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

Artikel: Sur quelques expériences de polarisation nucléaire
Autor: Erb, E. / Motchane, J.-L. / Uebersfeld, J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738902

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

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

Sur quelques expériences de polarisation nucléaire

par E. Erb, J.-L. Motchane, J. Uebersfeld
Ecole supérieure de Physique et Chimie de Paris, Laboratoire du Directeur

---

Le travail présenté devant vous, aujourd'hui, a été effectué dans le laboratoire de M. Lucas, à l'Ecole supérieure de Physique et Chimie de Paris.

Il a permis de mettre en évidence deux phénomènes nouveaux.

Le premier donne lieu à une nouvelle méthode de polarisation dynamique des noyaux dans les solides.

Le second est l'obtention de l'effet Overhauser dans certains solides non métalliques.

Introduction.

Les expériences précédentes de MM. Uebersfeld et Erb avaient montré que les centres paramagnétiques des charbons étaient susceptibles d'interagir avec des centres extérieurs, tels que les molécules d'oxygène ou d'oxyde d'azote, gaz paramagnétiques. Une telle interaction est possible grâce à un couplage dipolaire entre les moments magnétiques des centres paramagnétiques des charbons et ceux des atomes ou molécules adsorbés sur le charbon.

Si maintenant on adsorbe sur un charbon un fluide contenant des spins nucléaires, il semble légitime de penser qu'il existe une interaction entre les moments magnétiques électroniques des charbons, et les moments nucléaires des noyaux.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier cette interaction. Les noyaux choisis pour nos expériences ont été les protons. Les méthodes de double résonance figurent parmi les meilleures méthodes pour étudier les interactions entre les spins électroniques et nucléaires. Ce sont elles que nous avons employées.

I. Description de l'appareillage.

Dans les expériences de double résonance magnétique, l'échantillon est irradié simultanément par deux fréquences différentes. Dans le cas d'expé-

rience de double résonance magnétique en champ intense ($H_0 = 3000$ gauss), on est amené à appliquer à l'échantillon contenant à la fois des spins électroniques et nucléaires:

1° un champ d'hyperfréquence, de fréquence voisine de 9000 MHz;

2° un champ de radiofréquence de 15 MHz pour le proton.

Le champ d'hyperfréquence est produit dans une cavité résonante excitée par un klystron, tandis que le champ de radiofréquence est produit dans une bobine excitée par un oscillateur haute fréquence.

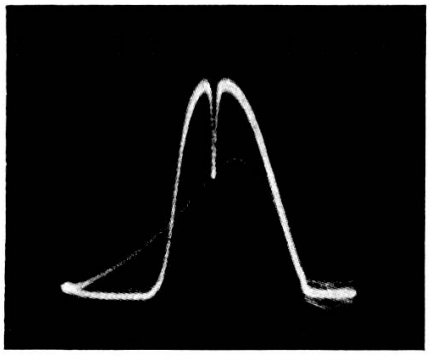

Fig. 1.

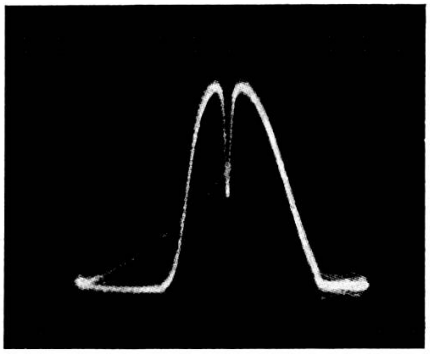

Fig. 2.

Une cavité cylindrique résonant dans le mode TE_{011} a été utilisée.

Le coefficient de surtension de cette cavité est d'environ 10.000, ce qui permet de produire un champ magnétique d'hyperfréquence de 0,5 gauss d'amplitude avec un klystron délivrant une puissance de 100 mW.

La bobine de résonance nucléaire a été placée dans la cavité, de manière à ne pas abaisser la surtension de la cavité. Une bobine rectangulaire respectant les conditions d'orthogonalité des conducteurs et des lignes de champ électrique permet d'obtenir ce résultat. Les figures 1 et 2 montrent le mode du klystron et les courbes de résonance de la cavité, d'abord vide, puis avec la bobine de résonance nucléaire.

II. Expériences de double résonance dans les liquides et les gaz adsorbés sur les charbons.

Des expériences de double résonance ont été effectuées sur des charbons à raies relativement larges (la demi-largeur des raies variait de 2 à 5 gauss) adsorbant les liquides hydrogénés tels que le benzène, le toluène ou des gaz comme l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré.

