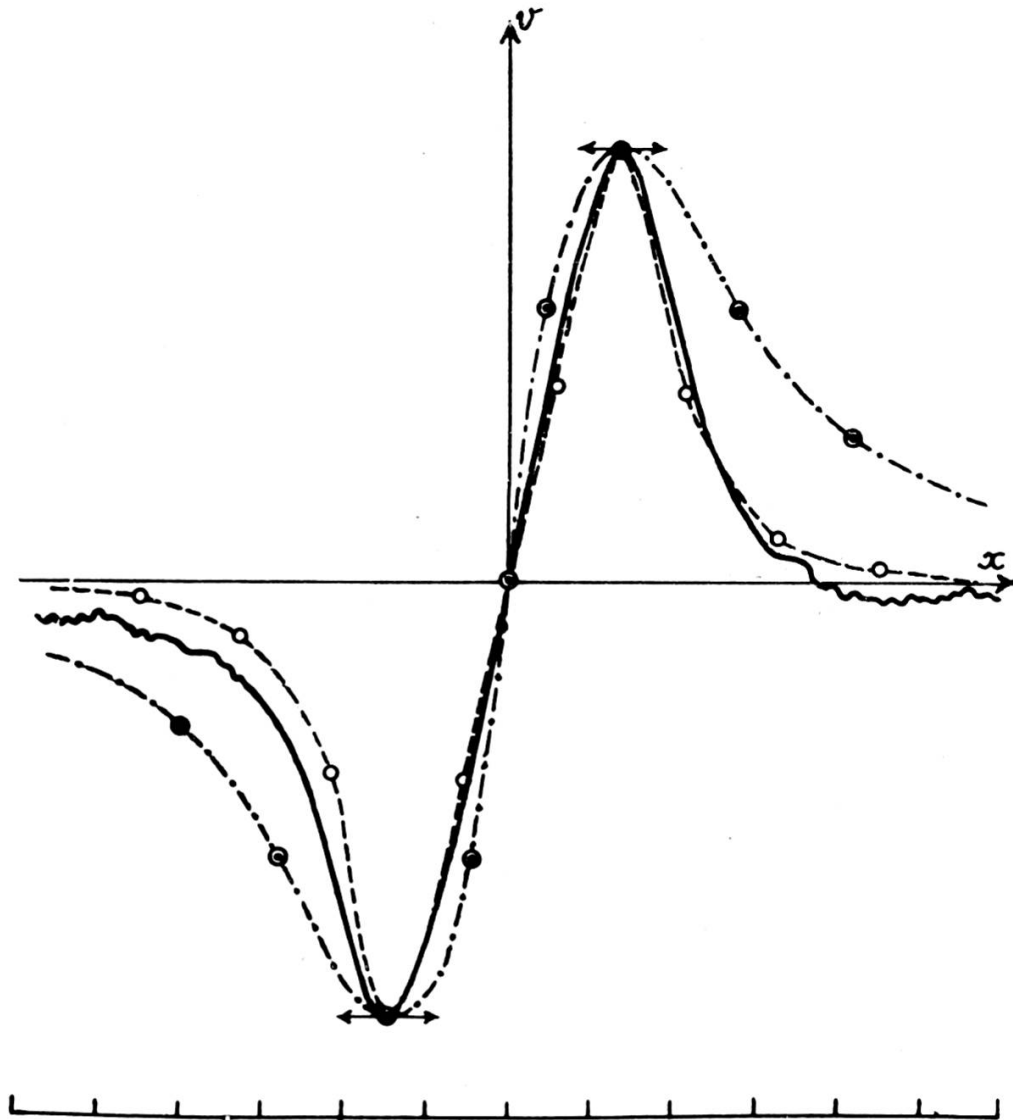


Fig. 15.

Fig. 15. Résultante des composantes « absorption » de la fonction $v(t)$

$N/200$ $\omega = 2\pi \times 8.400$ $\Omega = 2\pi \cdot 20$ $\varphi = 0$ $\psi = 0$ $\frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 0,5$

$$\Omega T_1 = 1$$

— enregistrement, --o-- courbe théorique — $z = \frac{4x}{x^4 + 4}$

— · — · dérivée de l'absorption — $v' = \frac{2x}{(1+x^2)^2}$

taux donnés (un des zéros et le maximum dans le cas $A_{\Omega T_2=1}(x)$; les deux maxima dans le cas $C_{\Omega T_2=1}(x)$).

