

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Band: 13 (1960)
Heft: 1

Artikel: Réalisations d'appareils de résonance magnétique nucléaire : en vue de leur application à la mesure des champs magnétiques et à l'étude des phénomènes catalytiques
Autor: Guyot de la Hardrouyère, M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738487>

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: 19.11.2024

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

RÉALISATIONS D'APPAREILS DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

en vue de leur application
à la mesure des champs magnétiques et à l'étude
des phénomènes catalytiques

PAR

M. GUYOT DE LA HARDROUYÈRE

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1956 à 1959 au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre maître, M. le Professeur Prettre, notre respectueux attachement et notre reconnaissance pour avoir mis à notre disposition toutes les ressources de son laboratoire.

Nous remercions M. le Directeur du C.N.R.S., et MM. les membres de la Commission de chimie-physique, pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée, ainsi que M. le Professeur Bauer, notre parrain de recherches, qui a suivi nos travaux.

Que MM. les Professeurs Prettre, Colonge, Bernard et Grivet, ainsi que M. Béné, Maître de Conférences, trouvent ici l'expression de notre gratitude pour avoir accepté d'être les membres de notre jury, et pour les critiques et suggestions dont ils nous ont fait bénéficier au cours de l'exécution de nos expériences et de la rédaction des résultats.

Nous remercions également M. Long, Directeur aux Services Centraux de Recherches de la S.E.C.E.M. & A.E.U., qui nous a apporté une aide précieuse en mettant à notre disposition les moyens matériels et une partie du personnel de l'atelier A.R.A.M. qu'il dirige.

Notre reconnaissance se porte essentiellement vers M. de Fromont, ingénieur à l'A.R.A.M., qui nous a aidé à monter ce laboratoire, et vers le groupe de spectroscopie hertzienne de l'Université de Genève qui a guidé nos débuts dans cette technique nouvelle pour nous.

Il nous est particulièrement agréable de remercier nos collègues de laboratoire, sans qui ce travail d'équipe n'eut pas été possible, notamment MM. Nageotte et Demarquay, qui ont activement participé à la préparation des échantillons, à la réalisation des expériences et à leur interprétation théorique.

Nous ne saurions oublier la participation technologique précieuse apportée par les techniciens de l'A.R.A.M. et du Laboratoire de Chimie Industrielle au cours de la construction de nos appareils, ni le climat sympathique qu'ont su créer tous nos camarades du Laboratoire.

INTRODUCTION

La découverte des phénomènes de résonance magnétique, branche de la spectroscopie hertziennne, trouve ses origines dans les travaux sur la relaxation faits par Debye (relaxation dipolaire électrique, de 1910 à 1925) et par Gorter (relaxation paramagnétique, de 1936 à 1945). L'observation des premières raies a été faite par Rabi [61], en 1938, lors de son expérience historique sur des jets moléculaires, réalisée dans des conditions techniques particulièrement délicates.

Cependant les difficultés de production des jets moléculaires et atomiques ne permettaient pas d'envisager un développement considérable de la méthode de Rabi. Ce dernier a eu le mérite d'apporter une preuve expérimentale formelle sur la possibilité d'obtenir des spectres d'absorption d'origine purement dipolaire magnétique. L'importance actuelle de la spectroscopie de résonance magnétique est due à la possibilité de détecter le phénomène dans la matière à l'état condensé. Les premiers expérimentateurs furent :

Dans le domaine des ondes ultra-courtes, en 1945, Zavoïsky et Cumerov [84] (Résonance paramagnétique électronique);

Dans le domaine des ondes de fréquence radio, en 1945, Purcell [60] et Bloch [9] (Résonance paramagnétique nucléaire), qui obtinrent le prix Nobel pour cette découverte.

En résonance magnétique nucléaire, les nombreux travaux entrepris jusqu'à présent ont permis la réalisation d'appareils très perfectionnés, fondamentalement identiques, mais adaptés chacun à un emploi expérimental particulier. On peut distinguer deux grandes classes de spectromètres: ceux qui permettent une excitation permanente du phénomène (onde entretenue), et ceux qui sont basés sur l'étude de l'évolution libre du système considéré (excitation par impulsions). Ce sont les spectromètres à onde entretenue qui ont été les plus utilisés par les chercheurs, et qui ont donné lieu à des fabrications commerciales de série; on les divise en deux groupes:

a) *Les spectromètres large bande.*

Ces appareils ont pour but l'étude de la forme et de l'amplitude des raies; leur caractéristique essentielle est la sensibilité; ce sont en quelque sorte des « détecteurs » de noyaux. Le récepteur doit avoir une bande passante suffisante (quelques dizaines de kHz) pour fournir sans déformation la plupart des fréquences du spectre de Fourier du signal produit périodiquement.

b) *Les spectromètres haute résolution.*

On se contente avec ces appareils de produire le signal de résonance une seule fois, par un passage très lent. La bande passante du récepteur est pratiquement nulle. Par contre, la stabilité de la fréquence de l'onde entretenue et celle du champ magnétique continu utilisés sont particulièrement grandes (une partie pour cent millions); l'homogénéité spatiale du champ magnétique est poussée à l'extrême. Ces spectromètres sont spécialement adaptés à l'étude des multiplets très étroits, rencontrés exclusivement dans les liquides.

Les applications de la résonance magnétique nucléaire sont très nombreuses. En physique, ce fut tout d'abord une méthode de mesure précise des constantes nucléaires, et il en a découlé une amélioration sensible sur la détermination des constantes physiques fondamentales. Mais l'application la plus répandue actuellement est la mesure et la régulation des champs magnétiques homogènes et des grandeurs associées.

