

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 9 (1956)  
**Heft:** 5: Colloque Ampère

**Artikel:** Regards sur le développement de la résonance nucléaire en France et sur les progrès des méthodes expérimentales aux USA  
**Autor:** Grivet, P.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739042>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 05.01.2025

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

**Regards sur le développement de la résonance nucléaire  
en France  
et sur les progrès récents des méthodes expérimentales  
aux U.S.A.**

par le Professeur P. GRIVET

Laboratoire d'électronique et de radioélectricité, Université de Paris.

---

PREMIÈRE PARTIE

**Historique de la contribution française  
à l'étude de la résonance nucléaire paramagnétique et quadrupolaire.**

1. Une recherche universitaire en 1946.
2. Le spectrographe en té ponté.
3. Les théoriciens et la résonance quadripolaire.
4. Le phénomène de Gooden et Gabillard.
5. Evolution actuelle des recherches françaises en résonance nucléaire.

DEUXIÈME PARTIE

**Revue des progrès récents dans les méthodes expérimentales  
en résonance nucléaire.**

1. Méthode Hahn et ses perfectionnements par Purcell et Carr.
  - 1.1. Excitation par impulsion.
  - 1.2. Trièdre mobile.
  - 1.3. Description de l'inhomogénéité.
  - 1.4. Les échos.
  - 1.5. Rôle du temps  $T_2$ . Sa mesure.
  - 1.6. Manifestation de la structure fine.
2. La méthode de Bloch (échantillon tournant).
3. La structure hyperfine.

Bibliographie.

PREMIÈRE PARTIE <sup>1</sup>**Historique de la contribution française  
à l'étude de la résonance nucléaire paramagnétique et quadrupolaire.**

## 1. UNE RECHERCHE UNIVERSITAIRE EN 1946.

Les recherches sur la résonance magnétique nucléaire ont été commencées à l'Ecole normale supérieure à la fin de 1946 par M. Soutif, à l'instigation de l'auteur qui venait de lire avec enthousiasme les deux premiers articles de F. Bloch [1] et W. W. Hansen [2]. Cette description de la découverte atteint certainement une qualité rare, tant par son originalité scientifique que par sa valeur littéraire, qui fait partager au lecteur, de manière impressionnante, l'action dramatique vécue par cette équipe de chercheurs. C'est là une raison importante du choix de notre direction de recherche, mais ce n'est pas la seule et pour comprendre nos motifs, il faut aussi considérer les conditions particulières imposées à la recherche universitaire en France et l'état de ce grand laboratoire en 1946.

Une chance peu commune avait voulu que le bâtiment et les installations de base (sources, lignes, batteries, etc.) toutes neuves en 1939, traversent la guerre sans autre détérioration que l'usure par inaction. Mais en revanche, la vie scientifique y avait été pratiquement arrêtée, la tradition technique interrompue et l'éducation des jeunes chercheurs restait essentiellement livresque, et leur apprentissage expérimental était très réduit tant par le manque de matériel que par la disparition d'un milieu scientifique convenable fait de la réunion de camarades plus expérimentés, parvenus à des niveaux variés de science, auprès desquels les débutants auraient pu s'instruire par conversation et discussion directe <sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> C'est à la demande des organisateurs du Colloque que l'auteur a tenté de dresser un tableau du développement des études sur la résonance magnétique nucléaire en France.

<sup>2</sup> Des groupes de recherches anciens, il ne subsistait qu'une section d'optique dirigée par M. A. Kastler et consacrée alors à l'étude de l'effet Raman; M. Y. Rocard, directeur du Laboratoire, avait créé depuis peu un groupe de recherches sur le rayonnement hertzien du soleil; c'est dans ces conditions que M. Y. Rocard accepta ma proposition d'animer un troisième groupe consacré à la résonance nucléaire et me fournit les moyens de mener à bien cette entreprise, ce dont je suis heureux de le remercier ici.

Il fallait donc utiliser au mieux les moyens précaires du laboratoire et la résonance nucléaire nous offrait un domaine tentant parce qu'il serait possible de faire un bon usage de deux électro-aimants de Weiss, avec pôle de 20 cm de diamètre, héritage du professeur Eugène Bloch, qui étudiait autrefois l'effet Zeeman, et de la grosse batterie du laboratoire.

L'article de F. Bloch nous plaisait aussi parce qu'il est très riche en suggestions précises d'expériences à faire, dont l'intérêt et la difficulté sont nettement circonscrits. Nous y voyions un espoir de satisfaire à une condition universitaire toujours en honneur: le travail général de l'équipe doit pouvoir être assez nettement découpé en morceaux où le mérite des résultats éventuels puisse être attribué assez clairement à un individu; il faut qu'une recherche d'équipe puisse être honnêtement fragmentée en thèses, attribuables sans trop de difficultés aux équipiers qui y consacrent en moyenne trois années de travail <sup>1</sup>.

La variété des perspectives ouvertes par l'article de F. Bloch était une assurance précieuse sur ce point.

Il nous fallut près d'un an pour obtenir le «signal», et le pont à induction de Bloch déçut tous nos efforts probablement parce que nous l'essayions avec un petit électro-aimant qui donnait un champ trop peu homogène; nous donnions trop d'attention au délicat ensemble radioélectrique, pas assez à l'aimant: le succès nous fut apporté par un montage plus simple (dû à un élève de Purcell, Roberts [3]), le détecteur à superréaction dont l'un d'entre nous avait acquis une longue expérience dans ses applications militaires et que nous eûmes le courage de plonger dans le gros électro-aimant bien réglé. L'avantage de ce montage est évidemment la simplicité de son maniement: trois fonctions sont assurées par une seule lampe et son circuit oscillant; elle remplace à la fois la source, le pont et le détecteur du montage de Bloch (ou de celui de Purcell, Pound et Bloembergen [4]), et l'attention des opérateurs débutants se trouve ainsi grandement soulagée et peut se concentrer sur l'électro-aimant dont on requiert assez de qualités:

---

<sup>1</sup> C'est là une condition sévère, dans l'interprétation communément admise aujourd'hui en France; elle gêne beaucoup l'institution du travail d'équipe dans les universités, car de nombreux sujets (que l'on pense, par exemple, à la mise au point d'un instrument du genre synchrotron) se prêtent mal à un découpage naturel et il est à souhaiter pour l'avenir de la Physique expérimentale que l'on s'éloigne de cette conception trop individualiste de la thèse, qui l'apparente au «chef-d'œuvre des compagnons d'autrefois», mais qui trouve difficilement sa place, lorsque le «chercheur» tend à devenir un élément social, aussi répandu et aussi recherché que l'«ingénieur».

champ à la fois élevé, uniforme et constant dans le temps, balayé cependant cinquante fois par seconde pour qu'il constitue un centre d'intérêt inhabituel dans un ensemble d'appareils qui, surtout à cette époque, apparaissait comme fort complexe.

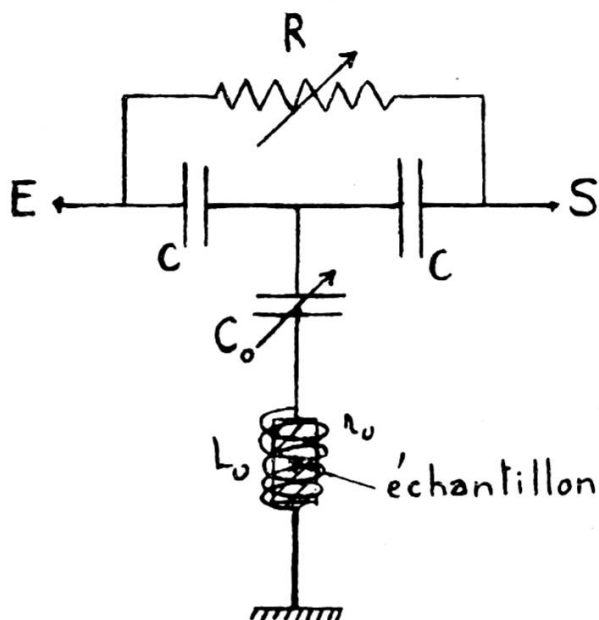


Fig. 1.

## 2. LE SPECTROGRAPHE A TÉ PONTÉ.

Ce premier succès [5] orienta nos efforts dans une voie qui apparaît aujourd'hui comme naturelle et par là intéressante; elle a été suivie aussi dans plusieurs laboratoires américains. Notre premier souci fut d'instituer une méthode d'observation plus précise et plus fidèle: il fallait pouvoir mieux connaître la fréquence des raies et être sûr que leur forme était naturelle: l'usage d'un pont simple s'imposait si l'on voulait obtenir un semblant de « machine à thèse » assez encourageant pour les candidats éventuels. Le pont de Bloch ayant été injustement <sup>1</sup> écarté de nos considérations à cause de l'insuccès de nos premiers essais et le pont de Purcell et coll. nous paraissant d'un réglage très délicat et peu stable, nous étudions un pont en té ponté de structure très simple [6] et par conséquent d'un réglage

<sup>1</sup> Nos amis de Genève, Extermann, Béné et Denis, nous détrompèrent dès 1948 sur ce préjugé, nous montrant de très beaux signaux obtenus dans le champ de leurs bobines d'Helmholtz, avec un pont de Bloch.

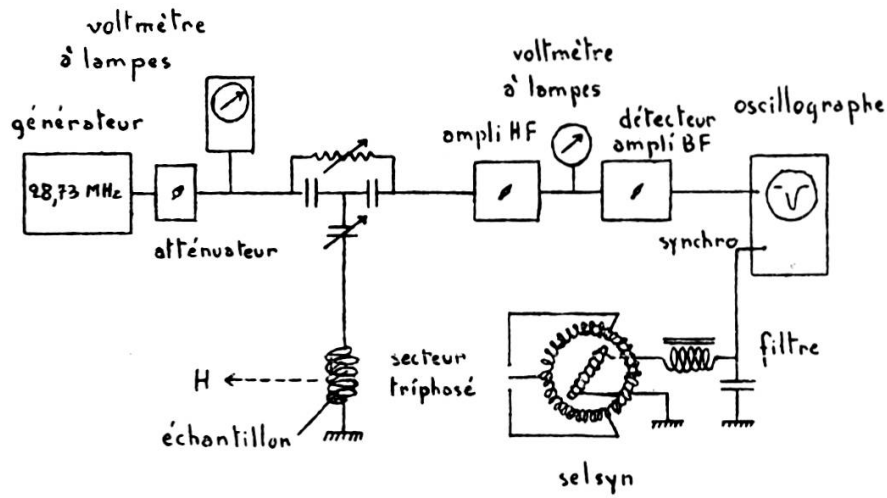


Fig. 2.

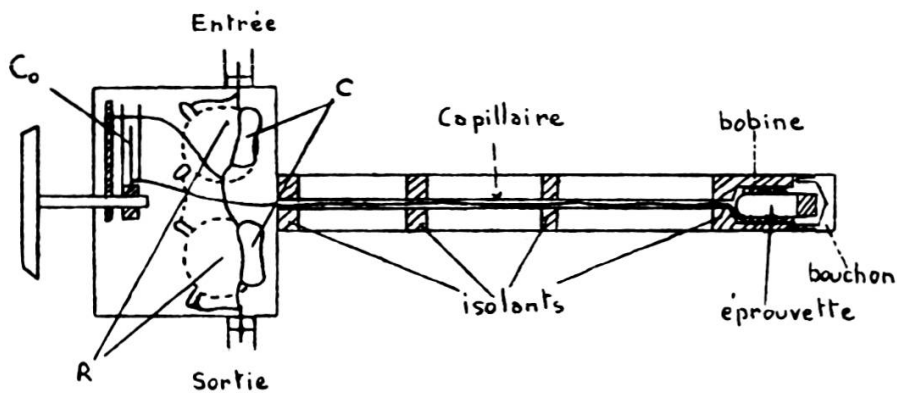


Fig. 3.

