

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Mesure de temps de relaxation des protons dans des solutions aqueuses d'ions paramagnétiques en fonction de la température
Autor: Hausser, R. / Laukien, G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738898>

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: 21.12.2024

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

Mesure de temps de relaxation des protons dans des solutions aqueuses d'ions paramagnétiques en fonction de la température

par R. HAUSSER et G. LAUKIEN

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Stuttgart (Allemagne)

I. MESURES.

Par les mesures effectuées par Zimmerman [1], Rivkind [2], par nous-mêmes [3, 4] et par d'autres auteurs, on connaît assez bien la dépendance des deux temps de relaxation nucléaire des protons T_1 et T_2 , en fonction de la concentration d'ions paramagnétiques. Nous avons mesuré la façon dont les temps de relaxation des protons dans diverses solutions aqueuses d'ions paramagnétiques dépendent de la température. Les mesures ont été faites avec la méthode des échos de spins dans l'intervalle de 0 à 80° C et à la fréquence de 26,5 Mc, correspondant à un champ magnétique d'environ 6200 gauss. L'erreur des mesures est de 5%. Les échantillons étaient des solutions aqueuses des ions du premier groupe des éléments de transition. La concentration d'ions des solutions a été choisie arbitrairement.

La figure 1 montre les résultats obtenus pour une solution de fer bivalent. Nous constatons un faible accroissement de T_1 et de T_2 en fonction de la température. Le rapport T_1/T_2 reste constant, environ 1,1. On a ajouté de l'acide sulfurique pour éviter l'oxydation de Fe^{2+} . Les courbes pour T_1 et T_2 trouvées pour des solutions des ions Co^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} sont similaires à celles de l'ion Fe^{2+} ¹. Le rapport T_1/T_2 est plus grand dans les solutions de titane trivalent (fig. 2) et diminue de 2,5 à 1,3 en fonction de la température. Les deux temps de relaxation s'alignent sur des courbes similaires à celles de la figure 1. On a fait attention que l'oxydation et l'hydrolyse de l'ion Ti^{3+} soient négligeables pendant le temps nécessaire aux mesures. Les solutions de manganèse bivalent donnent les mêmes courbes pour T_1 et T_2 , mais un maximum du rapport T_1/T_2 à 50° C, parce que l'incurvation

¹ Les mesures seront publiées en détail dans *Zeitschrift für Physik*.

des courbes pour T_1 et T_2 est différente. Pour une solution de nickel bivalent (fig. 3), les deux temps de relaxation diminuent en fonction de la température, contrairement aux mesures déjà indiquées mais en bon

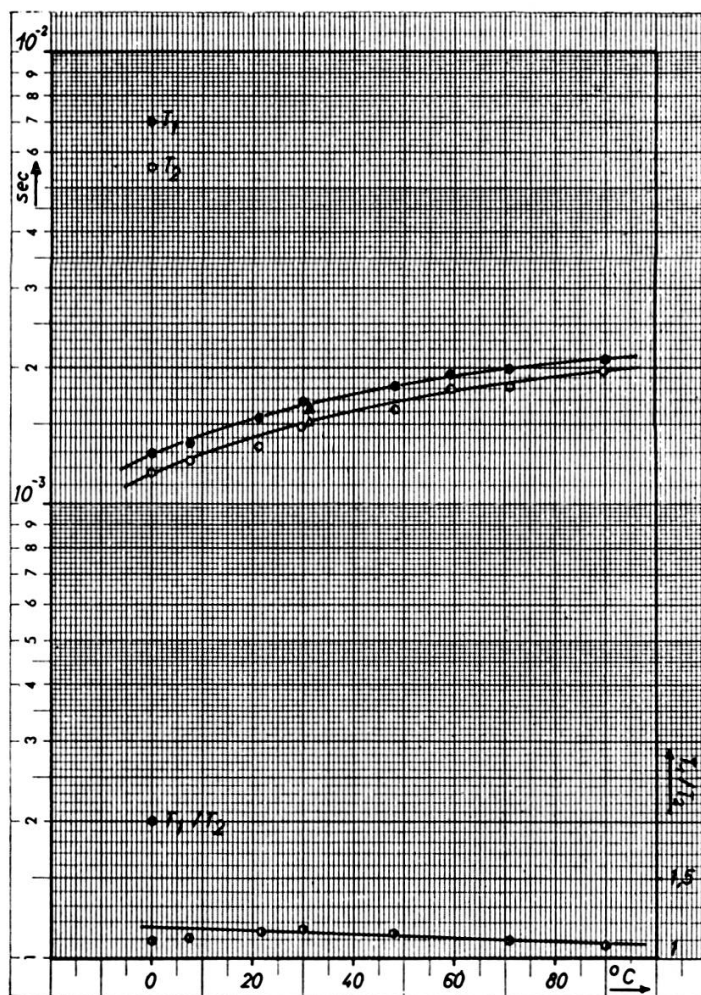


Fig. 1.