En chimie, la résonance magnétique nucléaire a permis parfois de résoudre des problèmes délicats d'identification et d'analyse. C'est une méthode puissante d'étude des perturbations que subit le système de noyaux considéré. Mais c'est aux études de structure que l'on doit le développement de cette technique; elle ne détrône pas les moyens d'investigation déjà connus (rayons X, infrarouge...), mais les complète, particulièrement dans le cas des noyaux légers. Nous nous sommes intéressés essentiellement à l'application de la résonance magnétique nucléaire aux phénomènes de catalyse.

Du point de vue industriel, il est bien peu de fabrications chimiques qui ne fassent actuellement appel à la catalyse. Pourtant le

rôle complexe des catalyseurs n'est encore que rarement élucidé. Les études, dans ce domaine, font souvent appel à des techniques physiques. La résonance magnétique nucléaire semble être susceptible de fournir d'intéressants résultats; mais les études entreprises sont encore peu nombreuses, et les chercheurs se sont surtout intéressés à la phase adsorbée, sans examiner le solide lui-même.

Le but des recherches que nous avons entreprises est l'étude et la mise au point d'un appareillage de résonance nucléaire adapté à des mesures concernant les catalyseurs et les phénomènes catalytiques. Nous avons ainsi été conduits à construire plusieurs oscillateurs, et à faire une étude approfondie sur chacun d'eux; une de ces études a permis en outre l'élaboration d'un gauss-mètre à résonance magnétique nucléaire complet.

Nous nous proposons d'exposer successivement les éléments de théorie utiles à la détermination des conditions expérimentales, puis les types d'oscillateurs sur lesquels ont porté nos essais. Nous décrivons ensuite les mesures que nous avons effectuées, dans les domaines physique et chimique.

CHAPITRE PREMIER

ÉLÉMENTS DE THÉORIE

§ 1. PRINCIPE D'UNE EXPÉRIENCE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. CARACTÉRISTIQUES. CONSÉQUENCES.

Pour réaliser une expérience de résonance magnétique nucléaire, on prend un générateur de faible puissance délivrant une onde hertzienne de fréquence F_0 ; ce générateur a pour but d'exciter le phénomène. Un récepteur sensible, accordé sur la même fréquence F_0 que l'émetteur, décele la résonance.

Emetteur et récepteur sont munis de blindages suffisants pour être électromagnétiquement isolés l'un de l'autre. Les mesures se font à l'aide d'un système sensible au phénomène de résonance; ce système est couplé d'une part au générateur, d'autre part au récepteur, la manière de réaliser ce couplage variant d'un appareil à l'autre.

Le système sensible à la résonance comporte en particulier une bobine, entourant l'échantillon, accordée sur la fréquence F_0 par un condensateur. La résonance du circuit oscillant ainsi formé est très aiguë pour la fréquence F_0 ; dans ces conditions, le signal qui parvient au récepteur par l'intermédiaire de ce circuit est sensible à toute variation, même très faible, des caractéristiques électriques de la bobine (en particulier self L et résistance R à la fréquence F_0).

La sensibilité des spectromètres à résonance magnétique nucléaire est, nous le voyons d'ores et déjà, liée directement à la qualité de la bobine réceptrice, c'est-à-dire à son coefficient de surtension Q . L'obtention de coefficients Q élevés, de l'ordre de 100, pose un problème technique d'autant plus complexe que les dimensions géométriques de la bobine sont souvent imposées.

La bobine réceptrice est plongée dans un champ magnétique constant et homogène \vec{H} ; l'axe de la bobine est placé perpendiculairement à \vec{H} . Si l'on fait varier lentement \vec{H} , il se produit un phénomène

de résonance magnétique pour une valeur particulière \vec{H}_0 telle que:

$$\omega_0 = 2\pi F_0 = \gamma |\vec{H}_0|$$

γ = constante, caractéristique du noyau considéré.

Au moment où se passe le phénomène, on peut considérer que l'échantillon crée un couplage supplémentaire entre l'émetteur et le récepteur. Excitation et réception pouvant être géométriquement indépendantes, il s'agit bien, comme l'a défini Bloch [7, 10], d'une véritable induction d'origine nucléaire.

Si nous remarquons de plus que le champ excitateur hertzien est perpendiculaire au champ continu \vec{H}_0 , il est possible d'attribuer la variation des caractéristiques de la bobine réceptrice à l'apparition d'une perméabilité magnétique transversale μ_{\perp} , mesurée perpendiculairement au champ directeur. A cette perméabilité particulière sera associée une susceptibilité χ_{\perp} qui reliera l'aimantation M_{\perp} au champ hertzien excitateur. Dès lors, comme pour la susceptibilité longitudinale, on utilisera une représentation imaginaire pour la susceptibilité transversale, et on écrira:

$$\chi_{\perp} = \chi'_{\perp} - i\chi''_{\perp}$$

Cette représentation réunit sous une seule variable χ_{\perp} les variations de L et de R, proportionnelles respectivement à χ'_{\perp} et χ''_{\perp} [25].

