

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

Autor(en): **Hausser, R. / Laukien, G.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738898>

## **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.

# 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  $Fe^{2+}$  <sup>1</sup>. 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

---

<sup>1</sup> 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

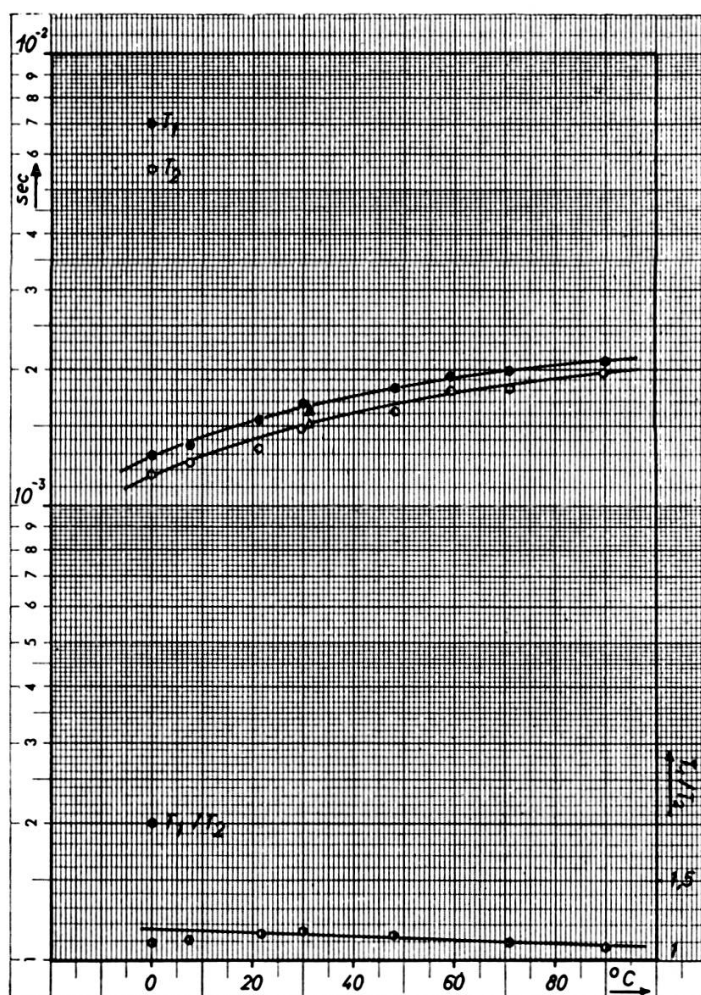


Fig. 1.

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons en solution aqueuse de  $\text{FeSO}_4$  et rapport  $T_1/T_2$  en fonction de la température. Concentration:  $1,0 \cdot 10^{21}$  Ions/cm<sup>3</sup>. 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  $\Delta$  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  $\text{CrCl}_3$  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