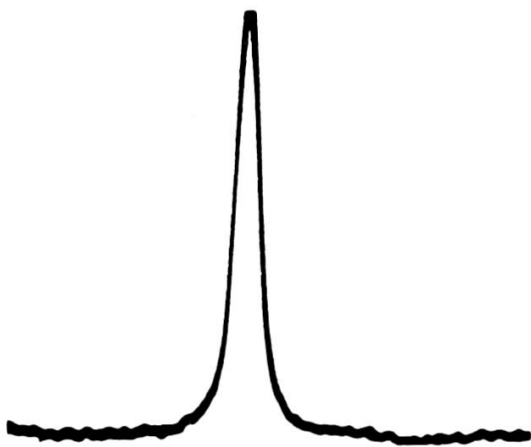


Fig. 4

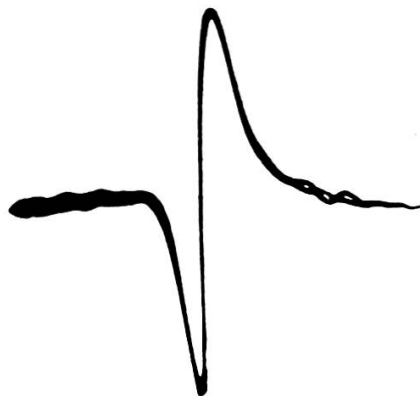


Fig. 5

facile et surtout tout à fait insensible aux perturbations électriques, l'impédance d'entrée et de sortie étant très faible, d'un ordre de grandeur facile à coupler à l'impédance d'un câble coaxial; le problème radioélectrique de l'« adaptation du circuit d'entrée » se trouve par là même ramené à une forme classique. Les figures 1, 2, 3 montrent le schéma du pont et de l'installation, sous sa forme la plus évoluée due à Martin et Gabillard [7]. Les figures 4 et 5, datant de 1949, montrent que l'installation se prêtait bien à la discrimination des deux formes élémentaires de raie naturelle: « absorption » et « dispersion » (aujourd'hui cette séparation est facilitée par l'usage des « détecteurs de phase »). La mise au point de cet équipement stable et pratique nous permet d'accéder à l'étude du phénomène de résonance lui-même. En même temps l'équipe pu franchir une étape importante de son développement et passer à un degré supérieur d'organisation: les phénomènes naturels véritables ont le privilège d'intéresser les théoriciens et les raies obtenues parurent assez vraies pour attirer et retenir l'attention du jeune théoricien Ayant, auquel se joignit par la suite Bassompierre.

### 3. LES THÉORICIENS ET LA RÉSONANCE QUADRIPOLAIRE.

Leur première tâche fut d'instruire les expérimentateurs et de leur rendre accessible les parties difficiles de la théorie, telle celle de Van Vleck et Gorter [8] sur la largeur des raies et leur rétrécissement par effet d'échange. Le résultat de cet effort commun se marque dans quelques études de raies larges de solide et de structure de cristaux, dont la thèse de Soutif [9] et le diplôme de Dreyfus [10] sont des exemples; les appareils sont même assez au point pour que l'on puisse commencer à s'attaquer aux raies fines des liquides en étudiant l'effet d'élargissement et de déplacement de certains catalyseurs paramagnétiques [11]. La difficulté des problèmes de largeur de raie qui mettaient durement à l'épreuve l'ingéniosité des expérimentateurs conduisit aussi Ayant à affermir la sécurité de la théorie de la relaxation en mécanique quantique et l'amènèrent à instituer une nouvelle méthode de calcul, qu'il appliqua heureusement à la solution de nombreux et intéressants problèmes [12] bien avant d'en donner un exposé général [13]: en statistique classique — dans les problèmes de bruit de fond, par exemple — il est bien connu qu'il est plus simple de raisonner et plus efficace d'opérer sur la fonction de corrélation des grandeurs aléatoires que constituent les signaux entachés de bruit, que sur ces signaux eux-mêmes, signaux et fonctions étant associés par une transformation de Fourier. Ayant aboutit

à la même conclusion en mécanique quantique en étudiant le problème de statistique que constitue l'évaluation de la largeur de raie et du temps de relaxation qui lui est associé et sut transposer utilement à la fois les concepts classiques et leur mise en œuvre en créant la théorie de la « fonction de corrélation quantique ».

Par une heureuse coïncidence, l'efficacité de cette méthode put être mise à l'épreuve sur un problème neuf, celui de la résonance quadripolaire [14, 15]. L'attention du groupe sur cette découverte alors récente, fut attirée par le professeur A. Kastler, qui dès l'origine, avait suivi avec intérêt et beaucoup encouragé nos travaux <sup>1</sup>.

Cette résonance quadripolaire semblait présenter alors un grand avantage, de libérer les expérimentateurs des contingences les plus difficiles (et aussi les plus coûteuses) à vaincre puisque disparaissait l'électro-aimant, et avec lui, de fâcheux effets de déformation et d'élargissement instrumental des raies. Elle fournissait au théoricien, avec un mécanisme de relaxation nouveau et puissant, des raies larges dont la forme pourrait être analysée en détail. Ces premiers espoirs ne purent être réalisés qu'au prix d'un dur travail de Buyle-Bodin pour les expériences et d'Ayant pour la théorie. C'est que la disparition du champ magnétique enlève aussi aux installations la souplesse d'un paramètre de réglage très commode: la valeur du champ, et la commodité du balayage en champ. La structure du spectrographe doit être transformée; il doit comporter maintenant un balayage en fréquence par modulation de fréquence, la possibilité de changer facilement de fréquence, puisque la fréquence de résonance est une grandeur naturelle qui varie d'un composé à l'autre pour le même noyau et cependant la sensibilité doit rester très élevée car les raies sont très larges et faibles. Le spectrographe de Buyle-Bodin [16] apporte la solution de ces difficultés et la forme exacte et naturelle d'un grand nombre de raies du chlore et du brome. La théorie fut menée par Ayant sur les principes indiqués, mais garde la complexité des explications de l'état solide, où se reflète ici à la fois l'influence de la structure cristalline et des mouvements moléculaires: cette étude mena en fait à préciser le rôle des mouvements moléculaires dans le cristal, ce qu'Ayant et Buyle-Bodin nomment l'effet des semi-rotations.

---

<sup>1</sup> Ses réflexions suivaient une voie personnelle et très originale qui devait aboutir à la création d'une technique nouvelle, mariant heureusement l'optique classique et l'excitation nucléaire radioélectrique, et à la découverte, avec Brossel, de l'ensemble de phénomènes connus aujourd'hui sous le nom de résonance magnéto-optique.



Ces travaux sont poursuivis aujourd'hui à Grenoble où Soutif, Ayant et Buyle-Bodin ont fondé en 1954 un groupe d'étude de la résonance magnétique très vivace, dont les travaux, prolongement des études que je viens d'évoquer, figurent en bonne place au programme de ce Colloque. La théorie de la relaxation en général, et quadripolaire en particulier continue à être étudiée aussi à Paris par Seiden et Lurçat qui exposeront aussi leurs derniers résultats à ce Colloque.

##### 5. LE PHÉNOMÈNE DE GOODEN ET GABILLARD.

Ainsi l'influence d'une équipe de théoriciens quantiques a infléchi considérablement l'orientation des études d'une partie de notre groupe, celle qui a essaimé aujourd'hui à Grenoble. Mais une autre fraction était restée attachée à la résonance magnétique proprement dite et s'efforça de résoudre le passionnant problème des raies fines: quelle est la largeur naturelle ultime de la raie de l'eau, par exemple, et quelle est sa forme? La théorie de Bloembergen, Pound et Purcell [4] est-elle encore valable à cette limite? La difficulté première à vaincre résidait dans l'électro-aimant: le modèle de Weiss, courant dans les laboratoires lorsqu'il est bien proportionné (pièces polaires larges de diamètre  $\Phi > 20$  cm), construit soigneusement (faces planées optiquement), mécaniquement bien réglé (parallélisme) et au besoin compensé (décroissance d'origine géométrique radiale compensée par des anneaux de Rose si les pôles sont de petit diamètre), fournit le champ désirable (7000 gauss) avec une homogénéité qui laisse des écarts inférieurs au 1/10 de gauss dans le volume de l'ordre de  $1 \text{ cm}^3$ , qui est celui de l'échantillon (fig. 6). Il s'ensuit que, sur l'écran de l'oscillographe, les raies présentent un élargissement artificiel de l'ordre de 0,1 gauss qui voile la largeur de raie sous une fausse « largeur instrumentale » de 0,1 gauss lorsqu'il s'agit de l'eau, par exemple: la largeur « ultime apparente » est alors la même pour tous les liquides mobiles, eau, alcool, benzène. Ce n'est une caractéristique que pour l'électro-aimant. Une tentative [17] pour résoudre ce problème directement par la voie qui mena Bloch et son école au succès, ne fut pas poursuivie pour deux raisons: le procédé de compensation était difficile à contrôler sur notre installation dont le réglage n'était pas suffisamment automatisé: lorsqu'on tentait de diminuer la largeur de la raie en réglant cinq bobines de compensation radiale, on la déplaçait aussi assez pour la faire disparaître du champ d'observation, ce qui amenait à changer très notablement le courant magnétisant principal et modifiait

la topographie des défauts que l'on voulait corriger. La mise au point du dispositif s'annonçait fort difficile et l'équipe fut détournée de cette tâche par le succès remporté dans une voie très différente par R. Gabillard. Ce chercheur avait reçu et adopté, pour sujet de thèse, le soin d'interpréter et d'éclaircir une intrigante communication posthume d'un jeune savant anglais, S. J. Gooden<sup>1</sup>, au titre un peu mystérieux: « Effet sur la résonance nucléaire d'un changement de champ de un millionième » [18].

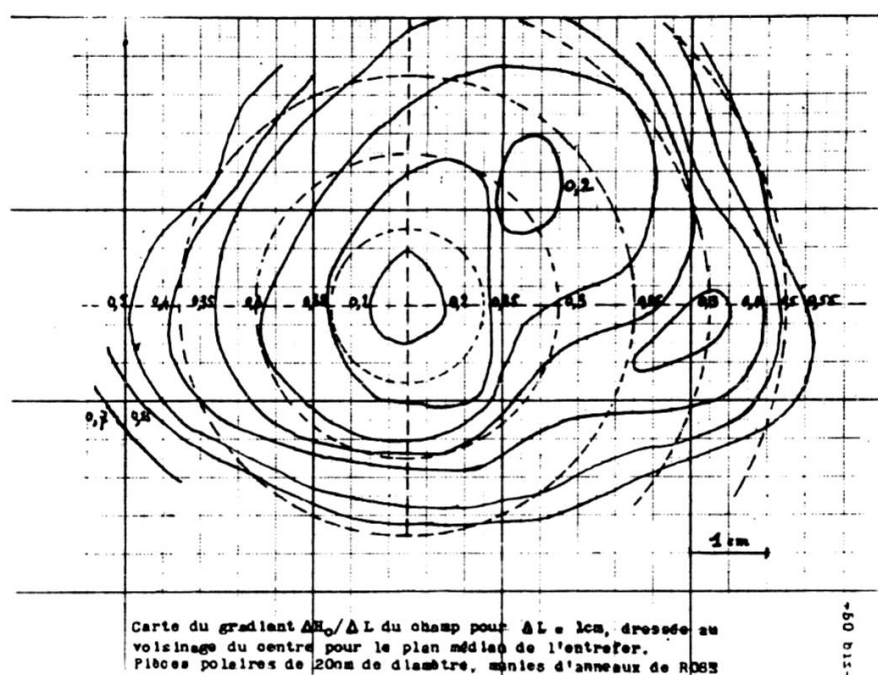


Fig. 6.