La susceptibilité transversale obéit aux mêmes lois que la susceptibilité longitudinale; en particulier, on trouve là aussi la loi de Curie:

$$\chi_{\perp} T = \text{constante}$$

qui montre l'intérêt de travailler à basse température. De plus, les relations de Kramers-Krönig [40, 41] sont valables; ces relations s'écrivent:

$$\chi'(\omega) - \chi'(\infty) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi''(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

$$\chi''_{\omega} = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \omega \frac{\chi'(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

En résonance nucléaire, χ_{\perp} tend rapidement vers zéro lorsque ω' s'éloigne de ω : les raies sont très étroites. On peut donc écrire:

$$\chi'_{\perp}(\infty) = 0 \quad \omega'^2 - \omega^2 \simeq 2\omega(\omega' - \omega) \simeq 2\omega'(\omega' - \omega)$$

D'où des formules simplifiées:

$$\chi'_{\perp}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathbf{P} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\chi''_{\perp}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathbf{P} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Pour situer dans le domaine expérimental les caractéristiques des phénomènes de résonance magnétique nucléaire, précisons que le domaine de fréquence utilisé s'étend des ondes métriques (100 MHz) aux ondes kilométriques (quelques kHz). Les champs \vec{H}_0 correspondants s'étendent de 0,1 à 15.000 gauss. De plus, le phénomène ne se produit que si les noyaux examinés sont pourvus de moments magnétiques; cette propriété est fort heureusement très répandue: les seuls noyaux qui en sont dépourvus sont les noyaux dont les nombres de protons et de neutrons sont tous deux pairs [14].

Dans la suite de cet exposé, nous aurons essentiellement à nous occuper de phénomènes et de grandeurs mesurés perpendiculairement à \vec{H}_0 . Pour simplifier les notations, nous écrirons donc les grandeurs transversales sans indice (par exemple M au lieu de M_{\perp}).

§ 2. IMAGES APPROXIMATIVES DU PHÉNOMÈNE.

a) Assimilation à une aiguille aimantée.

Considérons un aimant donnant un champ uniforme \vec{H}_0 entre ses pôles. Imaginons dans son entrefer un dipôle magnétique de moment magnétique $\vec{\mu}$ et de moment d'inertie \vec{I} . Ce dipôle, écarté de sa position d'équilibre, oscillera avec une pulsation:

$$\omega_0 = \sqrt{|\vec{\mu}| |\vec{H}_0| / |\vec{I}|}$$

Si l'on associe au champ \vec{H}_0 un champ magnétique alternatif et sinusoïdal \vec{H}_I , de pulsation ω très voisine de ω_0 , perpendiculaire à \vec{H}_0 , on pourra entretenir et amplifier les oscillations du dipole à la fréquence $\omega \simeq \omega_0$.

Cette image est simpliste, mais justifie bien le terme de «résonance».

b) *Assimilation à un gyroscope aimanté.*

Les moments magnétiques dipolaires nucléaires résultent du spin, qu'on peut se représenter comme un mouvement de rotation des noyaux sur eux-mêmes. Plutôt qu'un simple dipole magnétique immobile, il est préférable de considérer un gyroscope libre autour de son centre de gravité, et dont l'axe, puissamment aimanté, s'oriente dans le champ continu \vec{H}_0 . Il y a précession, à la fréquence ω_0 .

L'excitation apportée par le champ \vec{H}_I provoque alors non plus une oscillation plane, mais un entretien et une amplification du mouvement de précession à la vitesse angulaire ω_0 autour de l'axe formé par \vec{H}_0 ; ce mouvement se fait en concordance de phase avec une des deux composantes circulaires du champ linéaire et sinusoïdal \vec{H}_I . On démontre que l'influence de l'autre composante (tournant en sens contraire du gyroscope) est en général pratiquement négligeable [8, 67].

La relation liant ω_0 à \vec{H}_0 est dès lors linéaire, alors que, dans le cas simple du dipole magnétique, elle était quadratique.

Le modèle gyroscopique représente avec une approximation suffisante le mouvement des noyaux. Il faut cependant préciser que, le spin étant le seul bon nombre quantique, il n'y a pas d'écart entre la direction du moment cinétique \vec{a} du gyroscope et la direction de son axe de rotation, suivant laquelle le moment magnétique $\vec{\mu}$ est fixé. D'autre part, il faudra s'occuper non pas d'un gyroscope unique, mais d'une assemblée de gyroscopes. Ceci va nous permettre d'introduire dans les équations de mouvement les temps de relaxation T_1 et T_2 , qui traduiront la façon dont s'effectue le passage du désordre naturel à l'ordre imposé par les conditions expérimentales. Le gyroscope équivalent moyen de l'assemblée de noyaux verra son équation de mouvement corrigée par des termes tenant compte des temps de relaxation; la théorie ainsi conçue, que nous exposerons plus loin, sera donc semi-macroscopique.

§ 3. TEMPS DE RELAXATION.

Comme l'a fait remarquer F. Bloch dans son mémoire original [7], l'assemblée de noyaux est soumise essentiellement à deux genres de perturbations: celles d'origine thermique, et celles dues aux actions internucléaires magnétiques. Ces perturbations sont à l'origine de champs internes qui, bien que généralement beaucoup plus petits que les champs appliqués externes, ont de l'importance à cause de leurs effets cumulatifs sur de longues périodes de temps.

Nous examinerons séparément les modifications (portant sur le moment magnétique résultant \vec{M} de l'assemblée de noyaux) dues à l'agitation thermique et à l'action internucléaire. Ces deux actions sont toutes deux aléatoires, mais présentent une différence importante: seules les perturbations thermiques peuvent affecter l'énergie du système de spins, tandis que les actions internucléaires laissent cette énergie inchangée.

a) *Temps de relaxation longitudinal* T_1 .