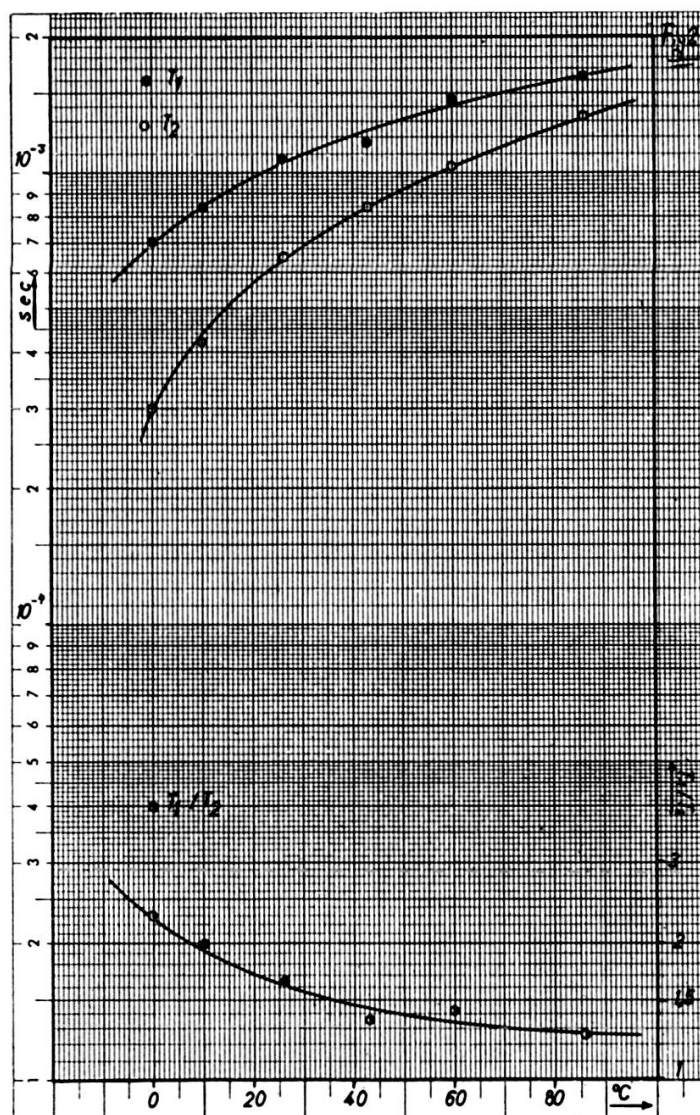


Fig. 2.

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/cm<sup>3</sup>.  
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  $\text{VOSO}_4$  (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

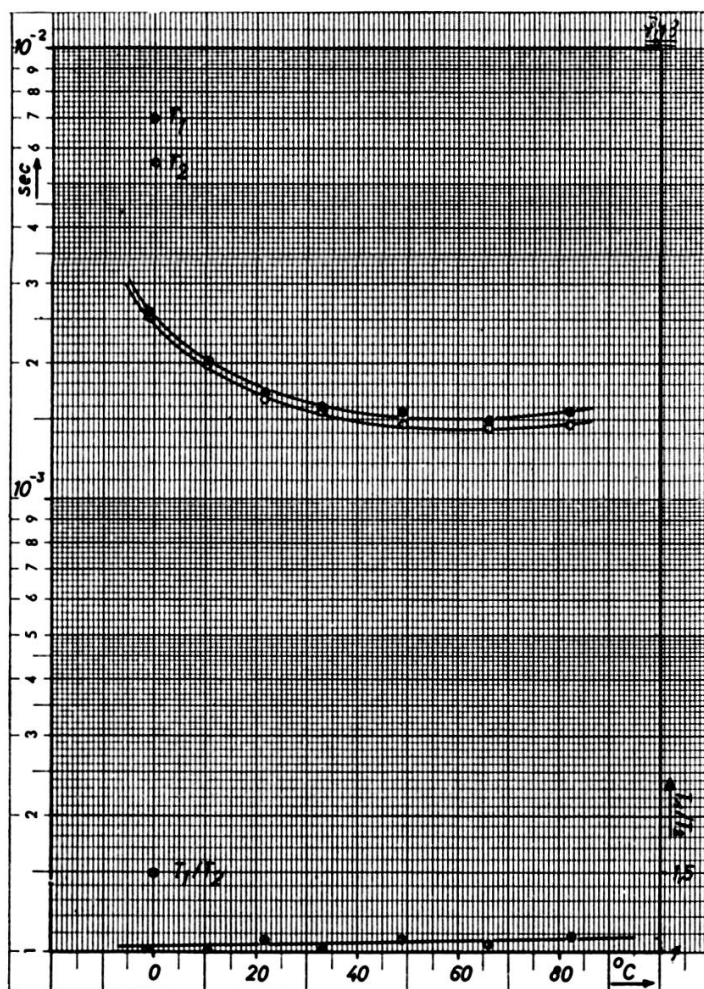


Fig. 3.