Temps de relaxation T_1 et T_2 des protons en solution aqueuse de FeSO_4 et rapport T_1/T_2 en fonction de la température. Concentration : $1,0 \cdot 10^{21}$ Ions/cm³. La solution contenait de l'acide sulfurique (4n).

accord avec un résultat de Rivkind [2]. Le rapport T_1/T_2 est 1,05 et reste constant. Un minimum de T_1 apparaît pour une solution de chrome trivalent (modification bleue) (fig. 4). T_2 diminue, le rapport T_1/T_2 augmente de 1,1 à 7. Les mesures Δ ont été effectuées après échauffement de l'échantillon et nous montrent que la solution n'a pas subi de processus chimique irréversible. La modification verte des solutions de CrCl_3 a été examinée

aussi, les résultats sont présentés dans la figure 5. Ici la température élevée cause une diminution irréversible [3] de la concentration de la modification verte pendant le temps nécessaire pour effectuer les mesures à 60° C; c'est

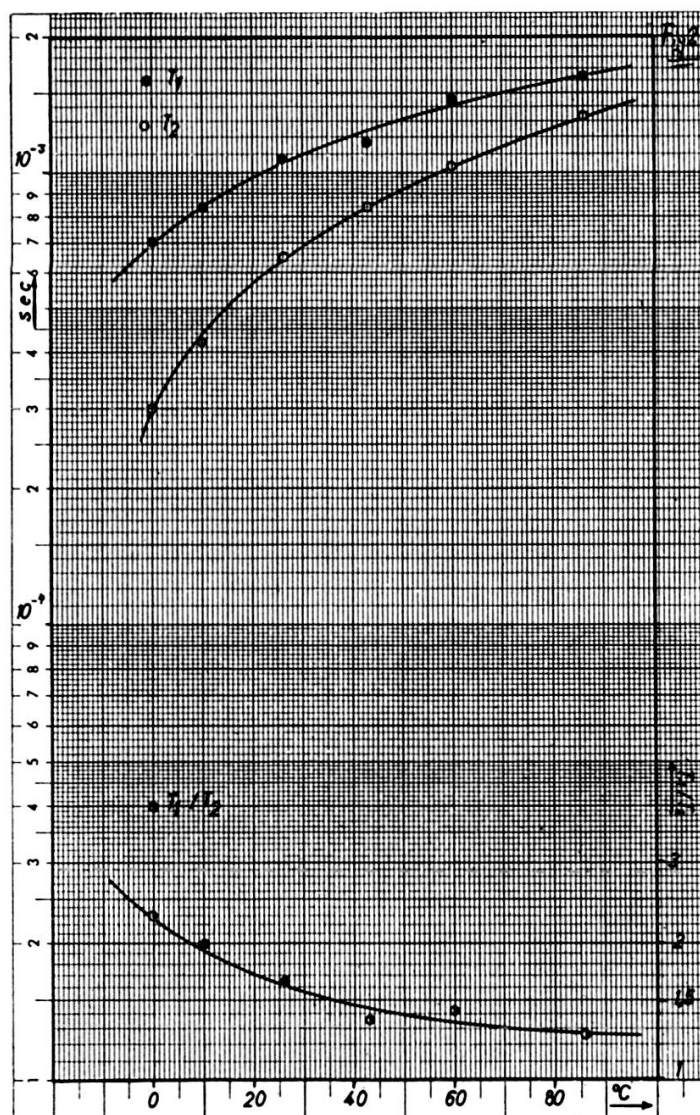


Fig. 2.

Temps de relaxation T_1 et T_2 des protons en solution aqueuse de $TiCl_3$ et rapport T_1/T_2 , en fonction de la température. Concentration: $8,3 \cdot 10^{20}$ Ions/cm³.
La solution contenait environ 16% de HCl comme stabilisateur.

pourquoi on ne revient pas sur les points de la première mesure (1) après le refroidissement de la solution. Le rapport T_1/T_2 est « réversible », les valeurs de T_1 et T_2 ne le sont pas, comme une comparaison des mesures (1) et (3) le montre clairement.