Cet effet était un phénomène transitoire lié au passage rapide du champ à travers la zone de résonance et inobservable dans les appareils classiques adaptés au balayage lent dans les conditions « adiabatiques » définies dès l'origine par F. Bloch [1]. Gabillard élucida les conditions d'observation de cet effet, construisit un spectrographe bien adapté à son observation et en donna une explication très complète. Il se révéla alors sur cet exemple que la mise en œuvre des régimes transitoires permettait de tourner la barrière imposée par le manque d'uniformité du champ en balayage lent. Ici on atteint la largeur de raie par l'intermédiaire de la constante de temps

<sup>1</sup> On apprit par la suite que Gooden avait découvert ce phénomène dans une étude qui visait à employer la résonance à la mesure de précision des champs et gradients de champ dans un synchrotron.

$t_2$  qui lui est associée dans le régime transitoire. Cette constante de temps mesure la vitesse de disparition de la composante transversale des moments nucléaires élémentaires sous l'action désordonnée du champ moléculaire  $h(t)$  qui détruit l'harmonie de phase des mouvements élémentaires apportée initialement par l'excitation. L'autre facteur de désordre,  $\delta H$ , écart entre le champ imposé en un point P par l'électro-aimant H, et sa valeur

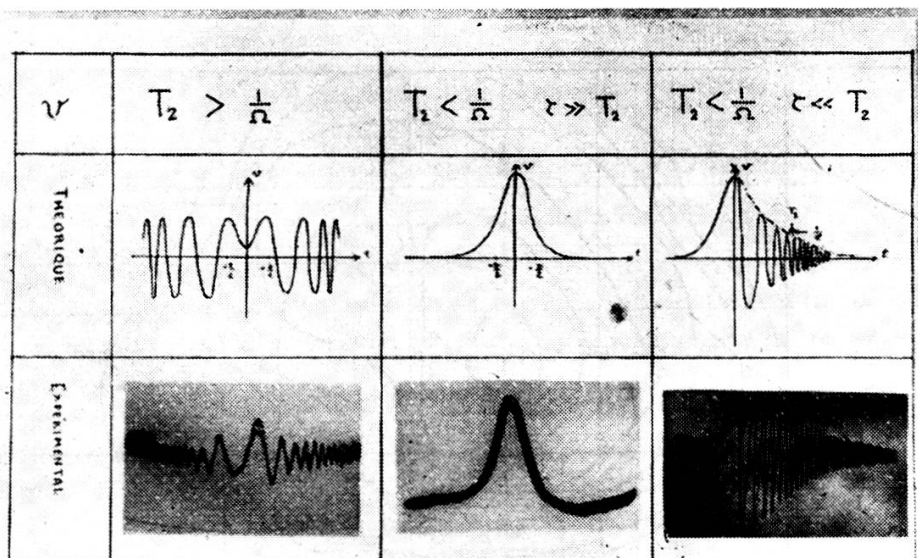


Fig. 7.

moyenne  $H_0$  n'est erratique que dans l'espace mais ne varie pas dans le temps, au contraire de  $h(t)$ : c'est ce degré moindre de désordre qui permet ici de séparer les effets de  $\delta H$  variables dans l'espace, de ceux de  $h(t)$  complètement aléatoires dans le temps et l'espace. La séparation peut être efficace et est d'autant plus marquée que la loi de variation de  $\delta H$  est plus douce et plus régulière, c'est-à-dire si l'électro-aimant est bien réglé et bien construit. Quelques diagrammes vont nous aider à montrer les points importants de cette étude. D'abord la figure 7 nous apprend à distinguer trois aspects fondamentaux du signal dégagés de toute influence parasite<sup>1</sup>; au centre raie classique, régime permanent, balayage lent, à droite le même

<sup>1</sup> Pour obtenir ces photographies, on a diminué artificiellement le temps  $T_2$  naturel de l'eau en lui ajoutant un catalyseur paramagnétique de manière à obtenir un  $T_2$  nettement inférieur au  $1/100^e$  de seconde; les oscillations transitoires sont alors fort rapides et n'ont pu être observées qu'en élargissant la bande passante de fréquence de l'amplificateur.

échantillon avec un balayage plus rapide, la raie est suivie par un battement dont l'origine a été expliquée par Purcell, Bloembergen et Pound, et baptisée par eux « Wigles »; la fréquence naturelle du mouvement du noyau est dans cette phase différente de celle de l'excitation, le mouvement a une inertie suffisante pour conserver sa fréquence naturelle qui alors donne des battements, les wigles, en se composant avec celle de l'excitation; à gauche, balayage très rapide des oscillations apparaissent à gauche qui *précèdent* la raie et constituent le phénomène de Gooden; c'est cette partie du signal, immédiatement avant la raie de résonance, qui se manifeste comme assez insensible à la présence d'une faible et relativement régulière inhomogénéité et permet de mesurer de longs  $T_2$ , c'est-à-dire de faible largeur de raies. La figure 8 montre l'influence de l'inhomogénéité du champ sur le transitoire, dans le cas réel et où il s'agit en première approximation surtout d'un faible gradient, et marque que la déformation du signal présente alors une allure régulière dont il est possible de tenir compte, autrement dit dont il est possible d'éliminer l'influence pour atteindre le vrai  $T_2$ . La théorie de Gabillard mène à deux méthodes, dont on trouvera la théorie dans sa thèse [19] ou dans son article du livre *La résonance paramagnétique nucléaire* [20] et dont la plus puissante donne  $T_2$  par la formule:

$$T_2 = T_0 \log (l_2/l_1)$$

où  $T_0$  est la période du balayage rapide,  $l_2$  et  $l_1$  sont les amplitudes des oscillations juste avant et après la résonance, indiquées sur la figure. La figure 9 montre les résultats obtenus par cette méthode sur l'eau; le domaine d'application de l'autre procédé de Gabillard, moins puissant, est plus réduit; la formule de base est indiquée figure 8. Avec un électro-aimant où le résidu d'inhomogénéité était d'environ 1/10 de gauss, Gabillard est ainsi parvenu à mesurer des largeurs de raies de l'ordre du dixième de milligauss, correspondant à une valeur de  $T_2$  de l'ordre du dixième de seconde.

La méthode de Hahn [21], qui sera décrite dans la suite, sépare encore plus nettement les effets du champ moléculaire et de l'inhomogénéité statique et permet d'aller beaucoup plus loin, jusqu'à quelques secondes, par exemple, dans des champs bien moins homogènes. Elle procède aussi par échantillonnage: l'« écho » de Hahn dont on explique dans la suite la formation, fournit pendant un court instant un prélèvement fidèle de ce que serait au même moment le signal théorique dans un champ parfaitement uniforme. Au contraire, dans la méthode de Gabillard, on enregistre tout le signal réel; on prélève ensuite sur l'ensemble un spécimen optimum, mais cependant

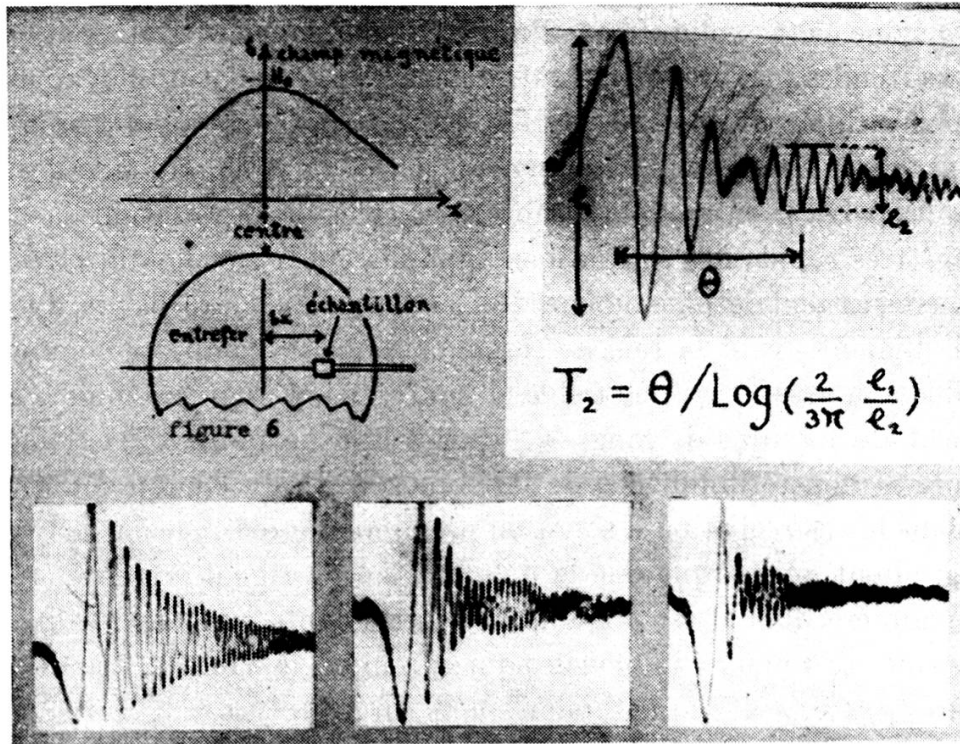


Fig. 8.

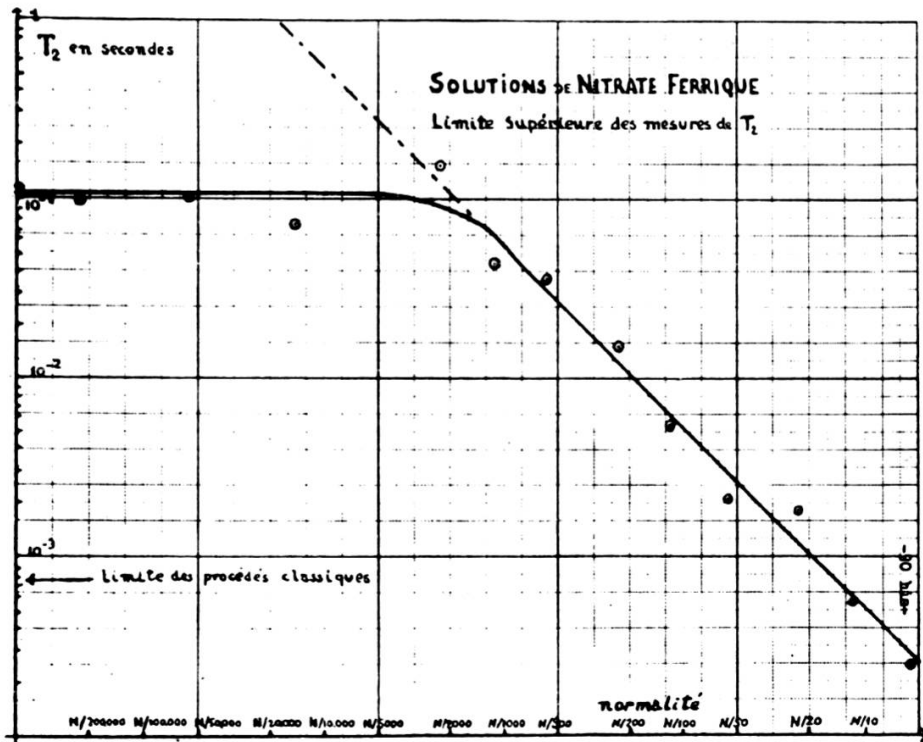


Fig. 9.

déformé, du signal idéal correspondant; on est ensuite obligé de corriger l'imperfection de ce sondage par une formule théorique et l'on peut seulement vérifier que la théorie est valable, en examinant si elle rend bien compte de la forme de l'enregistrement total.