C'est le champ extérieur \vec{H}_0 qui est à l'origine de la plus grosse partie de l'énergie du système de noyaux. Il est donc logique de mesurer les perturbations, affectant cette énergie, dans le sens de \vec{H}_0 . Elles se manifesteront par le fait que, lorsqu'on établit le champ \vec{H}_0 , la composante longitudinale \vec{M} n'atteint pas instantanément sa valeur d'équilibre; l'approche de l'équilibre se fait au contraire selon une loi que nous supposerons exponentielle. La constante de temps de cette exponentielle est T_1 , temps de relaxation longitudinal. T_1 est aussi appelé temps de relaxation spin-milieu, pour rappeler qu'il conditionne les échanges d'énergie entre le système de spins et les autres degrés de liberté du système.

b) *Temps de relaxation transversal* T_2 .

Lorsque l'équilibre du système de noyaux, plongés dans le champ \vec{H}_0 , est obtenu, chaque moment élémentaire fait en moyenne avec la direction du champ \vec{H}_0 un angle aigu; ceci nous permet de définir

une composante longitudinale macroscopique, résultante des composantes élémentaires. Mais la résultante transversale est nulle, car ses composantes individuelles sont orientées au hasard.

L'excitation apportée par le champ haute fréquence se traduit par une mise en phase des mouvements de précession élémentaires, et donc par l'apparition d'une composante transversale macroscopique du moment magnétique \vec{M} . Comme dans le cas de la composante longitudinale, l'équilibre final est atteint exponentiellement, avec une constante de temps T_2 . Cette constante de temps T_2 s'appelle temps de relaxation transversal, ou spin-spin; la deuxième dénomination rappelle que c'est l'action internucléaire qui est à l'origine de T_2 , en partie tout au moins.

T_2 caractérise l'action de toutes les perturbations n'affectant pas l'énergie globale du système de spins, mais susceptibles de redistribuer cette énergie entre les dipôles. Ces perturbations modifient légèrement la vitesse de précession des moments élémentaires, sans changer l'angle formé par les moments avec \vec{H}_0 . Mais nous devons remarquer que toutes les causes perturbatrices qui, par leur action énergétique, fixent la valeur de T_1 , agiront d'autant mieux sur T_2 que l'énergie requise pour cette action est sensiblement nulle; les perturbations de type énergétique n'étant pas les seules à agir sur T_2 , on aura toujours:

$$T_2 \leq T_1$$

Signalons enfin que les estimations théoriques, précisées par les mesures expérimentales, montrent que l'on peut rencontrer les temps T_1 et T_2 les plus variés. Suivant les échantillons, T_1 se situe de 10^{-5} s à plusieurs jours.

§ 4. EQUATIONS DE BLOCH.

Tout ce que nous avons exposé qualitativement rentre d'une façon rigoureuse dans les équations de mouvement établies par F. Bloch [7], et dont la résolution exprime quantitativement les résultats fournis par l'expérience dans le cas des liquides.

\vec{M} étant le moment magnétique de l'assemblée de noyaux et \vec{A} le moment cinétique correspondant, nous appellerons « rapport gyro-magnétique » la quantité :

$$\gamma = \frac{\vec{M}}{\vec{A}}$$

Le théorème classique du moment cinétique exprime que la dérivée du moment cinétique par rapport au temps est égale au moment des forces appliquées. Dans notre cas, ce théorème s'écrit :

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{H}_0$$

L'équation de mouvement de \vec{M} est donc :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \wedge \vec{H}_0)$$

Cette équation montre (voir annexe, en fin de paragraphe) que le mouvement de \vec{M} , dont le module est constant, est une précession autour de \vec{H}_0 , à la vitesse angulaire ω_0 telle que :

$$\left. \begin{aligned} \left| \frac{d\vec{M}}{dt} \right| &= \omega_0 |\vec{M}| \sin \theta \\ |\vec{M} \wedge \vec{H}_0| &= |\vec{M}| |\vec{H}_0| \sin \theta \end{aligned} \right\} \theta \text{ étant l'angle } (\vec{H}_0, \vec{M})$$

D'où :

$$\omega_0 = \gamma |\vec{H}_0| = \text{Cte}$$

Si l'on remarque que $(\vec{M} \wedge \vec{H}_0)$ est dirigé dans le sens de rotation négatif autour de \vec{H}_0 , on peut écrire :

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{H}_0$$

$\vec{\omega}_0$ étant le vecteur rotation de \vec{M} , et γ étant compté positivement si \vec{M} et \vec{A} sont de même sens (ce qui est le cas le plus fréquent).

Pour expliciter l'équation de mouvement de \vec{M} , nous prendrons un système de coordonnées rectangulaires (O . xyz) en choisissant la direction \vec{Oz} telle qu'elle soit parallèle à \vec{H}_0 . Dès lors, nous avons:

$$\frac{dM_x}{dt} = + \gamma M_y H_0 \quad \frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x H_0 \quad \frac{dM_z}{dt} = 0$$

La symétrie de révolution du système autour de \vec{Oz} justifie l'introduction [27] des deux quantités imaginaires conjuguées:

$$M_+ = M_x + iM_y \quad \text{et} \quad M_- = M_x - iM_y$$

D'où:

$$\frac{dM_+}{dt} = -i\gamma H_0 M_+ \quad \frac{dM_z}{dt} = 0$$

Le système admet bien comme solution stationnaire:

$$M_+ = \overset{0}{M}_+ e^{i\omega_0 t} \quad \text{avec} \quad \omega_0 = -\gamma H_0 \quad \text{et} \quad M_z = C^{\text{te}}$$

$\overset{0}{M}_+$ est la valeur de M_+ au temps $t = 0$. Nous adopterons cette notation pour les autres grandeurs dépendant du temps.