Un résultat surprenant se présente pour une solution de VOSO_4 (fig. 6): T_1 croît avec la température, T_2 diminue à peu près d'un ordre de grandeur. Le rapport T_1/T_2 atteint une valeur de 20 aux températures élevées. Les

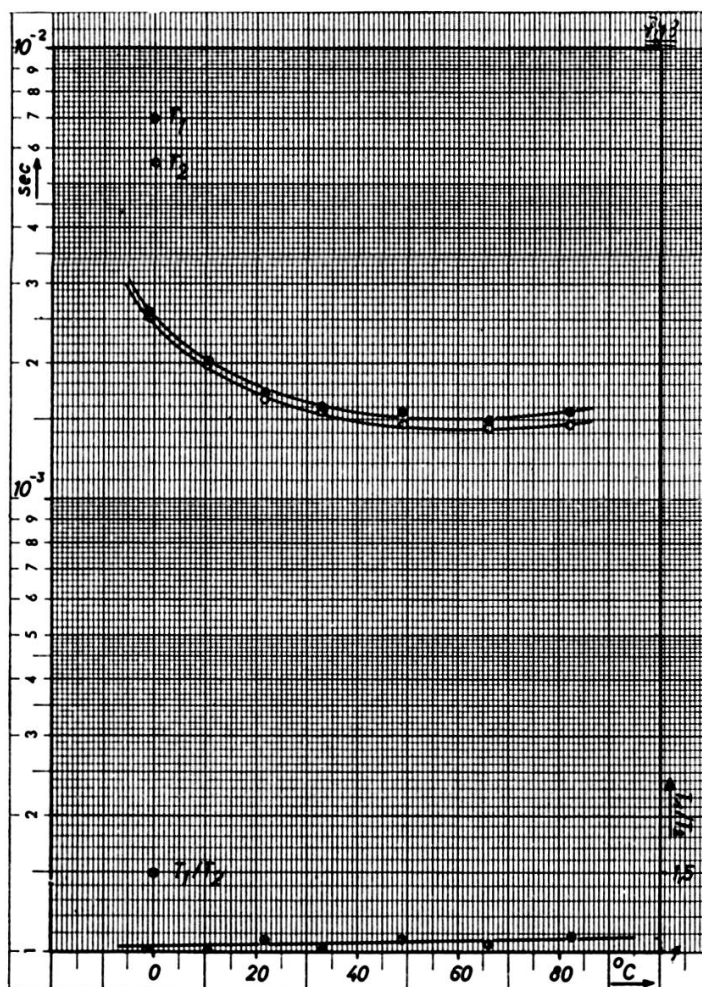


Fig. 3.

Temps de relaxation T_1 et T_2 des protons en solution aqueuse de NiSO_4 et rapport T_1/T_2 , en fonction de la température. Concentration: $5,5 \cdot 10^{20}$ Ions/cm³.

solutions de VOSO_4 sont encore plus intéressantes quand on y ajoute de l'acide sulfurique (fig. 7): le rapport T_1/T_2 augmente alors encore jusqu'à la valeur de 60. La dépendance du rapport T_1/T_2 avec la concentration de l'acide explique la discordance entre les résultats de Rivkind [2] et les nôtres [4]. Nous supposons que les solutions mesurées par Rivkind contenaient de l'acide.

Pour nous assurer que les résultats ne sont pas dus à une anomalie de la viscosité (en vérité on devrait connaître la microviscosité), nous avons

mesuré celle-ci. La viscosité des solutions de VOSO_4 est indiquée dans la figure 8. Les autres solutions donnent des courbes similaires.