Les deux méthodes ont une limite commune qu'impose l'action de diffusion brownienne qui déplace aléatoirement les noyaux et, par ce mouvement rapide, transforme pour un observateur lié à un noyau donné, l'écart statique  $\delta H$  en variation aléatoire  $\delta h(t)$  dans le temps, qui ne peut plus alors être distinguée du champ moléculaire  $h(t)$ .

Les deux techniques ont un autre caractère commun: si elles s'accommodent de champs inhomogènes dans l'espace, les variations dans le temps doivent être rigoureusement éliminées et aussi, défaut équivalent, les variations de fréquence de la source d'excitation. L'emploi d'un quartz pilote apporte une solution facile à la stabilisation des fréquences. Alors le phénomène de Gooden-Gabillard représente un test extrêmement délicat et d'usage facile de la constance du champ dans le temps; le titre de la première communication de Gooden n'était pas trompeur et il est facile de déceler une fluctuation de  $10^{-5}$ , comme le film enregistré par Gabillard et présenté par lui va vous le montrer<sup>1</sup>; on y observe la disparition de l'oscillation caractéristique lorsqu'on agite un tournevis à 2 ou 3 mètres de l'électroaimant dans son champ de fuite, ce qui correspondait à une variation de 0,3 mA dans le courant d'alimentation de 35 ampères. Avec plus de soin, il est très possible de noter l'altération du signal correspondant à la fluctuation de un millionième.

C'est là un critère de stabilité extrêmement précieux dans l'étude actuelle des champs magnétiques, récemment promus au rang d'outil important de la métrologie: la méthode de Hahn qui ne fait pas appel à la « mémoire de phase » dans l'excitation du phénomène, n'est pas non plus aussi sensible aux fluctuations de  $H_0$  dans le temps et ne permet pas de les déceler avec cette précision.

##### 5. EVOLUTION ACTUELLE DES RECHERCHES FRANÇAISES EN RÉSONANCE NUCLÉAIRE.

Le groupe de chercheurs dont je viens de résumer l'action s'est divisé en 1953 en donnant naissance, à Grenoble, à un centre nouveau où Soutif, Ayant, Buyle-Bodin, Dreyfus, Dautreppe poursuivent l'étude de la relaxa-

<sup>1</sup> Un extrait de ce film est reproduit dans la référence [9], p. 351.

tion magnétique et quadrupolaire, de la structure des raies et explorent des voies nouvelles en mettant à profit la possibilité offerte par le laboratoire du froid du professeur Weil, de pousser les recherches à très basses températures: leurs communications aux Colloques Ampère présent et à ceux d'un passé récent sont la marque de leur vivante activité. Le groupe de Paris s'est déplacé à Fontenay et les difficultés matérielles du déménagement ont réduit son activité expérimentale en 1954 et 1955; l'étude de la théorie a été poursuivie; ainsi Lurçat [22] a bâti les équations macroscopiques décrivant la résonance quadrupolaire et donné une nouvelle analyse du mécanisme de relaxation; Bassompierre [23], dans une thèse importante, a calculé le gradient de champ électrique, qui oriente le noyau d'azote dans l'acide cyanhydrique et est parvenu à en déduire la valeur du moment quadripolaire de N à partir de la fréquence de résonance; Seiden [24] a tenté d'élucider les conditions de la résonance quadripolaire dans les liquides et les gaz. Les communications de ces chercheurs au présent Colloque vous renseigneront mieux que je ne pourrais le faire dans une revue rapide sur l'intérêt de ces recherches actuelles.

Un troisième groupe est né tout récemment, au Centre national d'études nucléaires de Saclay, sous l'impulsion de M. Abragam; ici encore, l'installation de l'activité expérimentale est ralentie par la nécessité de bâtir d'abord le laboratoire qui les abritera. Mais la mise en place de cet ensemble nouveau sera facilitée par le soin apporté à leurs préparations théoriques, dont la qualité se marque dans le cours de « Résonance nucléaire » professé à Saclay par Abragam, et qui a reçu un accueil enthousiaste de tous ceux qui ont eu le privilège de l'écouter ou de lire la version ronéotypée. Les importantes contributions apportées récemment par Abragam [25] et Salomon [26] sont d'un heureux présage pour le succès de leur entreprise.

## DEUXIÈME PARTIE

En France, l'étude des méthodes de mesure en résonance nucléaire a été un peu abandonnée ces deux dernières années, au profit de leur mise en application; par contre, elle s'est beaucoup développée aux Etats-Unis et, pour rester en harmonie avec la fonction didactique du groupement Ampère, on complète ici la première partie de cet exposé par une revue des progrès récents, accomplis aux U.S.A., dans le perfectionnement de la technique des spectrographes à résonance.

1. MÉTHODE DE HAHN ET SES PERFECTIONNEMENTS  
PAR PURCELL ET CARR.

1.1. *Excitation par impulsion.*

Il est naturel d'envisager d'abord la méthode de Hahn [21], qui est toute récente, sous la forme perfectionnée que lui ont donnée Purcell et Carr [27]; elle ressemble beaucoup à celle de Gabillard, en ce qu'elle fait également appel à la « mémoire de phase » du système de spin. Mais elle met

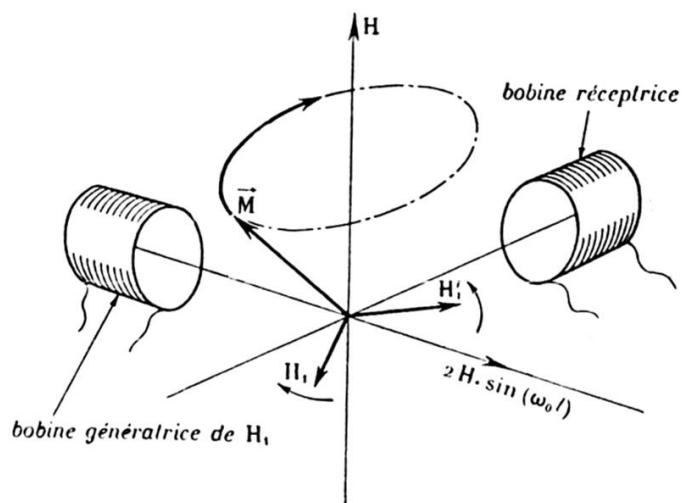


Fig. 10

en jeu cette qualité, non dans un mouvement d'oscillations forcées, mais au contraire dans le régime d'oscillations libres. Ainsi on se libère de la nécessité d'entretenir le régime par un oscillateur très stable, piloté par quartz, dont la phase soit définie avec précision, pendant plusieurs secondes, à la fréquence de 30 MHz. Au contraire, on excite le mouvement libre par une brève impulsion, par exemple dans le système de deux bobines croisées du dispositif de F. Bloch (figure 10). On peut aussi bien, et c'est le dispositif le plus fréquent en pratique, adopter la bobine unique de Purcell à condition de bloquer le récepteur pendant la durée de la courte et puissante impulsion d'excitation. Mais, sur la figure 10, on a représenté un dispositif de Bloch pour simplifier les explications et de dispenser de la considération du blocage puisque alors, en théorie, bobine émettrice et réceptrice peuvent être entièrement découplées l'une de l'autre par réglage géométrique. L'impulsion est en réalité une « porteuse » à 30 MHz modulée par une impulsion de



quelques microsecondes, mais la phase de la porteuse d'une impulsion à la suivante n'a aucunement besoin de rester cohérente: on a donc un système d'excitation simple: le récepteur l'est aussi puisque le pont est remplacé par un simple système de blocage, bien connu dans la technique radar, et qui fonctionnant par tout ou rien, ne comporte pas de réglage délicat. La complication radioélectrique est donc réduite au minimum.

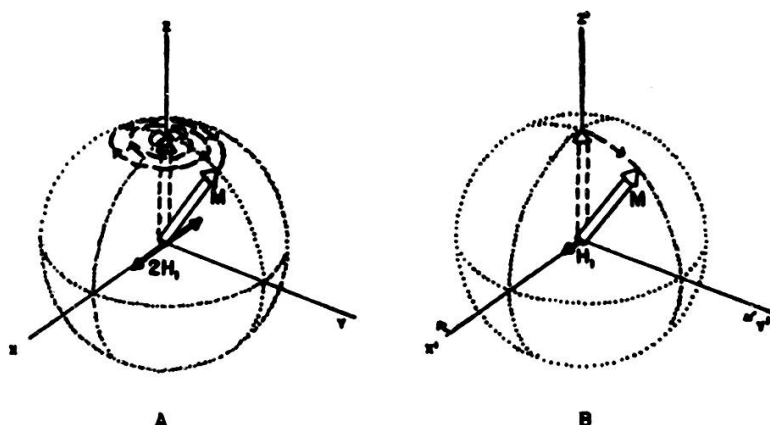


Fig. 11

### 1.2. Trièdre mobile.

Mais ici, comme la fréquence d'excitation est toujours la fréquence de résonance, on peut aller plus loin et éliminer aussi des raisonnements la considération de l'oscillation radioélectrique « porteuse » et se ramener à un problème presque statique de mouvement lent de moments. Il suffit pour cela d'utiliser la transformation de Larmor [28] si  $H_0$  est le champ directeur, dont nous prenons la direction pour axe  $Oz$ , on considère le mouvement du moment magnétique  $M$  tel que le verrait un observateur lié à un trièdre  $XYOz$  tournant autour de  $Oz$  (c'est-à-dire de  $H_0$ ) avec la vitesse angulaire

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

Tout se passe alors (théorème de Larmor, figure 11) comme si l'effet du champ  $H_0$  était compensé par la rotation, comme si ce champ n'existait plus, et un théoricien lié au trièdre mobile voit le moment  $M$  obéir à l'action du champ  $HF$  d'excitation, seul, dont il n'a plus qu'à considérer l'amplitude  $H_1$  puisque le vecteur  $H_1$  est immobile dans le trièdre mobile: au cours de l'impulsion,  $M$  précessionne autour de  $H_1$  et la durée de l'impulsion et de rabattre  $M$  dans le plan horizontal; ainsi, dans le trièdre mobile, la

courte phase d'excitation se traduit par un rapide rabattement de  $90^\circ$  qui fait basculer  $M$  de  $Oz$  sur  $OY$  si  $H_1$  est aligné sur  $OX$ ; ensuite  $M$  reste fixe par rapport à  $XOY$ , mais comme le trièdre tourne, il induit le signal de précession libre dans la bobine réceptrice.