Enfin, avec le même échantillon ($N/200$), on a enregistré (fig. 17), un signal $C(x)$ en utilisant une pulsation de balayage

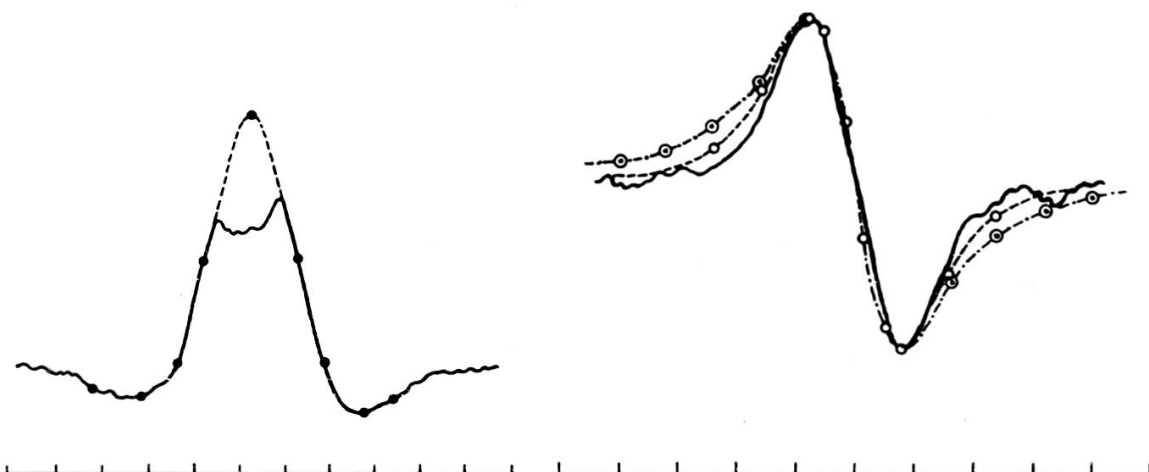


Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 16. Résultante des composantes « dispersion » de $u(t)$.

$$N/200 \quad \omega = 2\pi \times 8.400 \quad \Omega = 2\pi \cdot 20 \quad \varphi = \frac{\pi}{2} \quad \psi = 0 \quad \frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 0,5$$

$$\Omega T_2 = 1$$

— enregistrement, --o-- courbe théorique $z = \frac{2(2-x^2)}{x^4+4}$

Fig. 17. $N/200 \quad \omega = 2\pi \times 8.400 \quad \Omega = 2\pi \cdot 11,5 \quad \varphi = 0 \quad \psi = 0 \quad \frac{\gamma H_m}{\Omega} \simeq 0,8 \quad \Omega T_2 = 1/2$

— enregistrement, -o- courbe théorique $y = -\frac{2x}{(x^2+5/4)^2-x^2}$

-.-.- dérivée $\nu' = -\frac{2x}{(1+x^2)^2}$

$\Omega = 2\pi \times 11,5$ c/s ($\Omega T_2 = 1/2$): dans ce cas encore, la courbe expérimentale théorique ne coïncide pas avec la dérivée d'une courbe ν « absorption ».

3. Cas $\Omega T_2 \ll 1$.

On peut, par continuité, considérer ce cas comme une « extension » du précédent. Si l'indice de modulation $\gamma H_m/\Omega$ est inférieur ou égal à l'unité, d'après le tableau I, on peut encore se servir du système IX pour avoir l'interprétation mathématique des fonctions $A(x)$ et $C(x)$. Pour simplifier l'écriture, posons:

$$y = f(x + \Omega T_2) - f(x - \Omega T_2)$$

avec

$$y = A \text{ ou } C$$

$$f(x) = -\alpha_1 M_0 \frac{x}{1+x^2} \quad \text{ou} \quad \alpha_1 M_0 \frac{1}{1+x^2}.$$

Ces fonctions $f(x + \Omega T_2)$ et $f(x - \Omega T_2)$ étant continues, définies dans un domaine fini peuvent être développées en séries de Taylor, soient:

$$f(x + \Omega T_2) = f(x) + \frac{\Omega T_2}{1!} f'(x) + \left(\frac{\Omega T_2}{2!}\right)^2 f''(x) + \dots$$

$$f(x - \Omega T_2) = f(x) - \frac{\Omega T_2}{1!} f'(x) + \left(\frac{\Omega T_2}{2!}\right)^2 f''(x) - \dots$$

D'où, par différence:

$$y \simeq 2\Omega T_2 f'(x).$$

Quand $\Omega T_2 \ll 1$, y peut être assimilé, au facteur $2\Omega T_2$ près, à la dérivée de la fonction $f(x)$.