Soit ν_E et ν_N les fréquences de résonance électronique et nucléaire dans le champ magnétique constant H_0. Lorsqu'on applique à l'échantillon un champ d'hyperfréquence de fréquence $\nu_E - \nu_N$, on observe une augmentation de la polarisation nucléaire, traduite par un accroissement de la raie de résonance nucléaire du proton.

Lorsque, maintenant, on applique à l'échantillon un champ d'hyperfréquence de fréquence $\nu_E + \nu_N$, on constate un accroissement de la polarisation nucléaire avec inversion de la raie de résonance, c'est-à-dire que l'on a affaire à une émission stimulée.

Les clichés 3 et 4 indiquent les résultats expérimentaux pour un échantillon de charbon naturel adsorbant du benzène.

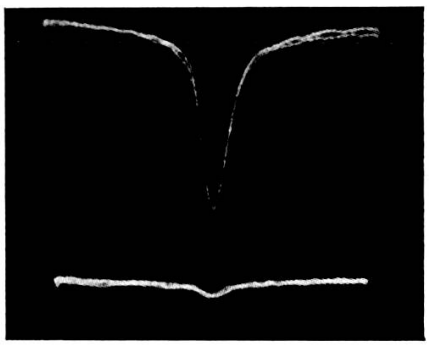

Fig. 3.

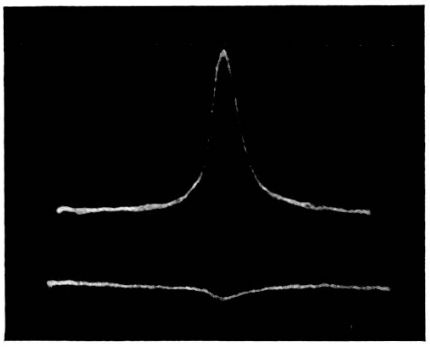

Fig. 4.

Ce nouvel effet peut être interprété par la récente théorie d'Abragam et Proctor sur les doubles résonances dans les solides de la manière suivante:

Considérons un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ et un spin électronique $S = \frac{1}{2}$ dans un corps solide. Soit M_I et M_S les nombres quantiques magnétiques électroniques et nucléaires.

Les quatre niveaux énergétiques A, B, C, D de l'ensemble du système spin électronique et spin nucléaire sans interactions sont disposés de cette façon:

$$\left.\begin{array}{ll} D \text{ ———— } & M_I = +\frac{1}{2} \\ C \text{ ———— } & M_I = -\frac{1}{2} \end{array}\right\} M_S = -\frac{1}{2}$$

$$\left.\begin{array}{ll} B \text{ ———— } & M_I = +\frac{1}{2} \\ A \text{ ———— } & M_I = -\frac{1}{2} \end{array}\right\} M_S = +\frac{1}{2}$$

L'amplitude du signal de résonance nucléaire est proportionnelle aux différences de populations des niveaux A et B ou encore, ce qui revient au même, à celle des niveaux C et D.

Lorsque le système des spins est un équilibre thermodynamique à la température T et que l'on néglige, pour simplifier l'exposé, les différences des populations nucléaires devant les différences de populations électroniques, les populations des quatre niveaux A, B, C, D sont proportionnelles aux quatre nombres 1, 1, $1 - \varepsilon$, $1 - \varepsilon$, où $1 - \varepsilon$ représente le développement limité au premier ordre du facteur de Boltzman relatif aux niveaux électroniques.

On a $\varepsilon = \frac{\gamma_E \hbar H_0}{k T}$ où γE est la valeur absolue du rapport gyromagnétique de l'électron, H_0 le champ magnétique appliqué, $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π, et T la température absolue.

En l'absence d'interactions entre spins électroniques et nucléaires, les transitions $A \rightleftarrows D$ ou $B \rightleftarrows C$ sont interdites par les règles de sélection. Seules les transitions purement électroniques $A \rightleftarrows C$ et $B \rightleftarrows D$, ou purement nucléaires $A \rightleftarrows B$ et $C \rightleftarrows D$ sont permises.

En présence d'interactions dipolaires, les transitions $A \rightleftarrows D$ et $B \rightleftarrows C$ ne sont plus strictement interdites, car les états propres de l'Hamiltonien comprenant le terme d'interaction sont des mélanges des états propres A, B et C, D.

Un champ d'hyperfréquence intense dont l'énergie correspond à ces transitions peut donc rendre égal les populations des niveaux A et D ou des niveaux B et C, suivant la fréquence de ce champ.

Si, de plus, on se trouve dans le cas où les processus de relaxation électroniques sont assez énergiques pour maintenir la distribution d'équilibre de Boltzman entre les sous-niveaux Zeeman électroniques, les populations des quatre niveaux A, B, C, D deviennent visiblement proportionnelles aux quatre nombres $1, \frac{1}{1-\varepsilon}, 1 - \varepsilon, 1$, quand on applique un champ d'hyperfréquence de fréquence $(\nu_E + \nu_N)$.