Les temps de relaxation T_1 et T_2 introduisent les corrections que nous avons exposées précédemment. Les termes correctifs apporteront une solution aux équations de mouvement qui s'amortira exponentiellement en un temps T_2 , en tendant vers zéro, pour M_+ , et en un temps T_1 , en tendant vers la valeur d'équilibre M_0 , pour M_z . Ces termes correctifs seront donc de la forme:

$$\frac{dM_+}{dt} = -\frac{M_+}{T_2} \quad \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

L'équation complète du mouvement des noyaux en présence du champ directeur \vec{H}_0 sera donc:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_+}{dt} = -i\gamma H_0 M_+ - \frac{1}{T_2} M_+ \\ \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{array} \right.$$

*Equations de mouvement en présence du champ exciteur
haute-fréquence.*

Nous supposons un champ exciteur $2\vec{H}_1 \sin \omega_1 t$, appliqué selon \vec{Ox} . Le couple exciteur est dû alors au champ tournant :

$$H_+ = \overset{\circ}{H}_1 e^{i\omega_1 t} \quad \text{avec} \quad \overset{\circ}{H}_+ = \overset{\circ}{H}_- = |\overset{\circ}{H}_+| = |\overset{\circ}{H}_-| = \overset{\circ}{H}_1 = H_1$$

Les conditions écrites sur H_+ explicitent mathématiquement que nous prenons le vecteur \vec{H}_1 comme origine des phases. Dans ce cas, $\overset{\circ}{M}_+$ sera imaginaire :

$$\overset{\circ}{M}_+ = |\overset{\circ}{M}_+| e^{i\varphi} \quad \text{et de même} \quad \overset{\circ}{M}_- = |\overset{\circ}{M}_+| e^{-i\varphi}$$

φ étant le déphasage, à l'origine du temps, entre \vec{M} et \vec{H}_1 . Pour écrire les termes correctifs dus à \vec{H}_1 dans l'équation de mouvement, il suffit d'appliquer celle-ci au champ \vec{H}_1 , de coordonnées (H_x, H_y, H_z) telles que :

$$\left. \begin{array}{l} 2H_x = H_+ + H_- \\ 2iH_y = H_+ - H_- \\ H_z = 0 \end{array} \right\} \text{avec} \left\{ \begin{array}{l} 2M_x = M_+ + M_- \\ 2iM_y = M_+ - M_- \end{array} \right.$$

D'où :

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_+ = \gamma (\vec{M}_+ \wedge \vec{H}_+)_+ = \gamma (-M_z H_y + iM_z H_x) = i\gamma M_z H_+$$

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_z = \gamma (\vec{M}_+ \wedge \vec{H}_+)_z = \gamma (M_x H_y - M_y H_x) = \frac{i}{2} \gamma (M_+ H_- - M_- H_+)$$

avec

$$\frac{i}{2} (M_+ H_- - M_- H_+) = -|\overset{\circ}{M}_+| |\overset{\circ}{H}_+| \sin [(\omega - \omega_1)t + \varphi]$$

L'équation générale de mouvement de \vec{M} en présence du champ directeur \vec{H}_0 et du champ excitateur $2\vec{H}_1 \sin \omega_1 t$ est donc :

$$\begin{aligned} \frac{dM_+}{dt} &= -i\gamma H_0 M_+ - \frac{M_+}{T_2} + i\gamma M_z H_+ \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0 + \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \frac{i}{2} \gamma (M_+ H_- - H_+ M_-) \end{aligned}$$

ANNEXE

Lieu de l'extrémité de \vec{M} .

Multiplions scalairement l'équation de mouvement vectorielle d'une part par \vec{H}_0 , d'autre part par \vec{M} : les produits mixtes $(\vec{M}, \vec{M}, \vec{H}_0)$ et $(\vec{H}_0, \vec{M}, \vec{H}_0)$ sont nuls (deux vecteurs parallèles). Donc :

$$\vec{H}_0 \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} = 0 \qquad \vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} = 0$$

Le lieu de \vec{M} est par conséquent l'intersection d'un plan perpendiculaire à \vec{H}_0 (première équation : $\frac{d\vec{M}}{dt}$ est normal à \vec{H}_0) et d'une sphère de rayon $|\vec{M}|$ (deuxième équation : en intégrant, $\vec{M}^2 = Cte$).

§ 5. RÉGIME PERMANENT. PHÉNOMÈNES TRANSITOIRES.