2. DISCUSSION.

Bloembergen [5, 6], Kozyrev [7] et Rivkin [2] ont montré la forte influence du temps de relaxation électronique des ions paramagnétiques sur la relaxation nucléaire. En utilisant leurs résultats, nous essayons d'expli-

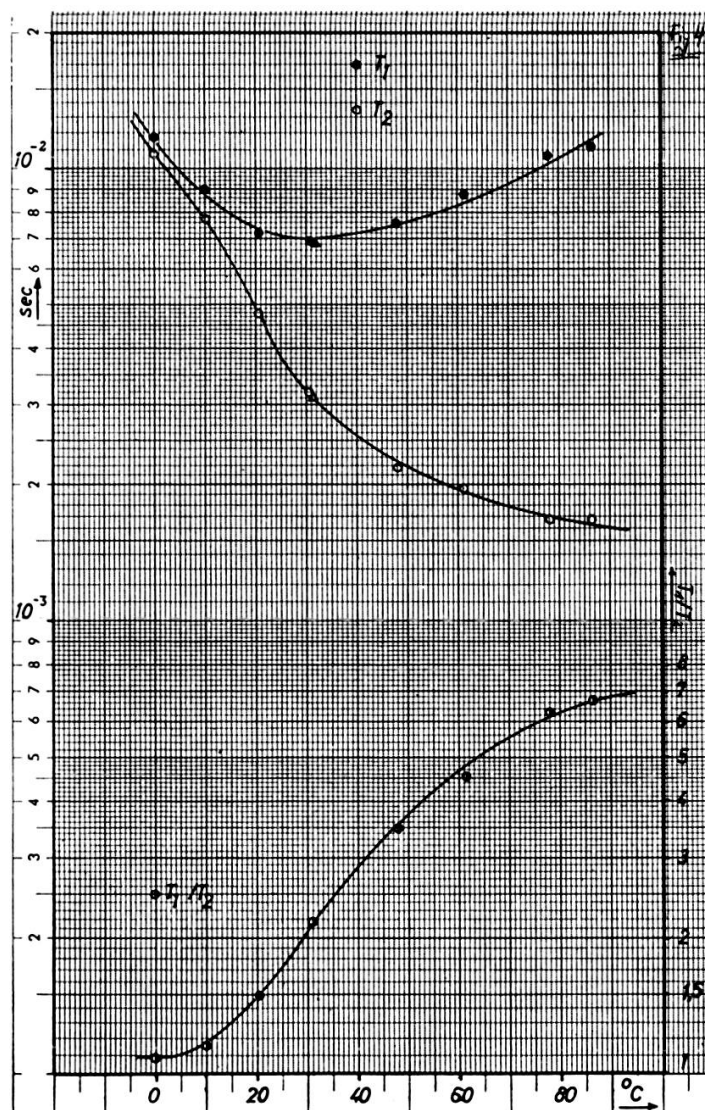


Fig. 4.

Temps de relaxation T_1 et T_2 des protons en solution aqueuse de CrCl_3 (modification bleue) et rapport T_1/T_2 , en fonction de la température.
Concentration: $1,5 \cdot 10^{19}$ Ions/cm³.

quer nos mesures par le couplage direct et indirect de spin, nous négligeons tous les autres mécanismes de relaxation. La théorie de Bloembergen [5, 6] fournit les équations indiquant la façon dont varient T_1 et T_2 avec la tem-