De la même façon, on peut montrer que les coefficients $B(x)$ et $D(x)$ tendent vers 0, car ils peuvent se mettre sous la forme:

$$z = -g(x + \Omega T_2) + 2g(x) - g(x - \Omega T_2)$$

$$z \simeq -(\Omega T_2)^2 g''(x).$$

D'après les expressions qui donnent y et z , il faut que ΩT_2 ne soit ni trop grand ni trop petit: s'il est trop grand (de l'ordre de 1), les équivalences ne sont plus valables; s'il est trop petit, le rapport signal sur bruit devient très faible. Il faut donc, expérimentalement, opter pour un compromis; c'est ce que nous avons fait en observant la résonance de N/100 et N/53 (fig. 4, 5 et 6). L'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant à la précision de nos expériences.

En résumé, toutes les expériences de résonance nucléaire (dans un champ magnétique très faible 2 g ou 0,7 g) sur les protons en solutions de nitrate ferrique $(\text{NO}_3)_3 \text{Fe}$ de titre allant de N/50 à N/1000 confirment l'existence des « raies latérales » dues au champ de modulation $Hm \cos \Omega t$.

APPLICATIONS.

1. *Mesure des temps de relaxation transversale T_2^0 .*

Ces « raies latérales », dans un grand nombre d'expériences vont servir à la détermination des temps de relaxation T .

Il faut tout d'abord signaler que dans les formules précédentes le temps T_2 , qui intervient, est celui qui correspond à la « largeur de raie » expérimentale. On sait que cette « largeur de raie » expérimentale est liée simplement au temps T_2^0 propre à l'échantillon et à l'inhomogénéité du champ magnétique H_0 , laquelle joue le rôle d'un temps fictif de relaxation transversale T_2^1 ¹:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{T_2^1} \quad (\text{XI})$$

à condition, bien entendu, que la largeur de raie de l'échantillon considéré soit grande devant l'inhomogénéité du champ H_0 . D'après la définition de Bloch² pour les largeurs de raies (demi-largeur de la courbe de Lorentz à mi-hauteur), on sait que la demi-distance des deux maxima d'une courbe de dispersion $u = \frac{T_2 \delta \omega}{1 + (T_2 \delta \omega)^2}$ correspond à la largeur de raie $1/\gamma T_2$ de l'échantillon.

En se plaçant dans le cas $\Omega T_2 \gg 1$, et en s'arrangeant pour détecter les composantes « dispersion » de la fonction $\nu(t)$ dont les formes géométriques sont bien déterminées, on peut mesurer l'écart entre les maxima de chacune des raies; l'écart entre les raies latérales (Ω) donne un étalonnage précis du champ magnétique. La figure 8 représente trois composantes « dispersion » (ordre 0, ± 1) de la fonction $\nu(t)$ (échantillon: N/1000 $H_0 = 0,7$ g $\Omega = 20$ c/s).

Dans le cas où $\Omega T_2 \ll 1$, puisque les courbes ont encore une forme bien déterminée (dérivée d'une courbe de Lorentz dans le cas $\varphi = \psi = 0$) la méthode classique de mesure de T_2 a été employée.

Signalons enfin que l'inhomogénéité du champ magnétique H était uniquement due aux champs H_1 ou H_2 (champs

¹ G. BÉNÉ, *Helv. Phys. Acta*, vol. 24 (1951), p. 367.

² Voir réf. 1 page 237.

ajoutés au champ magnétique terrestre pour avoir au total 2 g ou 0,7 g) fournis par le système de bobines de Helmholtz de 1,20 m de diamètre; soient

$$\Delta H_{\text{inh.}} \text{ (pour } H_1) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$\Delta H_{\text{inh.}} \text{ (pour } H_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Les expériences ont été effectuées à quinze kilomètres de Genève, près de Jussy, en un endroit où le champ magnétique terrestre est particulièrement stable et homogène.