Mais, en réalité, ce signal s'éteint très vite à cause de l'inhomogénéité du champ directeur, en un temps très court  $T_h$ , caractéristique de l'inhomogénéité et beaucoup plus court que le  $T_2$  naturel d'un liquide peu visqueux. Il semblerait qu'au bout d'un temps  $t$  supérieur à  $T_h$ , tout effet d'induction utile ait à jamais disparu: il n'en est rien cependant et Hahn a découvert qu'on pouvait observer un « écho » au bout d'un temps  $2\tau$  très grand par rapport à  $T_h$ , à condition de remettre en phase par une deuxième impulsion (appliquée au bout d'un temps  $\tau$  après la première) les mouvements des moments élémentaires une fois qu'ils sont éparpillés au hasard. Ainsi, il lui a été possible de trouver un procédé de mesure qui s'accommode naturellement de mauvais électro-aimants. Pour comprendre comment Hahn parvint à ce résultat, il nous faut d'abord analyser plus complètement l'effet de l'inhomogénéité.

### 1.3. Description de l'inhomogénéité du champ.

L'effet d'un manque d'uniformité est le suivant; on peut diviser l'échantillon en petits éléments de volume  $v_1, v_2, \dots, v_K$ , assez petits pour que le champ  $y$  soit défini à une fraction de milligauss près, mais assez grands pour contenir un grand nombre de noyaux. Au sein de chacun d'eux le champ directeur présente une valeur locale particulière légèrement différente de la valeur moyenne  $H_0$ ; pour chacun d'eux, en conséquence, la fréquence de précession libre (comme aussi la fréquence de résonance) a une valeur  $\omega$  différente de la valeur nominale  $\omega_0 = \gamma H_0$ .

Cette décomposition en éléments de volume va nous permettre d'analyser simplement l'effet d'inhomogénéité. Nous considérons d'abord un élément de volume isolé, et plus particulièrement celui d'ordre 0 où le champ a la valeur moyenne  $H_0$  et où la fréquence du mouvement est justement  $\omega_0$ . L'élément de volume est assez petit pour que le champ puisse  $y$  être considéré comme absolument uniforme et le mouvement du moment résultant relatif à ce petit élément de volume,  $M_0$ , est alors facile à prévoir et à décrire. Nous passerons ensuite aux moments  $M_K, M_l, M_m$  d'autres éléments de volume  $v_m, v_l, v_K$ , le mouvement de chacun d'entre eux se déduit tout simplement de celui du prototype  $M_0$  en remplaçant dans les lois de ce dernier  $H_0$  et  $\omega_0$  par les valeurs locales convenables,  $H_K$  et  $\omega_K$ ,

$H_l$  et  $\omega_l$ , etc... Enfin, il faudra composer les moments partiels  $M_K$ ,  $M_l$ ,  $M_m$ ,  $M_o$  ... pour obtenir le moment total  $M$  de tout l'échantillon. Cette opération serait ardue dans certaines phases du mouvement mais heureusement nous n'aurons besoin de la faire qu'en deux occasions, où elle est très facile; d'une part lorsque le signal a disparu et que la résultante est nulle,  $M = 0$ ; d'autre part pendant la durée de l'écho, où il s'agit d'une simple sommation arithmétique de moments colinéaires de même sens.

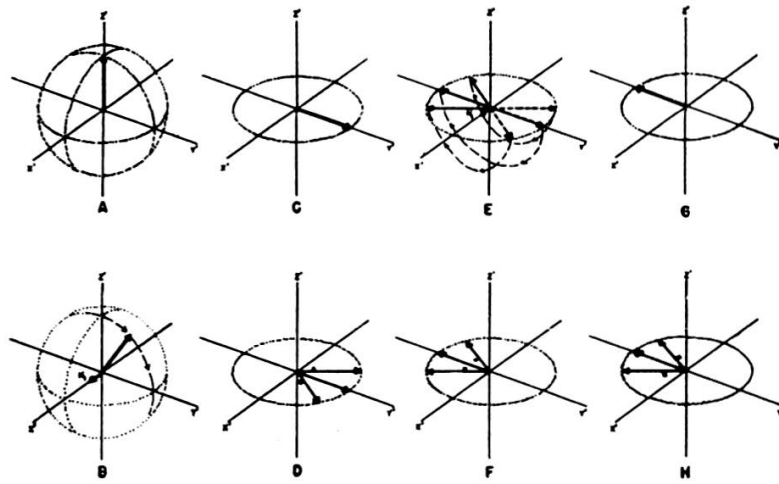


Fig. 12

#### 1.4. Les échos.

Soit alors un spectromètre à induction et alimentons la bobine excitatrice par une très courte mais puissante impulsion de 1 micro-seconde de durée, par exemple, à la fréquence de résonance. Considérons son effet dans le trièdre mobile (fig. 12, A, B, C...); on est à la résonance, le champ effectif  $H_r = H_0 - |\omega_0|/\gamma + H_1$  se réduit à  $H_1$ ;  $H_1$  est grand (quelques dizaines de gauss) et il fait tourner le moment représentatif qui, au départ, en  $t = 0$ , a la valeur  $M_0$  sur Oz; cette rotation s'effectue autour de  $H_1$  (que nous supposons dirigé selon OX à cet instant) à la vitesse angulaire  $\omega_1 = \gamma H_1$ , et l'on peut régler l'amplitude ou la durée de l'impulsion  $\epsilon$ , pour que la rotation effectuée au temps entre  $t = 0$  et  $t = \epsilon$ , pendant la durée  $\epsilon$  de l'impulsion (1  $\mu$ s) soit juste de  $90^\circ$ . A la fin de l'impulsion (fig. 12 C), à l'époque  $t = \epsilon$ , le moment  $M$  se trouve dans le plan XOY, couché sur OY par exemple, si  $H_1$  était sur OX en  $t = 0$ , ou  $H_1$  ayant disparu, il se met à précessionner autour de Oz. Entre les époques  $t = 0$  et  $t = \epsilon$ , il n'est pas besoin de considérer séparément les moments des divers éléments de

volume élémentaires, car leurs petites différences n'ont pas le temps de se manifester et tous subissent le même sort, celui de leur résultante que nous venons d'envisager. Mais à partir de cet instant  $t = \varepsilon$  les différents éléments de volumes vont se conduire différemment; l'un, où le champ présente la valeur nominale  $\omega_0/\gamma$ , reste immobile; dans un autre élément  $\nu_l$ , le champ est un peu plus fort, et son moment représentatif tourne plus vite (fig. 12 D) que le trièdre mobile dans l'absolu, c'est-à-dire dérive lentement dans le sens négatif pour un observateur lié au trièdre; mais il existe un autre élément  $\nu_{-l}$ , pour lequel l'écart de champ et de vitesse sont opposés et qui dérive dans le sens direct, en restant symétrique de  $\nu_l$ ; de même, on trouvera  $\nu_K$  et  $\nu_{-K}$  qui dérivent plus vite que  $\nu_l$  et  $\nu_{-l}$ ;  $\nu_m$  et  $\nu_{-m}$  qui vont plus lentement. Les inégalités de champ étant distribuées au hasard, au bout d'un temps  $\tau$  tous les vecteurs moments partiels des divers éléments de volume sont répartis uniformément dans le plan XOY du trièdre mobile. A cet instant  $t = \tau + \varepsilon$ , réinjectons une impulsion d'excitation, deux fois plus énergique que la première, qui fasse tourner chacun des moments partiels de  $\pi$  (et non plus de  $\pi/2$ ); l'ensemble des moments répartis uniformément dans le plan XOY tourne autour de  $H_1$ , c'est-à-dire de OX, de  $\pi$ , c'est-à-dire revient dans le plan XOY occuper une position symétrique de la première par rapport à OX (fig. 12 E). Il suffit d'examiner quelques-uns d'entre eux: un rapide, par exemple, qui avait eu le temps de dériver de OY jusque près de OX se retrouve encore près de OX mais de l'autre côté; le sens de la dérive naturelle n'ayant pas changé (puisqu'il dépend seulement de la direction de  $H_0$  et de la nature des noyaux); ce moment dérive maintenant vers OY'; un moment d'un autre élément de volume, un peu plus lent, procède de même, avec une vitesse inférieure mais aussi un angle moindre à parcourir. On voit ainsi que ces deux données se compensent: pour regagner OX, les plus rapides ont un « handicap » (évalué en angle) supérieur à parcourir, et comme cette mécanique est linéaire, on peut dire qu'au bout d'un temps  $\tau$  égal à la durée de dérive précédente, c'est-à-dire à l'espacement des demi-impulsions d'excitation successives, tous les moments partiels se retrouveront couchés sur OY', où ils redonneront une résultante d'amplitude  $M_0$  (dans le cas simple et courant, où le temps de dérive est bien inférieur à  $T_2$ ), au voisinage de  $t = \varepsilon + \tau + \varepsilon + \tau = 2(\varepsilon + \tau)$ . A cet instant, le moment total puissant peut induire un signal puissant dans une bobine réceptrice qui n'est autre d'ailleurs que la bobine excitatrice inactive dans sa première fonction et que par un aiguillage électrique approprié on peut à ce moment brancher sur un récepteur où l'on observe

un puissant écho, c'est-à-dire une impulsion induite. Cette impulsion est d'autant plus courte que le champ directeur est plus inhomogène, car sa durée est celle pendant laquelle les moments partiels restent groupés dans le trièdre mobile au voisinage de  $OY'$ , temps d'autant plus court que l'hétérogénéité de vitesse est plus marquée. C'est ce que montre la figure 13: 13 A, champ homogène 13 B, champ inhomogène. Mais il est à remarquer qu'ici encore on a intérêt à soigner l'uniformité du champ, car une impulsion brève a ici un moindre contenu d'information qu'une plus longue, duisque

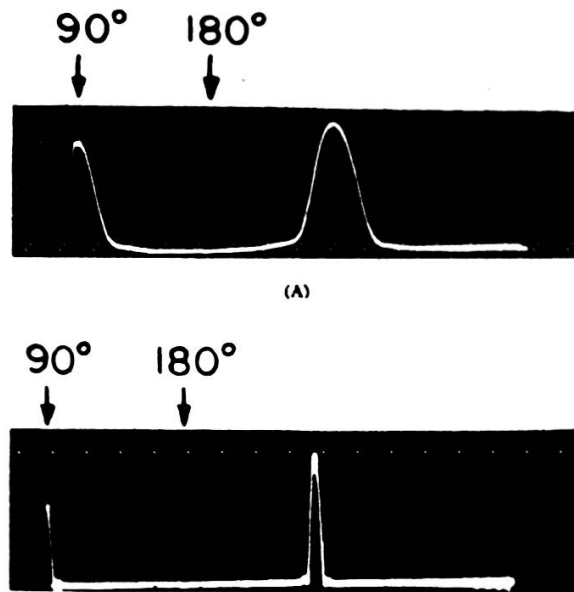


Fig. 13

son enregistrement exige l'emploi d'un amplificateur, passant une large bande de fréquence et par là même apportant un bruit de fond important; on ne peut pas corriger ce défaut en élevant le rythme de répétition des impulsions qui est assez étroitement imposé par la nature de l'échantillon. Hahn [29], dans un article de *Physics To Day*, a proposé une image suggestive de ce mouvement; il compare le moment de chaque élément de volume à un coureur; au temps  $t = 0$ , l'équipe est groupée au poteau de départ, la première impulsion ( $\pi/2$ ) donne le signal de départ et les coureurs s'égrènent sur la piste; quelques dizaines de secondes après, si le lot a été choisi au hasard, ils couvrent uniformément la piste circulaire; arrive alors la deuxième impulsion ( $\pi$ ), signal étrange dans une course, qui incite les

coureurs à tourner brusquement, et à continuer en sens inverse du sens initial; si la fatigue n'a pas modifié leurs aptitudes, ils se retrouvent tous au poteau de départ au temps  $t = 2\tau$ , en négligeant les  $\varepsilon$ .