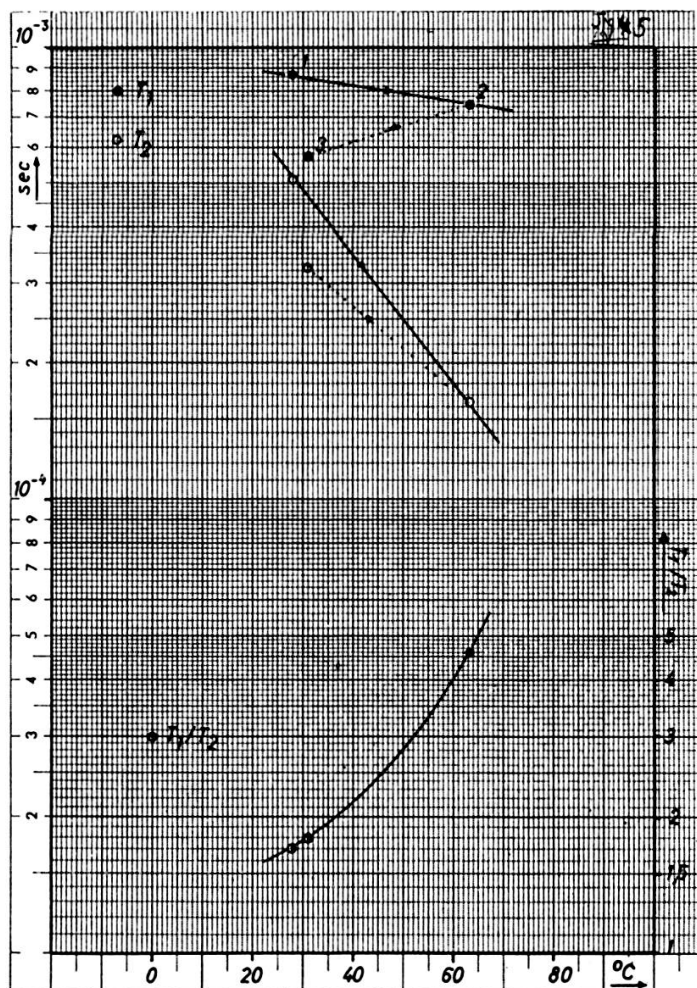


Fig. 5.

Temps de relaxation T_1 et T_2 des protons en solution aqueuse de CrCl_3 (modification verte) et rapport T_1/T_2 , en fonction de la température. Concentration: environ 10^{20} Ions/cm³.

pérature. Il faut distinguer deux cas. Quand le temps de corrélation du mouvement thermique τ_c est plus court que le temps de relaxation électronique T_E , on a:

$$T_1 = c_1 \cdot \frac{T}{\eta} \quad \text{pour} \quad \tau_c < T_E \quad (1)$$

(c_1 : constante qui dépend de l'ion; η : viscosité). Dans le cas contraire, la théorie donne:

$$T_1 = c_2 \cdot \frac{1}{T_E} \quad \text{pour} \quad \tau_c > T_E \quad (2)$$

(c_2 : constante, qui dépend de l'ion). Quant à T_2 , on a toujours:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + c_3 T_E \quad (3)$$

(c_3 : constante, qui dépend de l'ion).

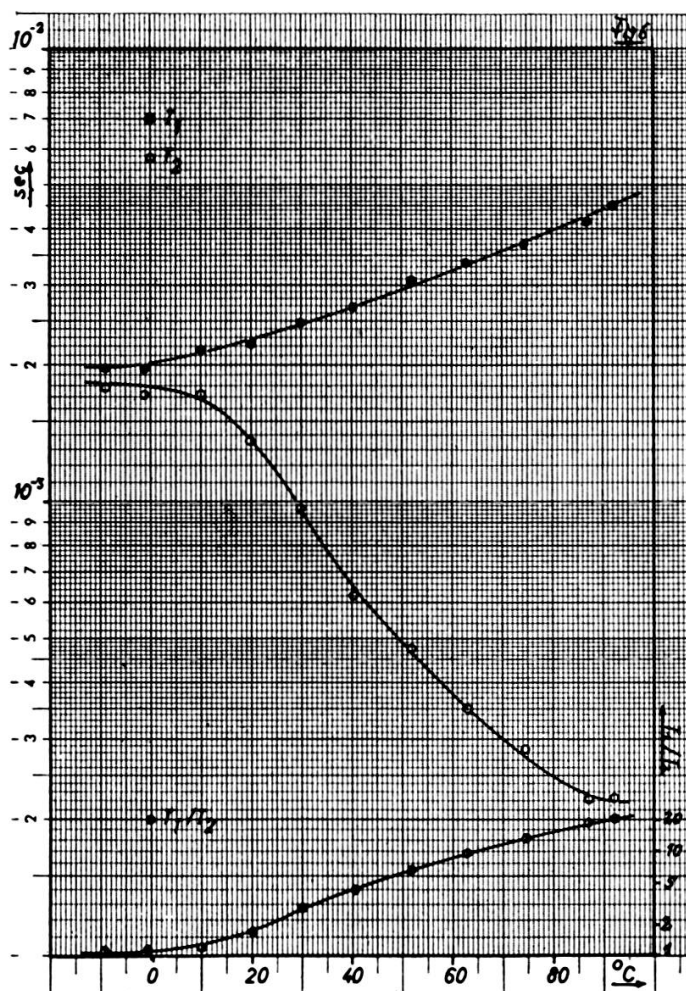


Fig. 6.

Temps de relaxation T_1 et T_2 des protons en solution aqueuse de VOSO_4 et rapport T_1/T_2 , en fonction de la température. Concentration: $3 \cdot 10^{20}$ Ions/cm³.

Ces équations sont valables seulement en première approximation, pour des solutions aqueuses et dans un champ magnétique assez fort. Le terme $C_3 \cdot T_E$ représente l'influence du couplage indirect des spins.