La solution générale des équations de mouvement complètes est très difficile à obtenir. On se place donc d'ordinaire dans des cas particuliers, le plus simple d'entre eux étant le cas du régime permanent : les noyaux sont plongés dans le champ continu constant \vec{H}_0 et sont soumis à un champ d'excitation d'amplitude constante et de fréquence ω . Lorsque le régime initial transitoire est amorti, les noyaux précessionnent régulièrement autour de \vec{H}_0 , leur moment résultant \vec{M} étant de module constant. Les conditions ci-dessus s'écrivent :

$$\omega_1 = \omega \qquad M_+ = |M_+|^0 e^{i(\omega t + \varphi)} \qquad \frac{dM_z}{dt} = 0$$

En substituant dans les équations de Bloch, nous avons :

$$\overset{0}{M}_+ = \frac{\gamma H_+ T_2 M_z}{T_2 (\omega - \omega_0) - i} \quad (\text{avec } \omega_0 = -\gamma H_0)$$

$$M_z = M_0 + \frac{i}{2} \gamma T_1 (M_+ H_- - M_- H_+) = M_0 - \gamma |\overset{0}{H}_1| |\overset{0}{M}_+| T_1 \sin \varphi$$

M_z est donc bien réel, et on peut séparer $\overset{0}{M}_+$ en parties réelle et imaginaire, en déduisant les fonctions circulaires de φ :

$$\overset{0}{M}_+ = \frac{\gamma H_1 T_2 M_z}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} [T_2 (\omega - \omega_0) + i]$$

$$\cos \varphi = \frac{T_2 (\omega - \omega_0)}{[1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2]^{\frac{1}{2}}} \quad \sin \varphi = \frac{1}{[1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2]^{\frac{1}{2}}}$$

Nous avons dès lors toutes les valeurs permettant de résoudre par substitution les équations de Bloch simplifiées :

$$|\overset{0}{M}_+| \sin \varphi = \frac{\gamma H_1 T_2 M_z}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}$$

D'où :

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$\overset{0}{M}_+ = M_0 T_2 \gamma H_1 \frac{T_2 (\omega - \omega_0) + i}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} = \overset{0}{M}_x + i \overset{0}{M}_y$$

Nous en déduisons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \overset{0}{M}_x = \frac{M_0 \gamma H_1 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ \overset{0}{M}_y = \frac{M_0 \gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \end{array} \right.$$

$\overset{0}{M}_y$ et $\overset{0}{M}_x$ sont proportionnels aux deux composantes de la susceptibilité transversale, l'une étant en phase, l'autre en quadrature par rapport au champ haute fréquence. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 1. Ces courbes sont obtenues en faisant

varier lentement H_0 : par lentement, on entend dans un temps long par rapport à T_1 . Dans ces conditions, les équations et la résolution envisagée restent valables.

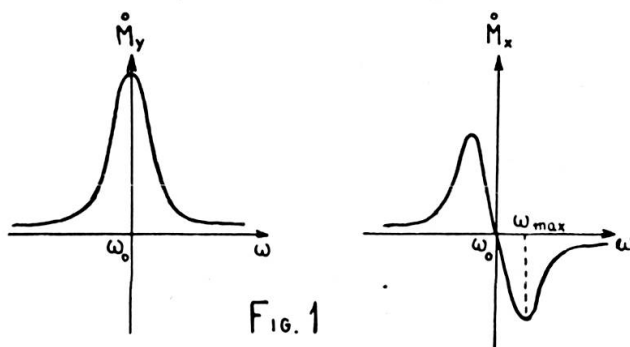


FIG. 1
Forme des signaux de résonance

De l'expression de \dot{M}_y et \dot{M}_x , on tire la hauteur maximum des signaux en fonction de ω , puis de H_1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} \overset{0}{(M_x)}_{\max(\omega)} = \frac{\gamma H_1 T_2 M_0}{2 \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}} \\ \left[\overset{0}{(M_x)}_{\max(\omega)} \right]_{\max(H_1)} = \frac{M_0}{2} \cdot \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \text{ quand } H_1 \rightarrow \infty \end{array} \\ \begin{array}{l} \overset{0}{(M_y)}_{\max(\omega)} = \frac{\gamma H_1 T_2 M_0}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ \left[\overset{0}{(M_y)}_{\max(\omega)} \right]_{\max(H_1)} = \frac{M_0}{2} \cdot \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \text{ quand } H_1 = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}} \\ \overset{0}{M_y} \rightarrow 0 \quad \text{quand } H_1 \rightarrow \infty \end{array} \end{array} \right.$$

Nous voyons là une différence essentielle: l'absorption (\dot{M}_y) se sature quand H_1 augmente, la dispersion (\dot{M}_x) ne se sature pas. Cela est dû au fait que le maximum de \dot{M}_x est obtenu pour une valeur ω_{\max} différente de la valeur de résonance ω_0 :

$$(\omega_{\max} - \omega_0) = \frac{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}{T_2}$$

C'est ce qui encourageait, aux débuts des mesures, à chercher $\overset{\circ}{M}_x$: on prenait H_1 très fort, et on avait le signal maximum. Mais le maximum d'amplitude en fonction de H_1 , identique pour $\overset{\circ}{M}_x$ et $\overset{\circ}{M}_y$, montre bien que la précision des mesures d'absorption et de dispersion est la même.

Pour compléter cette introduction, rappelons que l'observation à l'oscillographe du phénomène, suffisante pour certaines mesures, se fait en traversant la résonance un certain nombre de fois par seconde, et en balayant horizontalement en synchronisme l'écran de l'oscillographe. Pour obtenir la raie périodiquement, on module le champ \vec{H}_0 en lui superposant un faible champ alternatif basse fréquence. Les conditions de Bloch peuvent alors ne plus être réalisées du tout : en particulier dès que le temps nécessaire pour traverser la raie devient inférieur au temps de relaxation T_1 , M_z n'est plus constant, et les lois régissant M_+ ne sont plus valables. Les courbes obtenues présentent des oscillations, soit après, soit avant et après la zone de résonance. La théorie concernant ces signaux particuliers [20], sur laquelle nous ne nous étendrons pas ici, montre que l'on peut tirer des renseignements précieux de la forme des raies obtenues. Retenons seulement comme exemple utile que l'enveloppe des oscillations d'amplitude décroissante, qui suivent parfois la zone de résonance, est une exponentielle de constante de temps T_2 . C'est un moyen quantitatif de connaître le degré d'homogénéité du champ \vec{H}_0 sur le volume de l'échantillon.