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons en solution aqueuse de  $\text{NiSO}_4$  et rapport  $T_1/T_2$ , en fonction de la température. Concentration:  $5,5 \cdot 10^{20}$  Ions/cm<sup>3</sup>.

solutions de  $\text{VOSO}_4$  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  $\text{VOSO}_4$  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-

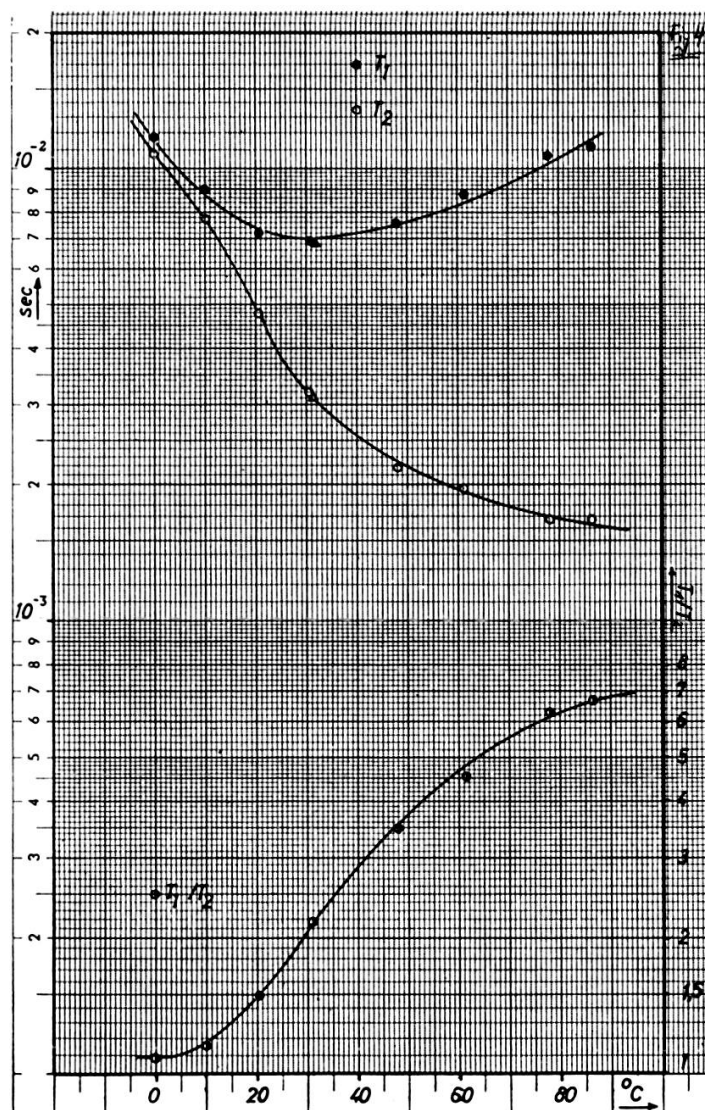


Fig. 4.

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons en solution aqueuse de  $\text{CrCl}_3$  (modification bleue) et rapport  $T_1/T_2$ , en fonction de la température.  
Concentration:  $1,5 \cdot 10^{19}$  Ions/cm<sup>3</sup>.