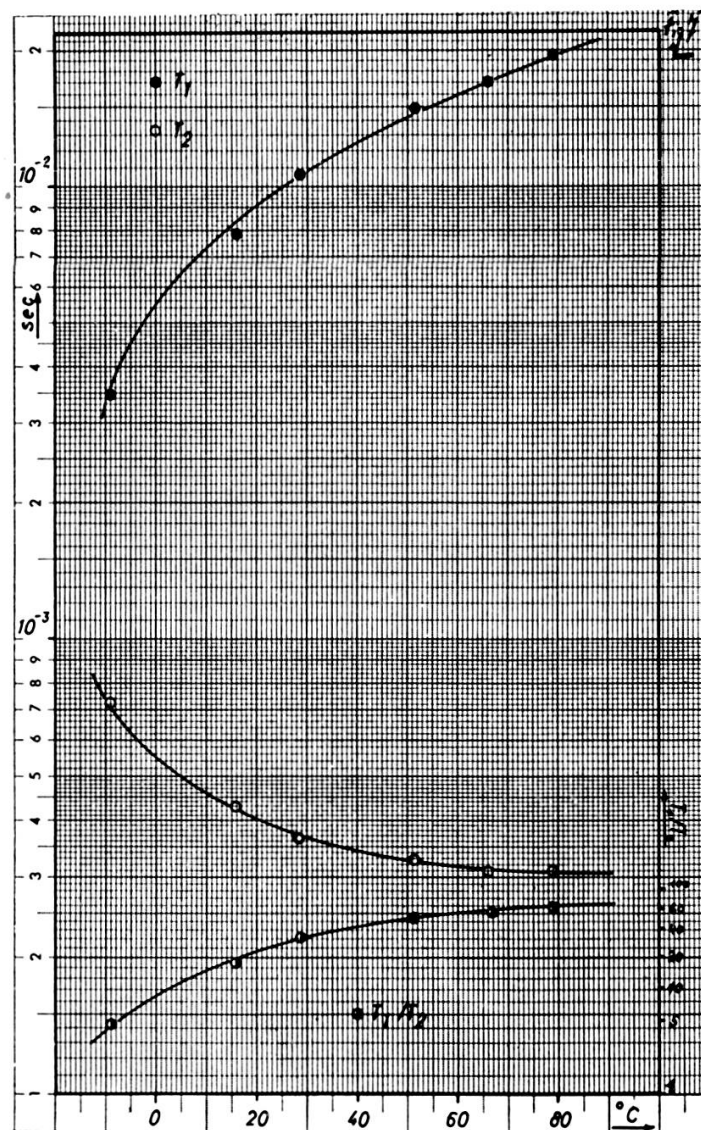


Fig. 7.

Temps de relaxation T_1 et T_2 des protons en solution aqueuse de $VOSO_4$ et rapport T_1/T_2 , en fonction de la température. Concentration: $4,4 \cdot 10^{19}$ Ions/cm³.
La solution était 3 fois normale en H_2SO_4 .

Pour expliquer nos mesures avec ces équations, nous avons supposé que le temps de relaxation électronique T_E dépend de la température selon la courbe indiquée dans la figure 9. (Une courbe qui a un maximum au lieu

d'un minimum donne les mêmes résultats; nous avons choisi la courbe de la figure 9 parce qu'on a une courbe similaire pour le temps de relaxation nucléaire T_1 [5]. Le point où un ion se trouve à 0° C dépend de la structure de l'ion envisagé. Quand on augmente la température, le temps de relaxation électronique T_E diminue chez les ions qui se trouvent à gauche du mini-

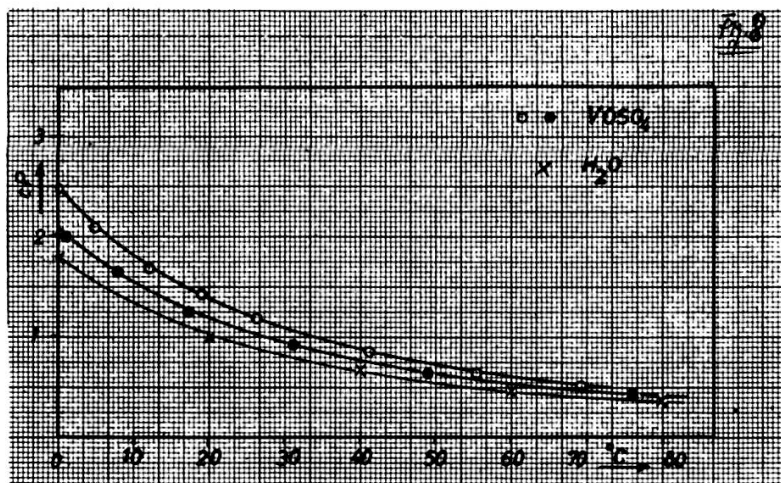


Fig. 8.