§ 6. LARGEUR DE RAIE.

A partir des expressions de $\overset{\circ}{M}_x$ et $\overset{\circ}{M}_y$, on peut calculer les largeurs des raies obtenues :

$$\begin{aligned} \text{Absorption } \left(\overset{\circ}{M}_y \right) & \begin{cases} \text{à mi-hauteur} & \frac{2}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ \text{entre points} & \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{2}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ \text{d'inflexion} & \end{cases} \\ \text{Dispersion } \left(\overset{\circ}{M}_x \right) & \text{ entre les maximums } \frac{2}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \end{aligned}$$

Les deux cas pratiques utilisés sont d'une part les expériences faites très loin de la saturation, c'est-à-dire avec :

$$\gamma H_1 \ll 1 / \sqrt{T_1 T_2}$$

et d'autre part celles où l'on obtient un signal d'absorption maximum, c'est-à-dire avec :

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1 .$$

Dans le tableau ci-dessous, nous avons réuni les valeurs des largeurs de raie dans les deux cas envisagés :

Composante	$\gamma H_1 \ll 1 / \sqrt{T_1 T_2}$	$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$
M_y^0 { à mi-hauteur	$2/\gamma T_2$	$2 \sqrt{2}/\gamma T_2$
{ entre points d'inflexion	$2/\sqrt{3} \gamma T_2$	$2 \sqrt{2}/\sqrt{3} \gamma T_2$
M_x^0	$2/\gamma T_2$	$2 \sqrt{2}/\gamma T_2$

La largeur de raie augmente avec H_1 . On a donc intérêt à travailler dans des champs haute fréquence faibles. C'est une des raisons qui incite à sélectionner, par un appareillage approprié, la composante d'absorption: le maximum du signal est obtenu avec un champ H_1 souvent assez faible.

Dans les cas qui ont retenu notre attention, la largeur de raie dépend uniquement de T_2 ; or T_2 représente en particulier les inhomogénéités du champ directeur H_0 . L'expérience montre que, pour les liquides, et avec les aimants courants, pratiquement toute la largeur mesurée est due à ces inhomogénéités. La largeur de raie est dite alors « instrumentale ». On lui oppose la largeur de raie « naturelle », mesurée avec H_0 idéalement uniforme et H_1 tendant vers zéro. Cette largeur naturelle peut être extrêmement faible, comme c'est le cas des protons dans l'eau où elle est inférieure à 0,04 gauss. Ceci est dû au fait que le mouvement des noyaux se fait à une fréquence très supérieure à celles employées en résonance nucléaire; le rôle élargisseur des chocs « efficaces » est alors très diminué, la fréquence ω_0 étant nettement en dehors du spectre de Fourier de ce mouvement. On peut en fait

considérer que c'est la composante à la fréquence ω_0 du champ variable dû au mouvement thermique des noyaux qui agit sur le système de spins; c'est ce qui explique la très faible action observée dans certains cas.

C'est en améliorant les appareils, en vue d'obtenir expérimentalement la largeur de raie naturelle, que l'on a découvert les structures fines [32, 3] caractéristiques de la structure chimique moléculaire. L'étude de ces structures fines constitue la spectroscopie de haute résolution, qui représente la plus répandue des applications de la résonance magnétique nucléaire.

§ 7. APPLICATION DES CONDITIONS THÉORIQUES A L'ÉLABORATION DE L'APPAREILLAGE.

L'obtention de signaux corrects pose de multiples problèmes, et impose un certain nombre de conditions qu'il est nécessaire de respecter. Nous allons examiner successivement ces conditions.

En ce qui concerne les champs magnétiques (champ directeur \vec{H}_0 , et éventuellement sa modulation, champ exciteur \vec{H}_1), il est nécessaire de les produire stables et homogènes. La stabilité en fréquence ne pose pas de problème particulier: un quartz bien thermostaté délivre aisément une fréquence stable à 10^{-8} près. La principale difficulté est la stabilisation et l'homogénéisation du champ \vec{H}_0 ; les meilleures réalisations en ce sens permettent d'avoir une stabilité de l'ordre de 10^{-8} ; mais on arrive difficilement en dessous d'une partie par million, au point de vue homogénéité, avec les gros aimants dits « de résonance nucléaire » (pièces polaires de 20 cm de diamètre au minimum). La haute résolution, qui nécessite un pouvoir séparateur d'une partie pour 100 millions, utilise des artifices, comme la rotation de l'échantillon, pour pallier au manque d'homogénéité du champ.

L'appareillage électronique doit être à la fois fidèle, sensible et réglable. La fidélité est évidemment nécessaire: il faut pouvoir comparer les signaux issus de deux échantillons, et pour cela faire les expériences dans des conditions identiques et reproductibles. Nous voyons aussi tout le profit que l'on peut tirer d'un appareillage dont les dimensions de réglage sont prévues suffisamment larges. En parti-

culier, il faut pouvoir réaliser une large gamme de vitesses de passage sur la région de résonance, aussi bien sinusoïdalement que linéairement. Mais nous ne saurions trop insister sur le réglage haute fréquence qui demeure essentiel si l'on veut avoir une composante pure de la susceptibilité (en phase, ou en quadrature).