De même, si la fréquence du champ d'hyperfréquence appliqué est $\nu_E - \nu_N$, les populations des quatre niveaux deviennent alors $\frac{1}{1-\varepsilon}$, 1, 1, $1 - \varepsilon$.

On rend ainsi bien compte du nouvel effet observé et en particulier de l'émission stimulée obtenue dans le premier cas.

En effet, on voit qu'il apparaît entre les sous-niveaux nucléaires A et B et C et D une différence de population appréciable de l'ordre de grandeur de la différence des populations électroniques lorsque les spins électroniques sont en équilibre thermodynamique.

Ce raisonnement suppose, d'une part, que le temps de relaxation des spins électroniques soit beaucoup plus court que celui des spins nucléaires, et que, d'autre part, la relaxation nucléaire se fasse par l'intermédiaire de l'interaction des spins électroniques.

III. Généralisation du nouvel effet de polarisation nucléaire aux autres substances contenant des impuretés paramagnétiques: substances irradiées. – Dilution paramagnétique dans les solides.

A l'encontre de ce qui se passe dans l'effet Overhauser, le mouvement relatif des spins électroniques et des spins nucléaires n'est plus indispensable pour fournir l'énergie nécessaire à l'augmentation de la polarisation nucléaire. On peut donc observer par cette méthode une augmentation de la polarisation nucléaire dans les solides.

Trois séries d'expériences ont été faites à ce sujet:

a) Les premières ont consisté à observer la résonance nucléaire du proton dans les fluides hydrogènes adsorbés sur un charbon, après les avoir fait passer par refroidissement à l'état solide. La raie de résonance nucléaire prend alors l'allure d'une raie de solide (largeur beaucoup plus grande) mais le phénomène de polarisation garde les mêmes caractéristiques;

b) La deuxième série d'expériences a été faite en utilisant des substances organiques irradiées par les rayons γ du cobalt 60 à la dose de 5×10^6 de roentgens. On a choisi une substance cristallisée, le glycocolle, et une substance amorphe, le polymétacrylate de méthyle, c'est-à-dire le plexiglas, dans lesquels l'irradiation donne naissance à des centres paramagnétiques. La résonance nucléaire du proton est observée dans ces deux cas. L'effet de polarisation précédemment décrit se produit également, mais de manière moins intense;

c) La troisième série d'expériences a porté sur des dissolutions de diphenylpycrilhydrazil (D.P.P.H.) dans du plexiglas, sur lesquelles on observe une augmentation de la polarisation nucléaire du proton avec ou sans retournement de la raie de résonance, suivant la fréquence du champ d'hyperfréquence appliqué, augmentation comparable en intensité à celle obtenue avec les charbons.

IV. Extension de l'étude précédente au cas des charbons a raie étroite. Obtention de l'effet Overhauser classique. Interprétation par l'effet d'échange.

Le nouvel effet de polarisation nucléaire n'a pu être observé dans les fluides adsorbés sur les charbons dont la raie de résonance paramagnétique a une demi-largeur inférieure à 1 gauss.

On observe alors un accroissement de la polarisation nucléaire due à l'effet Overhauser classique.

L'effet Overhauser a également été observé sur le proton du D.P.P.H. solide. Cette dernière observation peut dans certains cas être masquée par la présence d'un phénomène supplémentaire de résonance électronique du D.P.P.H. qu'il est nécessaire d'éliminer.

Ces deux résultats portant sur des corps dont la raie de résonance électronique est rétrécie par échange conduisent à penser, d'après une suggestion de M. Abragam, que c'est le processus d'échange des spins électroniques qui permet le transfert d'énergie aux spins nucléaires, transfert indispensable à l'accroissement de polarisation nucléaire dans l'effet Overhauser.

En conclusion, à l'aide de notre spectromètre permettant l'observation simultanée de la résonance électronique et nucléaire, une nouvelle méthode de polarisation nucléaire a été introduite.

La possibilité, par cette méthode, d'obtenir une émission stimulée, conduit à la construction de maser.

Cette méthode doit se montrer fructueuse dans le domaine de la résonance nucléaire.

Elle peut permettre en particulier d'étudier plus aisément la polarisation des noyaux radio-actifs et d'isotopes rares à l'état solide, tels que le carbone 13.

Elle a de plus l'avantage sur la méthode d'Overhauser de s'appliquer aux basses températures. Enfin, du point de vue physico-chimique, l'application particulière qui en est faite aux substances adsorbées sur les charbons, ouvre une voie à la recherche des processus d'adsorption.