De la relation (XI) on tire donc :

$$\frac{1}{T_2^0} \text{ (échantillon)} = \gamma \Delta H \text{ (mesuré)} - 24^{\text{s}^{-1}} \text{ avec } H_0 = 2 \text{ g}$$

et

$$\frac{1}{T_2^0} \text{ (échantillon)} = \gamma \Delta H \text{ (mesuré)} - 4,8^{\text{s}^{-1}} \text{ avec } H_0 = 0,7 \text{ g}$$

Nous avons résumé dans le tableau II le résultat de nos expériences.

TABLEAU II.

	H_0	$\Omega T_2 \gg 1$		$\Omega T_2 \ll 1$	
		ΔH (mesuré)	T_2^0 (échant.)	ΔH (mesuré)	T_2^0 (échant.)
N/1000	0,7 g	$8,5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$	$5,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$		
N/730	0,7 g	$1,15 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$3,9 \cdot 10^{-2} \text{ s}$		
N/730	2 g	$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$4,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}$		
N/372	2 g	$2,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$2,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}$		
N/200	2 g	$4,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}$		
N/100	2 g			$\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 10,4 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$
N/53	2 g			$\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 17 = 14,7 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}$

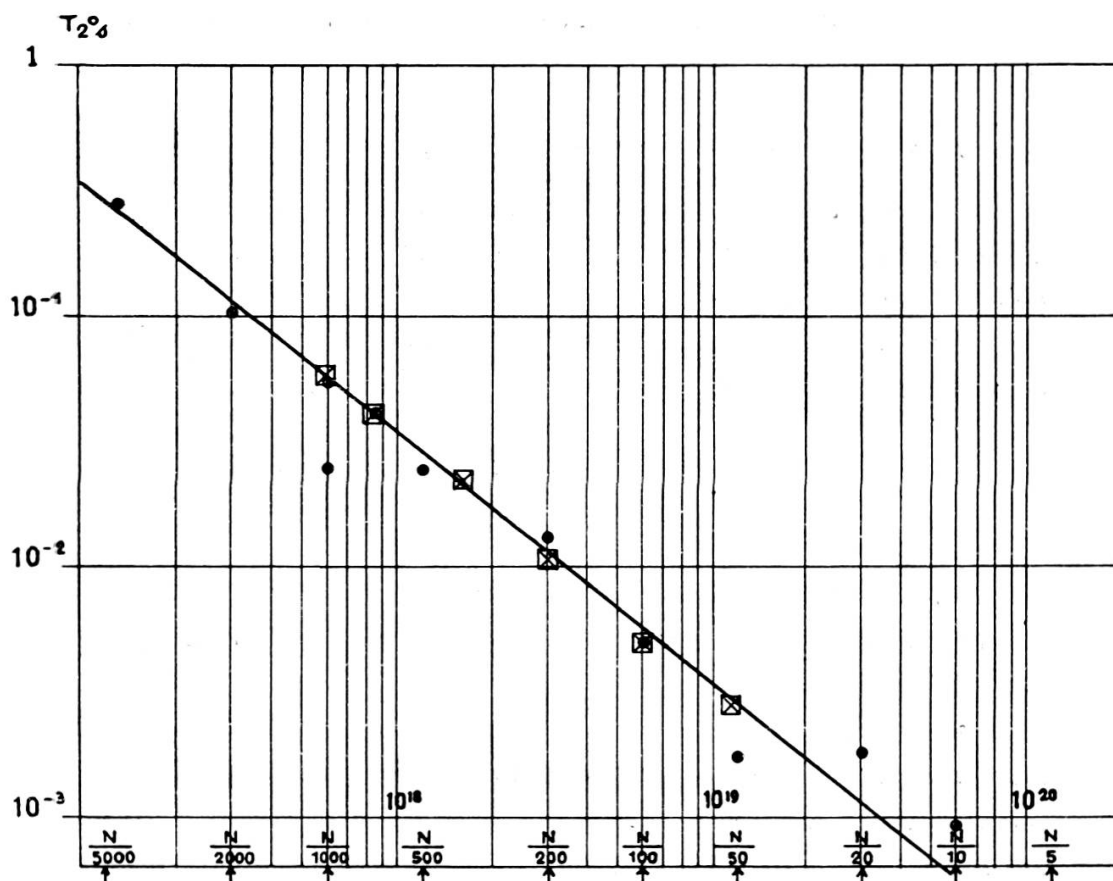


Fig. 18.