1.5. Rôle du temps  $T_2$ . Sa mesure.

Dans l'analyse précédente, nous n'avons pas eu à tenir compte du temps  $T_2$ . C'est que nous avons supposé, ce qui est aisément réalisable, que le temps qui sépare l'excitation de la production de l'écho était bien

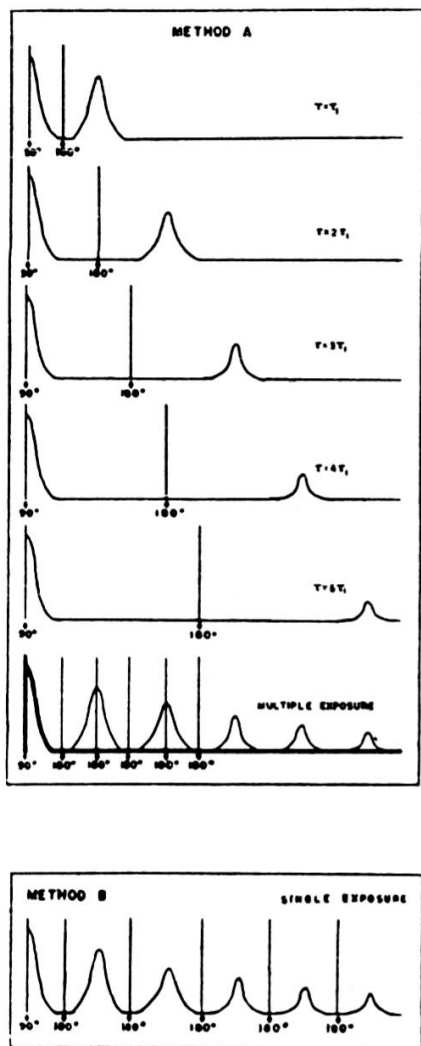


Fig. 14

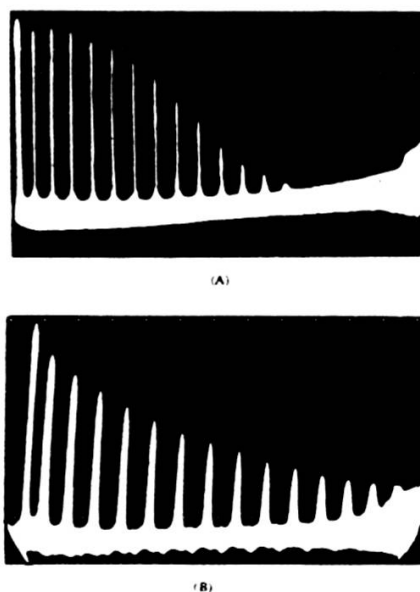


Fig. 15

inférieur au temps  $T_2$ . Cet espacement est jusqu'ici arbitraire: que se passerait-il s'il s'allongeait jusqu'à devenir comparable à  $T_2$ ? simplement, chaque moment représentatif d'un élément volume partiel s'amenuiserait, chacun étant multiplié par un facteur commun  $e^{-2\tau/T_2}$ , si bien qu'à l'instant de l'écho, celui-ci ne se manifesterait qu'avec une intensité affaiblie dans le même rapport, par rapport à la normale  $M_0$ , soit  $M_0 e^{-2\tau/T_2}$  (fig. 14); on

a là un moyen commode de mesurer  $T_2$ , dont Purcell et Carr, en 1954, ont encore amélioré la précision, en proposant d'exciter une suite d'échos, en renouvelant l'excitation  $\pi$ , aux temps  $2\tau$ ,  $4\tau$ ,  $6\tau$ ,  $2n\tau$ , on observe alors une suite d'échos aux temps  $3\tau$ ,  $5\tau$ ,  $(2n + 1)\tau$ , dont l'intensité s'affaiblit exponentiellement en  $e^{-[(2n + 1)\tau]/T_2}$ , si l'échantillon suit la loi de Bloch. La méthode est très précise et entre les mains de ses auteurs a manifesté l'existence d'autres lois de décroissance.

L'avantage de la variante de Purcell sur la méthode originale de Hahn est double. D'une part les mesures en général — celle du temps  $T_2$  — que nous venons de décrire aussi bien que celle de la structure fine qui fait l'objet du paragraphe suivant, sont très simplifiées et leur durée est considérablement raccourcie, puisqu'on n'a plus à prendre dix ou vingt photographies en autant d'expériences différentes, mais une seule. D'autre part, avantage plus subtil à mettre en évidence et dont la reconnaissance exige un calcul qu'on trouvera dans le mémoire original, la limite imposée à la longueur des temps  $T_2$  mesurables, sans qu'on soit arrêté par l'effet de sa diffusion, est beaucoup plus large pour un même aimant et un même liquide: l'exemple donné, figure 15, et dû à Purcell et Carr, le montre bien. (Fig. 15 A, loi de décroissance artificielle due à la diffusion par la méthode de Hahn; 15 B, loi naturelle par le procédé de Purcell et Carr.)

### 1.5. *Manifestation de la structure fine.*

Revenons à la méthode originale de l'écho unique: l'analyse précédente montre que l'existence d'un amortissement  $T_2$ , ou ne modifie par l'écho de la théorie simple, ou ne lui apporte qu'une banale baisse d'intensité.

Supposons alors que l'échantillon manifeste une structure fine et envisageons d'abord un cas schématique très simple, celui où il comporte deux « espèces » de protons seulement, faiblement différenciés par un petit écart de fréquence, dû à une différence de position dans la molécule.

Nous pouvons recommencer le raisonnement précédent, pour chacune de ces deux familles de protons, et décrire indépendamment le sort de chacune dans un trièdre mobile approprié, chacun caractérisé par sa vitesse d'entraînement propre  $\omega_{0A}$  et  $\omega_{0B}$ , très légèrement différente. Or l'excitation se fait au même moment  $t = 0$ , pour les deux familles A et B, qui sont intimement mélangées; il s'ensuit que l'écho se produira aussi au même instant  $t = 0 + 2\varepsilon + 2\tau$ , car la durée de la dérive est arbitraire et laissée au choix de l'observateur, et ne dépend aucunement de la vitesse de rotation du trièdre. Ainsi les échos se produiront simultanément et induiront

ensemble, pendant la même durée d'écho, des tensions de signal dans la bobine réceptrice; mais là, les signaux A et B se distingueront un peu, l'un étant à la fréquence  $\omega_{0A}$ , l'autre  $\omega_{0B}$ ; autrement dit, les deux échos sont identiques quand on ne considère que leur enveloppe (leur « modulation » en terme de radiotechnique), mais ils se distinguent par la fréquence porteuse. Ces deux fréquences produiront un battement et comme il s'agit par hypothèse de structure hyperfine, la différence  $\omega_{0A} - \omega_{0B}$  est très petite, la période du battement est le plus souvent très supérieure à la durée de l'écho, donc l'enveloppe de l'écho découpe en quelque sorte sur un long battement « inobservable », développé  $\cos(\omega_{0A} - \omega_{0B})t$ , une bande étroite qu'elle nous fait voir comme en ouvrant rapidement une étroite fenêtre d'observation sur le lent battement. Dans cet échantillonnage rapide, tout ce que nous pouvons observer, c'est l'amplitude du battement qui est celle de l'enveloppe de l'écho, qui variera en fonction de l'espacement  $2\tau$ , suivant la loi  $\cos(\omega_{0A} - \omega_{0B})2\tau$ ; en faisant plusieurs expériences successives, nous pourrions déterminer l'enveloppe du battement, en la reconstituant morceau par morceau à partir de notre série de prélèvements d'échos. Nous opérons par une série d'échantillonnages successifs et si l'enregistrement se fait en photographiant le fond d'un oscillographe, il suffit d'enregistrer sur la même plaque la succession des échos pour des valeurs régulièrement croissantes de l'espacement  $2\tau$  pour enregistrer directement le battement reconstitué. Dans cette opération, on ne sera pas gêné par la largeur propre de chaque composante, c'est-à-dire par l'amortissement naturel dû à leur  $T_2$ , car si structure il y a, c'est que la largeur de chaque composante est manifestement inférieure à leur écart, donc:  $2T_2 > \frac{2\pi}{\omega_{0A} - \omega_{0B}}$  et il s'en suit que l'exponentielle  $e^{-t/T_2}$  est « lente » devant le battement; on dispose donc du temps nécessaire pour tracer et reconnaître ce dernier avant que l'affaiblissement naturel ne devienne gênant.

La figure 16 illustre le processus que nous venons de décrire, en nous offrant l'exemple de l'acide acétique, dans des conditions un peu exceptionnelles: le champ est assez uniforme et l'écho est assez long, pour que pendant sa durée on puisse observer plusieurs festons du battement qui est ici relativement rapide; leur amplitude naturelle est, il est vrai, altérée par suite de leur calage sur les flancs de l'écho. Le battement est d'ores et déjà un peu compliqué puisque l'oscillation due au groupe  $\text{CH}^3$  est trois fois plus intense que celle due au groupe  $\text{OH}$  qui est décalé de 220 Hz, la fréquence moyenne étant 30 kHz.



Lorsqu'il y a plusieurs composantes A, B, C, D ..., cas normal et non plus deux seulement, le « battement sinusoïdal » devient une oscillation compliquée mais qui reste lente aussi et facilement observable; elle est reliée au spectre par une relation de Fourier, analogue à celle qui existe entre toute oscillation libre et son spectre.

C'est de cette manière un peu indirecte que fut décelée, d'abord en 1951, les premières structures fines par Hahn et Maxwell.

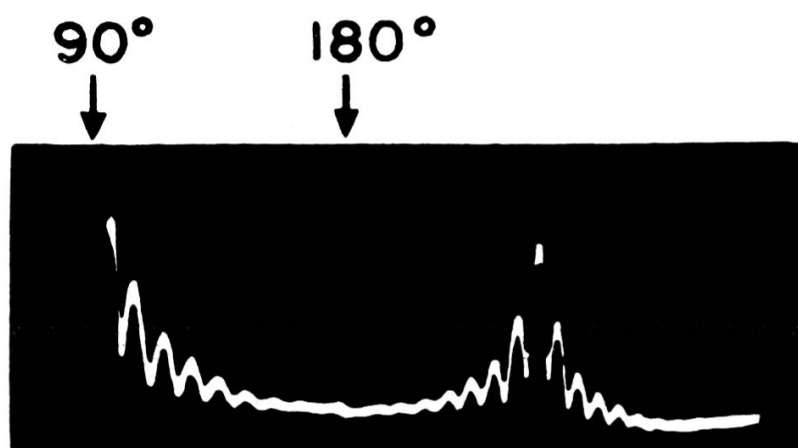


Fig. 16

## 2. LA MÉTHODE DE BLOCH (ÉCHANTILLON TOURNANT).

Le même problème fut résolu, de façon différente, par une approche plus directe par l'école de Stanford. Sous l'inspiration de Bloch, des physiciens étudièrent d'abord la construction des aimants et des électro-aimants de manière à augmenter autant qu'il était techniquement possible l'uniformité du champ, tant par l'intelligence de la conception que le soin apporté à la réalisation.