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-

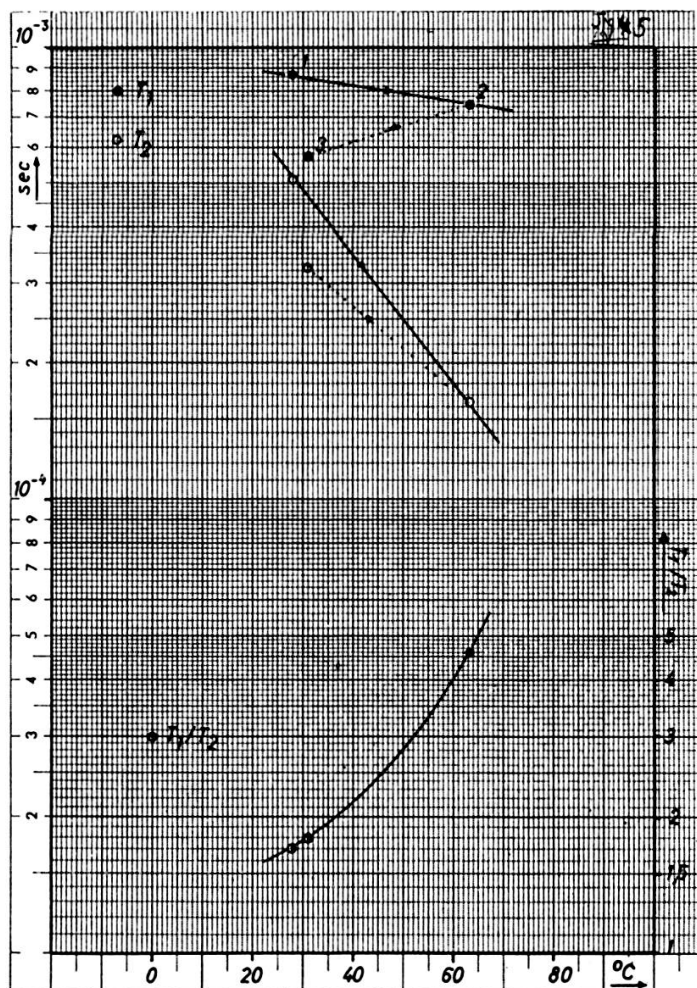


Fig. 5.

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons en solution aqueuse de  $\text{CrCl}_3$  (modification verte) et rapport  $T_1/T_2$ , en fonction de la température. Concentration: environ  $10^{20}$  Ions/cm<sup>3</sup>.

pérature. Il faut distinguer deux cas. Quand le temps de corrélation du mouvement thermique  $\tau_c$  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;  $\eta$ : 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).

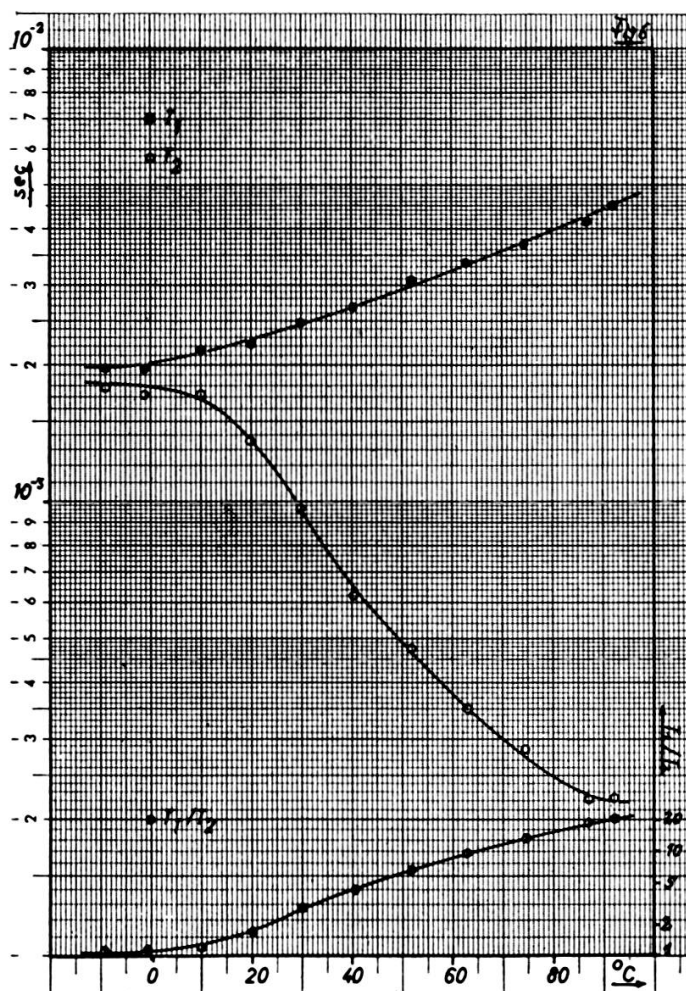


Fig. 6.

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/cm<sup>3</sup>.



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.