Fig. 18. Temps de relaxation T_2^0 propre à l'échantillon, fonction du nombre d'ions Fe^{+++} par centimètre cube de solution (nitrate ferrique $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$).

La droite tracée sur le graphique de la figure 18 est l'extrapolation des résultats obtenus par Bloembergen, Purcell and Pound ¹; les points noirs sont ceux déterminés par Gabillard ², les autres sont ceux résumés dans le tableau II.

La limite du procédé employé ici est surtout due au fait que l'onde porteuse doit avoir une amplitude déterminée: or plus les solutions sont diluées, plus les raies sont fines et l'amplitude de H_1 doit diminuer d'autant pour éviter les effets de saturation; il arrive donc un moment où l'« onde porteuse » elle-même élargit la raie de résonance. Dans le cas de nos expé-

¹ Voir réf. 2 page 243.

² Voir réf. 1 page 243.

riences, à 0,7 g, nous avons observé ce phénomène avec une solution de titre N/2000.

2. *Mesure du champ magnétique terrestre à « La Forêt » (Jussy).*

La résonance magnétique nucléaire dans les champs très faibles offre un moyen de mesurer la valeur absolue du champ magnétique terrestre.

En effet, si les expériences sont effectuées avec deux fréquences différentes, on peut déduire deux relations:

$$\omega_1 = \gamma (H_0 + H_1)$$

$$\omega_2 = \gamma (H_0 + H_2)$$

H_0 étant le champ magnétique terrestre, H_1 et H_2 sont les champs additionnels fournis par le système de bobines de Helmholtz B.

Les deux quartz (8,4 Kc/s et 3 Kc/s) de l'oscillateur E (ω) donnent des fréquences connues avec une grande précision. Les bobines B donnent un champ proportionnel au courant i qui les traverse. Le coefficient K de ces bobines est déterminé par la relation:

$$K = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma (i_1 - i_2)}$$

Enfin on déduira le champ H_0 de l'une des deux relations:

$$H_0 = \frac{\omega_1}{\gamma} - \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma} \cdot \frac{i_1}{i_1 - i_2}$$

ou

$$H_0 = \frac{\omega_2}{\gamma} - \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma} \cdot \frac{i_2}{i_1 - i_2}$$

Pour connaître les courants i_1 et i_2 qui traversent B avec une précision suffisante, le schéma de la figure 19 a été utilisé.

Une batterie d'accumulateurs E sert d'alimentation; B est le système de bobines de Helmholtz (1,20 m de diamètre); A est un ampèremètre Siemens (graduation 1,5 A dans le cas $H_1 = 1,5$ g); R est une résistance telle que $Ri = E'$ (i parcourant R); A' est un millampèremètre qui permet d'apprécier des variations de 0,1 mA pour un courant $i_1 = 1,05$ A et des

variations de 0,01 mA pour $i_2 = 0,175$ A. Enfin X est une résistance variable, entraînée par un moteur, réglés pour un passage lent et continu à travers la « résonance ».

Dans le cas des « raies fines », on peut détecter facilement les composantes « dispersion » de la fonction $\nu(t)$ (fig. 8): le zéro

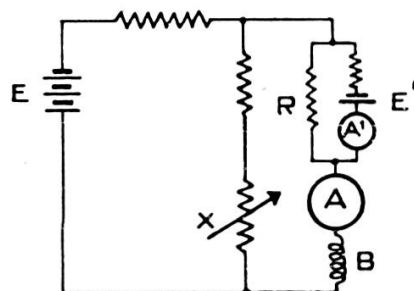


Fig. 19.

de la courbe centrale repère la résonance $\omega_1/\gamma = (H_0 + H_1)$, les zéros des courbes latérales donnent $H_0 + H_1 \pm H_\Omega$.

Les résultats des nombreuses mesures effectuées sur des solutions de nitrate ferrique de titre différent (N/372, N/730, N/1000) sont résumés dans le tableau III.

TABLEAU III.