Il fallut mettre au point une méthode de correction par tâtonnement, au moyen d'une série régulière de boucles de courants, réglables, placées sur la surface des pièces polaires; le progrès de l'opération est contrôlé par l'examen de l'évolution d'une raie de résonance qui devient de plus en plus fine et intense lorsque l'uniformité s'améliore. La stabilité du courant magnétisant est souvent insuffisante quelle que soit la précision du régulateur électronique et on emploie un aimant permanent (fig. 17).

Cette méthode patiente a porté ses fruits et dès 1951 (fig. 18), il fut possible à Arnold, Dharmati et Packard [30] de déceler la séparation de

la raie de l'alcool éthylique en trois composantes séparées par 30 milligauss et correspondant aux groupes  $\text{CH}^3$ ,  $\text{CH}^2$  et  $\text{OH}$ . Mais il s'avéra impossible

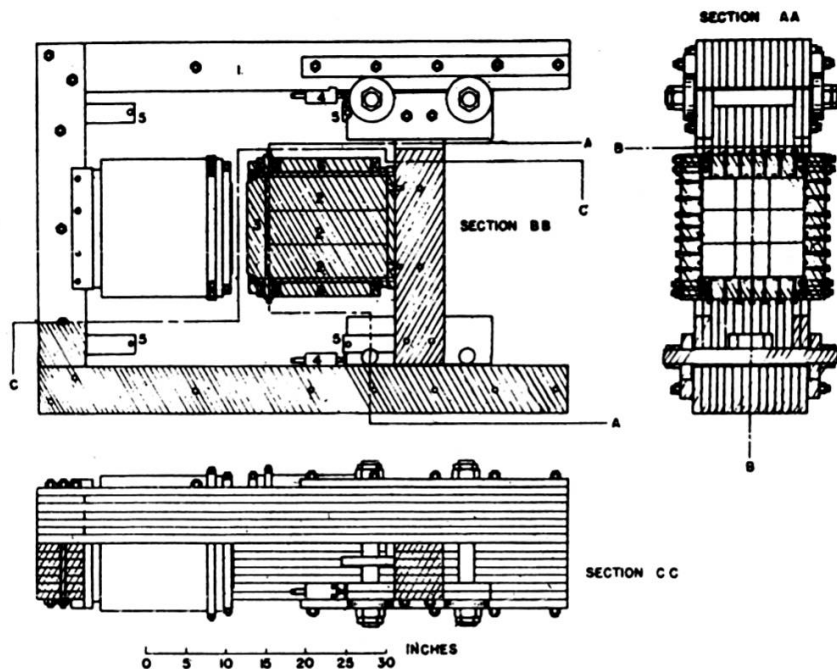


Fig. 17

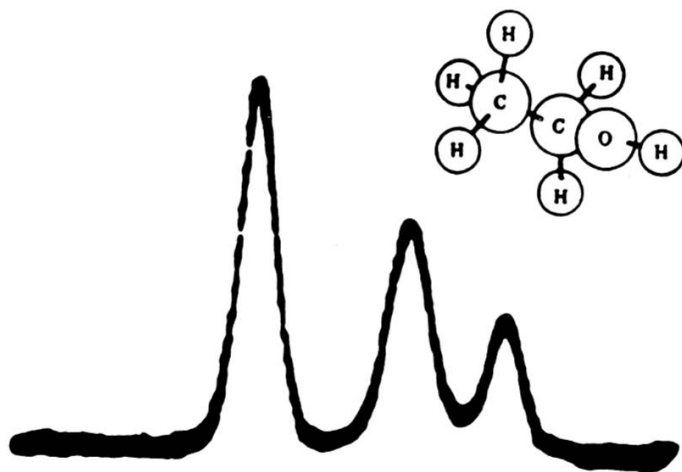


Fig. 18

d'améliorer davantage, directement, la qualité du champ. Le progrès décisif fut apporté par F. Bloch [31] qui, en 1954, proposa de faire tourner l'échantillon de manière rapide, de façon que chaque élément de volume soit soumis en un temps  $2\pi/\Omega$  à toute une série de champs  $H_0$ , entre  $H_0 - \delta H_0$  et  $H_0 + \delta H_0$ , les  $\delta H_0$  caractérisant les écarts résiduels à l'uniformité. Alors

l'échantillon se comporte sensiblement comme s'il était plongé dans un champ uniforme  $H_0$  et sa résonance n'est plus épaissie de la largeur instrumentale  $\delta H_0$ . La théorie peut être bâtie sur les équations de Bloch et si l'on suppose simplement que la loi d'évolution de  $H_0$  est sinusoïdale entre les extrêmes  $H_0 - \delta H_0$  et  $H_0 + \delta H_0$ , on a affaire dans ce modèle à un résonateur dont le ressort subit une faible modulation sinusoïdale de raideur. La théorie est encore assez difficile puisqu'elle relève d'une équation de Mathieu, mais on peut s'aider d'une analogie radioélectrique: c'est le même problème mathématique que l'on rencontre dans la technique de la « modulation de fréquence ». En effet, lorsque les oscillateurs gyroscopiques subissent une variation sinusoïdale dans la raideur de leur ressort, leur fréquence d'oscillation libre est « modulée » sinusoïdalement au rythme  $\Omega$  de la rotation mécanique.

Le spectre d'une telle oscillation, « modulée en fréquence » est bien connu: on trouve, par exemple, dans le traité de Mac Lachlan [32], qu'il est constitué d'une « porteuse » à la fréquence  $\omega_0 = \gamma H_0$  entourée de raies latérales de fréquences  $\omega_0 \pm \Omega$ ,  $\omega_0 \pm 2\Omega$ .

L'effet cherché par F. Bloch, l'obtention d'une raie fine, sera obtenu en imposant la condition suivante au spectre de notre modèle simple: les raies latérales doivent présenter une amplitude négligeable devant celle de la porteuse. Or (cf. [32], page 279), les amplitudes des raies sont proportionnelles aux nombres  $J_r(\delta\omega_0/\Omega) = J_r(\gamma\delta H_0/\Omega)$ ,  $J_r$  étant la fonction de Bessel d'ordre  $r$ , et  $r$  étant l'ordre de la raie satellite envisagée, soit:

$$\begin{array}{lll} \text{amplitudes} & r = 0 \text{ porteuse} & J_0(\delta\omega_0/\Omega) \\ & r = 1 \text{ satellite n}^\circ 1 & J_1(\delta\omega_0/\Omega) \\ & r = 2 \text{ satellite n}^\circ 2 & J_2(\delta\omega_0/\Omega) \end{array}$$

$$\text{or ici} \quad J_1/J_0 = \frac{1}{2} \frac{\delta\omega_0}{\Omega} \quad J_2/J_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \frac{\delta\omega_0}{\Omega} \right)^2$$

la condition du succès de l'expérience de Bloch s'exprime donc par l'inégalité:

$$\frac{1}{2} \frac{\delta\omega_0}{\Omega} \ll 1$$

La démonstration est générale; on peut, en effet, décomposer l'échantillon en éléments de volume; d'autre part, la loi de variation de  $H_0$  en fonction du temps peut être développée en série de Fourier dont les termes auront des pulsations  $\Omega$ ,  $2\Omega$ ,  $3\Omega$  ... Ainsi c'est bien la condition obtenue d'abord qui est la plus restrictive; elle est suffisante pour tout l'échantillon. Si l'on

veut que la rotation mélange efficacement l'effet des différentes zones de champ en une seule résonance étroite, il faudra que la vitesse de rotation soit bien supérieure à la pulsation du battement

$$\Omega > \frac{\delta\omega_0}{2} \quad \Omega > 2 \gamma \delta H_0$$

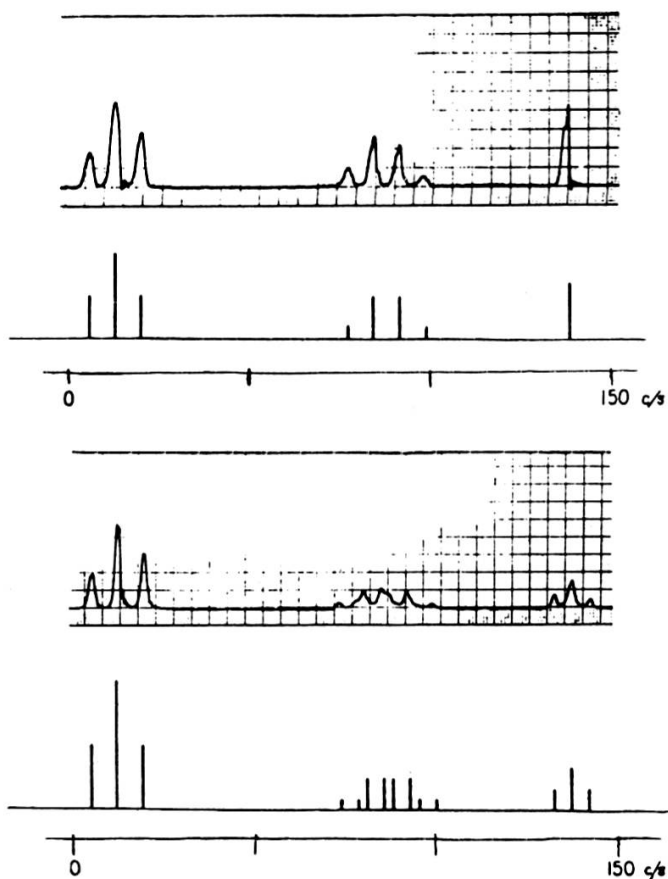


Fig. 19

Le procédé de Bloch ne peut donc réussir que si l'inhomogénéité résiduelle est réduite au niveau du milligauss, cas où une vitesse de 50 t/sec suffit. Si l'inhomogénéité était plus marquée, les vitesses deviendraient impossibles à réaliser simplement. L'expérience fut couronnée de succès et Bloch, Anderson et Arnold [33] ont pu décomposer les raies des groupes  $\text{CH}^3$ ,  $\text{CH}^2$  et  $\text{OH}$ , en éléments correspondant à l'effet de chaque proton du groupe voisin, ce qui décèle des écarts de champ de résonance inférieurs au milligauss (fig. 19 A). Mais avant de parvenir à détailler complètement cette structure hyperfine, ils ont dû vaincre une ultime difficulté expérimentale: les der-

nières finesses (figure 19 B) n'apparaissent que si l'alcool est rigoureusement anhydre, sinon un proton s'échange très rapidement entre l'oxydrile de l'alcool et les molécules résiduelles d'eau, mouvement rapide qui simplifie artificiellement la structure. Dans des conditions exceptionnellement favorables de réglage, ces auteurs ont même pu observer des décompositions plus fines encore, correspondant à des effets de deuxième ordre dans la théorie.

Lorsque la raie reste simple comme dans l'eau, on y gagne encore une grande augmentation de l'intensité puisque alors tous les éléments de volume concourent à fournir la raie  $\omega_0$  au lieu de gaspiller leur effet séparément dans une large zone au voisinage de  $\omega_0$ .

### 3. LA STRUCTURE HYPERFINE.

L'existence de cette structure hyperfine offre des applications très nombreuses et fructueuses en chimie où elle apporte un moyen nouveau d'analyse des structures. C'est pourquoi il est utile d'évoquer les raisons de son origine, qui paraît d'abord mystérieuse, car les décompositions dues aux actions dipolaires mutuelles n'apparaissent à l'ordinaire que dans les solides où la disposition des noyaux est fixe.