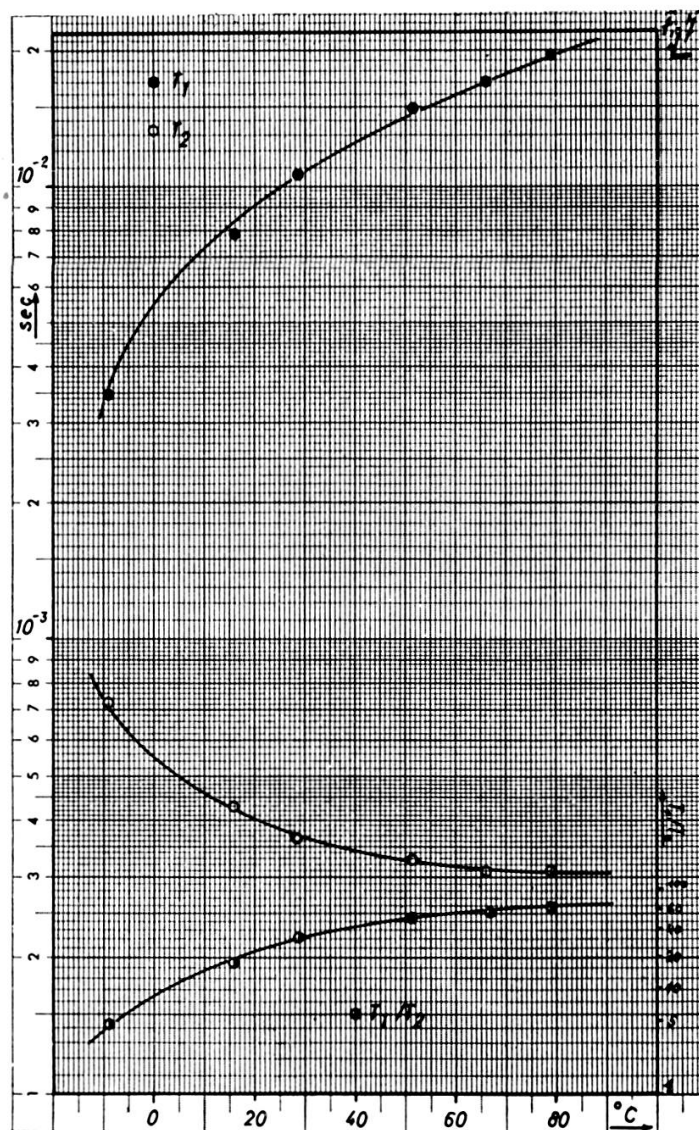


Fig. 7.

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/cm<sup>3</sup>.  
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  $0^\circ$  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-

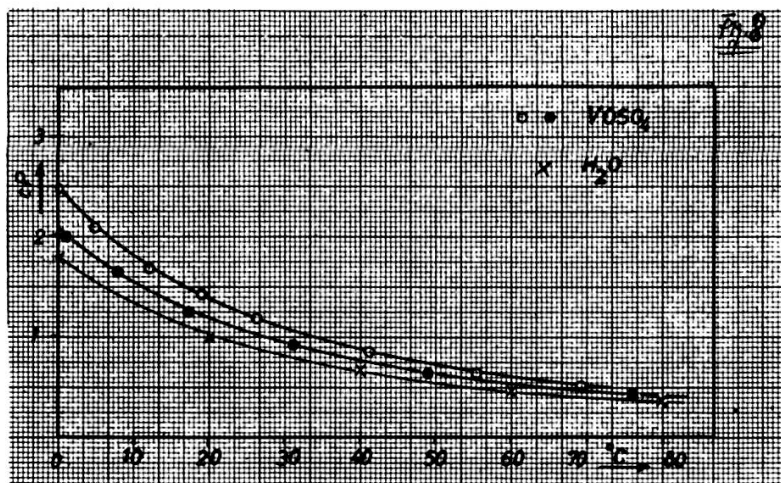


Fig. 8.

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

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

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

× viscosité de l'eau pure.

mum et augmentent chez les ions à droite. Nous avons indiqué les deux points où  $\tau_c$  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,

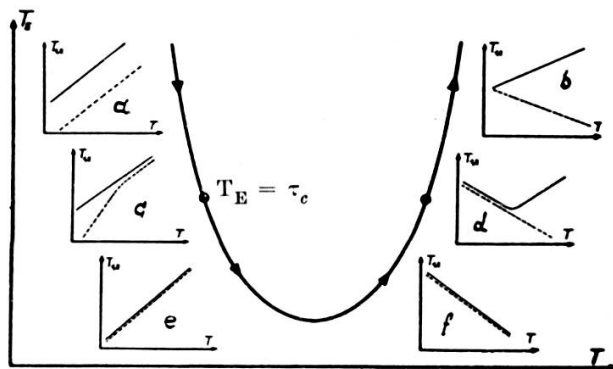


Fig. 9.

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).