ω	i
$\omega_1 = 2\pi \times 8.400$	$i_1 = 1,049 \pm 0,0002$ A
$\omega_2 = 2\pi \times 3.000$	$i_2 = 0,1741 \pm 0,00005$ A

D'après J. W. M. Dumond et E. R. Cohen (*Fundamental formulas of Physics*, New-York Prentice Hall, 1955, p. 152) nous avons:

$$\gamma = (2,67527 \pm 0,00008) 10_0$$

et par un calcul logarithmique:

$$\frac{\omega_2}{\gamma} = 0,70458 \qquad \frac{\omega_1}{\gamma} = 1,97283$$

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma} = 1,26825$$

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma} \cdot \frac{i_2}{i_1 - i_2} = 0,25237 \quad \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma} \cdot \frac{i_1}{i_1 - i_2} = 1,52063$$

d'où

$$H_0 = 0,45221 \text{ g}$$

$$H_0 = 0,45220 \text{ g}$$

Calcul d'erreur.

La précision relative des quartz est de l'ordre de 10^{-5} ,

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = 10^{-5}$$

d'autre part :

$$\frac{\Delta \gamma}{\gamma} = 3 \cdot 10^{-5}$$

enfin

$$di_1 = 0,2 \text{ mA} , \quad di_2 = 0,05 \text{ mA} .$$

l'erreur commise sur le champ ω_2/γ est :

$$\frac{\Delta (\omega_2/\gamma)}{\omega_2/\gamma} = \frac{\Delta \omega_2}{\omega_2} + \frac{\Delta \gamma}{\gamma} = 4 \cdot 10^{-5}$$

c'est-à-dire

$$\omega_2/\gamma = 0,70458 \pm 0,00003 \text{ g} .$$

L'erreur commise sur l'évaluation de

$$H_2 = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma} \cdot \frac{i_2}{i_1 - i_2}$$

peut se calculer de la façon suivante :

$$\frac{\Delta H_2}{H_2} = \frac{\Delta \omega}{\omega} + \frac{\Delta \gamma}{\gamma} + \frac{\Delta (1/x - 1)}{1/x - 1}$$

en posant

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 \quad \text{et} \quad x = i_1/i_2$$

c'est-à-dire

$$\frac{\Delta (1/x - 1)}{1/x - 1} = (0,1 + 0,3 + 2) 10^{-4} < 2,5 \cdot 10^{-4}$$

finalemeut de la formule $H_0 = \omega_2/\gamma - H_2$ on tire :

$$\Delta H_0 \leq \Delta (\omega_2/\gamma) + \Delta H_2$$

c'est-à-dire :

$$\Delta H_0 \leq (3 + 6,3) 10^{-5} < 10^{-4} \text{ gauss .}$$

La valeur du champ magnétique terrestre à Jussy est donc

$$H_0 = 0,4522 \pm 0,0001 \text{ g}$$

Une autre cause d'erreur provient du fait que l'axe des bobines d'Helmholtz n'est pas tout à fait aligné sur le champ magnétique terrestre H_0 . Admettons que, après réglage, l'angle de H_1 ou H_2 avec H_0 soit inférieur ou égal au degré. Dans les deux cas il faudra considérer, non plus $H_0 + H_1$ et $H_0 + H_2$, mais

$$\sqrt{H_0^2 + H_1^2 + 2 H_0 H_1 \cos \theta} \quad \text{et} \quad \sqrt{H_0^2 + H_2^2 + 2 H_0 H_2 \cos \theta} .$$

avec $\theta = 1^\circ$.

Evaluons l'erreur commise, dans ce cas, sur $H_1 - H_2$

$$\frac{\Delta (H_1 - H_2)}{H_1 - H_2} = \left(\frac{H_0 H_2}{(H_0 + H_2)^2} - \frac{H_0 H_1}{(H_0 + H_1)^2} \right) \frac{\theta^2}{2} \simeq 1,5 \cdot 10^{-5} .$$

Cette erreur, petite devant $\frac{\Delta (1/x - 1)}{1/x - 1}$, peut être considérée comme négligeable.

Je tiens à remercier M. le professeur R. C. Extermann pour l'intérêt soutenu qu'il a manifesté à l'égard de mes recherches ainsi que M. le professeur G. Béné qui a dirigé ce travail.

Ma vive gratitude va à mon collègue de travail et ami A. Csaki.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'aide financière de la C.S.A. et du C.E.A. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

*Institut de Physique.
Université de Genève.*