Viscosité de solutions aqueuses de $VOSO_4$ en fonction de la température.

○ $VOSO_4$ en eau pure ($3 \cdot 10^{20}$ Ions/cm³, voir fig. 6).

● $VOSO_4$ en acide sulfurique 3-normale, $4,4 \cdot 10^{19}$ Ions/cm³, voir fig. 7.

× viscosité de l'eau pure.

mum et augmentent chez les ions à droite. Nous avons indiqué les deux points où τ_c est égal à T_E . A l'aide de cette courbe des équations (1) à (3) on peut obtenir les temps de relaxation nucléaire T_1 et T_2 en fonction de la température.

Au-dessus des deux points marqués $T_E = \tau_c$ l'équation (1) est valable, T_1 doit augmenter avec la température — la viscosité diminue toujours —, nous avons indiqué l'accroissement de T_1 dans les petits diagrammes *a* et *b*. Dans l'équation (3) on peut négliger le premier terme pour des valeurs de T_E assez grandes, T_2 et T_E sont alors inversement proportionnels. Par conséquent, à gauche du minimum, T_2 augmente en fonction de la température (diagramme *a*) et diminue à droite (diagramme *b*). Le rapport T_1/T_2 est plus grand que 1 dans le cas $\tau_c < T_E$, envisagé.

Au-dessous des points $\tau = T_E$, l'équation (2) vaut pour T_1 ; T_1 et T_E sont inversement proportionnels. Dans l'équation pour T_2 on peut négliger

le deuxième terme, quand T_E n'est pas grand; T_1 est donc égal à T_2 . On obtient alors deux courbes presque identiques pour T_1 et T_2 . A gauche (diagramme *e*), les temps de relaxation des protons croissent, à droite (diagramme *f*), ils diminuent en fonction de la température. Evidemment,

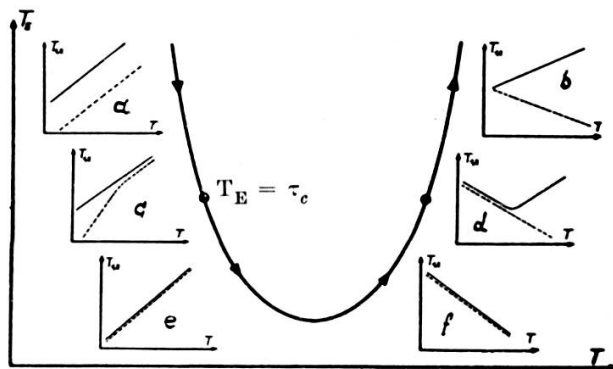


Fig. 9.

Modèle pour le temps de relaxation des ions paramagnétiques en fonction de la température.

il y a aussi la possibilité de transitions entre les cas extrêmes *a* et *e*, ou entre *b* et *f*. Alors on a $T_E \approx \tau_c$ et on obtient respectivement les diagrammes *c* et *d*. Les diagrammes *a* à *f* sont bien en accord avec les résultats expérimentaux représentés dans les figures 1 à 7.

Les résultats publiés des mesures directes des temps de relaxation électronique des ions ne nous permettent pas encore de dire si notre courbe pour T_E est juste ou si elle est seulement un modèle satisfaisant aux équations (1) à (3) de la théorie de Bloembergen. Dans le dernier cas, ces équations sont incomplètes.

LITTÉRATURE

1. ZIMMERMAN, J. R., *J. chem. Phys.*, 22, 950 (1954).
2. RIVKIND, A. I., *DAN SSSR*, 102, 1107 (1955).
3. LAUKIEN, G., J. SCHLÜTER, *Z. Phys.*, 146, 113 (1956).
4. HAUSSER, R., G. LAUKIEN, *Arch. d. Sci.*, 10, 235 (1957).
5. BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL, R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 73, 679 (1948).
6. BLOEMBERGEN, *J. chem. Phys.*, 27, 572 (1957).
7. KOZYREV, B. M., *Disc. Farad. Soc.*, 19, 135 (1955).