Le mouvement des molécules dans un liquide élimine toute possibilité de recourir à l'explication par une action directe dipôle-dipôle. Il apparut dès l'origine que la forme désirable de couplage correspondait à une énergie de la forme  $4 J \hbar I_1 I_2$  et l'explication en fut trouvée par Purcell et Ramsey [34] en 1952 (cf. aussi Ramsey [35]), quelque temps après qu'un hamiltonien construit avec des termes de ce genre eut permis d'expliquer les premières décompositions observées par Hahn et Maxwell [36], d'une part, Gutowski, Schlichter et leurs collaborateurs [37], d'autre part. Le mécanisme de l'interaction apparaît le plus clairement sur l'exemple simple traité en premier par Purcell et Ramsey, celui de la molécule HD, qui est d'ailleurs le seul qui puisse être calculé complètement. Si nous négligeons d'abord les moments nucléaires du proton et du deuton, la fonction d'onde qui assure la cohésion de la molécule est antisymétrique par rapport aux coordonnées des électrons: autrement dit, la stabilité de la molécule est liée au fait que les électrons ont toujours leur spin orienté en sens opposé. C'est là une conséquence importante et bien connue du principe de Pauli, qui explique la formation des liaisons covalentes du genre de celle qui nous occupe par la mise en commun de deux électrons en « paire » de spins opposés; la fonction d'onde symétrique qui décrirait la disposition inverse où les spins sont parallèles est alors rigoureusement interdite pour le système

idéal de deux noyaux sans spins unis par une paire d'électrons. Mais si nous serrons la réalité de plus près et si nous tenons compte de l'existence des deux spins nucléaires, l'interdiction du parallélisme pour les deux électrons perd un peu de sa rigueur. En effet, deux nouvelles coordonnées de spin ont été ajoutées au système et le principe d'exclusion, s'il reste aussi strict, doit être appliqué à l'ensemble; la fonction d'onde *totale* doit toujours rester antisymétrique comme par le passé mais maintenant cette règle s'accommode d'états nouveaux où les spins des électrons sont parallèles. Il n'est pas possible de traiter rigoureusement un système aussi compliqué, mais comme les moments nucléaires sont petits, la perturbation que leur existence apporte à la première approximation doit être faible et l'on peut appliquer la méthode de perturbation. On peut alors interpréter les calculs de la manière suivante: la disposition où les spins électroniques sont parallèles est très éphémère et la plupart du temps la molécule est dans l'état décrit par la première approximation. Le passage d'un état à l'autre (le premier est dénommé en spectroscopie état de triplet, le deuxième singulet) se fait en un temps très court par rapport à la période de la résonance nucléaire, si bien qu'on peut faire la moyenne entre les deux états pour obtenir les conditions effectives qui régissent la résonance du proton, par exemple. On remarque alors que la paire d'électrons, pendant le court temps où les spins sont parallèles, produit un champ magnétique local qui vient modifier un peu le champ directeur. C'est cette composante locale, très faible par suite de l'opération de moyenne dans le temps — si on la compare au champ statique de la paire qui est responsable de la structure hyperfine — qui est responsable de la structure hyperfine; à chacune des trois valeurs possibles de l'orientation du spin de D, par exemple (la durée de vie de cet état est longue devant la période d'échange), correspond un dosage particulier de la fonction d'onde principale et de sa correction; donc on obtient trois valeurs différentes de la perturbation du champ directeur et trois composantes de structure hyperfine de H réciproquement; la raie de D est dédoublée puisque H ne peut avoir que deux orientations opposées.

Une action du même genre s'exerce entre deux groupes contigus de la molécule d'alcool ( $\text{CH}^3$ ,  $\text{CH}^2$ , OH) et explique très exactement les multiplicités observées.

Remarquons que les structures apparaissent clairement parce que les composantes relatives à chaque groupement chimique forment aussi un groupe nettement séparé du voisin: la séparation de ces groupes — contrairement à l'écart des composantes de chacun qui est constant — sont pro-

portionnels au champ et s'expliquent par un paramagnétisme local différent, pour chaque groupement et dû à l'action des électrons de liaison pendant le temps où ils sont très voisins des noyaux; c'est un effet analogue au « déplacement » qu'on observe dans les métaux et dont on doit l'explication au professeur Townes [38]: ce déplacement est ici très précieux, puisque son ordre de grandeur en pratique, bien supérieur à celui des écarts des composantes hyperfines a pour effet de rassembler ces dernières en paquets qui correspondent aux groupements chimiques des noyaux qui leur ont donné naissance.

Ainsi une chaîne de tentatives patientes et indépendantes, par la découverte de multiples effets d'abord imprévus amène, par cette recherche de la largeur ultime des raies, à découvrir une structure hyperfine dont l'étude constitue, dès aujourd'hui, une importante discipline de la chimie physique.

## BIBLIOGRAPHIE

### A. ARTICLES GÉNÉRAUX ET LIVRES RÉCENTS.

- ANDREW, E. R., *Nuclear magnetic resonance*. Cambridge University Press, 1955.
- GRIVET, P., R. GABILLARD, Y. AYANT, M. SOUTIF, J.-C. EXTERMANN, M. BUYLE-BODIN, G.-J. BÉNÉ, P.-M. DENIS, *La résonance paramagnétique nucléaire (moments dipolaires et quadripolaires)*. Editions du C.N.R.S., Paris, 1955.
- INGRAM, D. S., *Spectroscopy at Radio and microwave frequencies*. Butterworth, Londres, 1955.
- KOPFERMANN, H., *Kernmomente* (2<sup>e</sup> éd.). Akademische Verlagsgesellschaft, Francfort, 1956.
- PAKE, G. E., « Radiofrequency and microwave spectroscopy of Nuclei ». *Annual Review of nuclear science*, t. 4, pp. 33-50, 1954.
- GUTOWSKY, H. S. — « Nuclear magnetic resonance ». *Annual Review of Physical Chemistry*, t. 5, pp. 333-356, 1954. Stanford (Californie).
- SHOOLERY, J. N. and H. E. WEANER, « Nuclear and paramagnetic resonance ». *Annual Review of Physical Chemistry*, t. 6, pp. 433-456, 1955, Stanford (Californie).
- WERTZ, J. E., « Nuclear and electronic spin magnetic resonance ». *Chemical Review*, t. 55, n° 5, pp. 830-932, 1955.
- Microwave and radiofrequency spectroscopy*. Discussion n° 17, of the Faraday Society, Aberdeen University Press, 1955.

### B. ARTICLES CITÉS.

1. BLOCH, F., *Phys. Rev.*, 70, pp. 460-473, 1946.
2. — W. W. HANSEN and M. PACKARD, *Phys. Rev.*, 70, pp. 474-485, 1946.
3. ROBERTS, A., *Rev. of Sc. Instr.*, 18, p. 845, 1947.
4. PURCELL, E. M., A. C. TORREY and R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 69, p. 37, 1946.
- BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL and R. B. POUND, *Phys. Rev.*, 73, p. 712, 1948.

5. GRIVET, P. et M. SOUTIF, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 228, p. 1852, 1949.
6. — M. SOUTIF et M. BUYLE, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 229, p. 113, 1949.
7. GABILLARD, R., *C. R. Ac. Sc. Paris*, 237, 705, 1953.  
— et J. -A. MARTIN, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 238, pp. 2307-2309, 1954.  
J.-A. MARTIN, *Diplôme d'études supérieures*. Paris, 1954.
8. GORTER, C. J., J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 72, 1128, 1947.  
VAN VLECK, J. H., *Phys. Rev.*, 74, 1168-1183, 1948.
9. SOUTIF, M., Thèse, Paris, 1950; *Revue scientifique*, 89, pp. 203-242, 1951.
10. DREYFUS, « Etude du cristal  $\text{SO}_4\text{Li}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  par la résonance magnétique nucléaire ». *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1951.
11. GRIVET, P., Y. AYANT, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 232, p. 1094, 1951.
12. AYANT, Y., Thèse, Paris, 1954; *Annales de Physique*, pp. 489-532, 1955.
13. — *Journ. de Physique*, 5, 411-416, 1955.
14. POUND, R. V., *Phys. Rev.*, 79, 685-702, 1950.
15. DEHMELT, H., H. KRUGER, *Naturwiss.*, 37, 111, 1950; 37, 398, 1950.  
*Zeit. f. Phys.*, 129, 401-415, 1951; 130, 356-370, 1951; 130, 385-391, 1951.
16. BUYLE-BODIN, M., Thèse, Paris, 1954; *Annales de Physique*, 10, 533-583, 1955.
17. BERTEIN, F., *C. R. Ac. Sc. Paris*, 234, 308, 1952.
18. GOODEN, J. S., *Nature*, 165, 1014, 1951.
19. GABILLARD, R., Thèse, Paris, 1951; *Revue scientifique*, 90, 307-352, 1952.  
*La résonance paramagnétique nucléaire*, chap. IV, pp. 89-149.
21. HAHN, E. L., *Phys. Rev.*, 77, 297, 1950; 80, 580, 1950.
22. LURÇAT, F., *C. R. Ac. Sc. Paris*, 238, 1368-88, 1954.
23. BASSOMPIERRE, A., Thèse, Paris, 1954; *Annales de Physique* (à paraître).
24. SEIDEN, J., *C. R. Ac. Sc. Paris*, 240, 1419-21, 1955.
25. ABRAGAM, A., R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 92, 953, 1953.  
ABRAGAM, A., *Phys. Rev.*, 98, 1729-1935, 1955.
26. SALOMON, I., *Phys. Rev.*, 99, 559-563, 1955.
27. PURCELL, E. M., H. Y. CARR, *Phys. Rev.*, 94, 630-38, 1954.
28. RABI, I. I., N. F. RAMSEY, J. SCHWINGER, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 167-171, 1954.
29. HAHN, E. L., *Physics To Day*, 6, 4-9, 1953.
30. ARNOLD, J. T., DHARMATI, M. PACKARD, *J. Chem. Phys.*, 19, 507, 1951.
31. BLOCH, F., *Phys. Rev.*, 94, 496, 1954.
32. McLACHLAN, *Theory and application of Mathieu functions*, pp. 279-282, Clarendon Press, Oxford, 1947.
33. BLOCH, F., J. T. ARNOLD, W. A. ANDERSON, *A contribution to the study of nuclear magnetism (three studies)*. Rapport CERN, 55-18, sept. 1955 (Centre européen de recherches nucléaires, Genève) et *Phys. Rev.*, 102, 104-135, 136-150, 151-168, 1956.
34. PURCELL, E. M., N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.*, 85, 143, 1952.
35. RAMSEY, N. F., *Phys. Rev.*, 91, 303-307, 1953.
36. HAHN, E. L., D. E. MAXWELL, *Phys. Rev.*, 88, 1070-1084, 1952.
37. GUTOWSKY, H. S., D. W. MCCALL, C. P. SCHLICHTER, *Phys. Rev.*, 84, 589, 1951; *J. Chem. Phys.*, 21, 279-292, 1953.  
GUTOWSKY, H. S., E. G. McNEIL, C. P. SCHLICHTER, *Phys. Rev.*, 84, 1245-46, 1951.
38. TOWNES, C. H., C. HERRING, W. D. KNIGHT, *Phys. Rev.*, 77, 851, 1950.