Si certains appareils fournissent une composante sans aucun réglage (en général la composante en quadrature), il en est d'autres, dont les possibilités sont en général supérieures, qui permettent d'obtenir au choix l'une ou l'autre des composantes. Si l'on considère de plus que certaines techniques d'enregistrement fournissent la dérivée des signaux reçus, on voit qu'un mauvais réglage de phase conduit à des résultats presque impossibles à interpréter. Obtenir une phase correcte, surtout en haute fréquence et à faible puissance, présente souvent des difficultés que nous nous sommes attachés à résoudre, comme nous allons l'exposer au cours du chapitre II.

Nous avons aussi porté nos efforts sur l'amélioration de la sensibilité des spectrographes que nous avons construits. Pour cela, nous avons employé les moyens classiques de l'électronique, qui permettent d'obtenir un rapport (signal)/(bruit de fond) satisfaisant: amplifications haute fréquence sélectives, montages peu sensibles à la microphonie, détections basse fréquence synchrones. Les meilleurs spectrographes existant actuellement permettent de détecter 10^{17} noyaux/cm³ dans les meilleures conditions.

CHAPITRE II

OSCILLATEURS HF ET APPAREILLAGE UTILISÉS

§ 1. MONTAGES DÉRIVÉS DU Q-MÈTRE.

Dans ces montages, on constitue, avec la bobine réceptrice et un condensateur, un circuit oscillant accordé sur la fréquence de l'émetteur. Le circuit oscillant est couplé à l'émetteur soit par self, soit par capacité, et on branche le récepteur aux bornes de la bobine réceptrice (fig. 2).

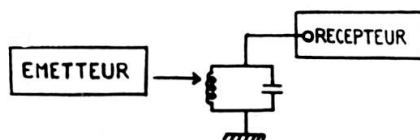


Fig 2

Méthode du Q-mètre

Les signaux observés sont obligatoirement en quadrature avec le champ excitateur (composante M_y). Le principe du spectromètre fait que la tension aux bornes du récepteur est importante, même en dehors de toute résonance. L'étage redresseur a un fonctionnement parfaitement linéaire, mais la construction du récepteur est compliquée par le niveau d'entrée élevé.

Le premier montage type Q-mètre que nous avons construit, selon des plans suggérés par l'Institut de Physique de Genève, était un appareil simplifié. L'émetteur était constitué par une pentode HF (6AK5) montée dans un oscillateur type E.C.O. de bonne stabilité; une liaison de haute impédance par capacité et résistance reliait la plaque de l'oscillatrice au circuit oscillant de mesure, sans aucun étage séparateur. Les condensateurs d'accord du circuit oscillant de l'émetteur et du circuit oscillant de mesure étaient alignés mécaniquement (condensateurs doubles à cage). Le récepteur ne comprenait

pas d'étage HF: la tension aux bornes de la bobine réceptrice était directement redressée par une diode germanium; puis une amplification BF (environ vingt fois) était assurée par un seul étage (6AK5).

L'avantage de ce système est sa simplicité, mais il présente plusieurs inconvénients: l'oscillatrice alimentant directement le circuit de mesure, la stabilité de la tension fournie s'en ressent; d'un autre côté, la proximité et la dimension des condensateurs variables que nous avons employés facilitaient les accrochages et les fuites, tout en rendant l'accord difficile sur certaines plages de fréquence.

Le niveau HF permanent et élevé à l'entrée du récepteur rend l'amplification HF peu efficace dans les montages type Q-mètre. Toute l'amplification et la sensibilité sont obtenues en BF. La suppression de toute amplification HF n'affecte donc pas la sensibilité, dans la mesure où l'on travaille dans une région linéaire de la diode. Le bruit BF dû au redressement, surtout avec une diode germanium, ne devait pas nous empêcher de repérer les signaux.

C'est avec cet appareil que nous avons cherché nos premiers signaux de résonance. Nos efforts n'ont pas abouti, pour trois raisons essentielles: le mauvais accord en fréquence du circuit de mesure sur l'oscillateur, la trop faible amplification BF dont nous disposions, et la mauvaise bobine réceptrice utilisée. Le troisième défaut était le plus grave: la bobine que nous avons construite était formée de 11 tours de fil de cuivre 5/10^{mes}; elle avait 43 mm de long, et le fil était bobiné à l'extérieur d'un support en plexiglas tubulaire 16/24. Dans ces conditions, le coefficient de surtension était insuffisant: 40 à 90 sur la plage d'oscillation (6 à 20 MHz). Nous aurions cependant pu nous en contenter, si un inconvénient plus grave n'avait voué à l'échec nos essais: le champ magnétique n'étant pas très homogène, l'échantillon, de gros volume, ne pouvait que fournir un signal considérablement élargi.

Nous avons donc construit un autre émetteur, de même principe, mais de câblage meilleur, évitant ainsi les couplages HF parasites, et permettant un bon alignement des circuits oscillants. L'amplification BF était assurée cette fois par deux étages (EF40 et 6AK5), le gain total étant environ de 1000. Le châssis, plus rigide, servait de support à une canne coaxiale plongeant dans le champ continu la bobine réceptrice. Cette dernière comprenait 13 tours de fil de cuivre vernissé 7/10^{mes} bobinés à spires jointives sur un mandrin

tubulaire 8/10 en plexiglas; elle avait un coefficient de surtension de 90 à 140 sur la plage d'oscillation (7 à 25 MHz).

Ce nouvel émetteur nous a permis de voir un signal très net, bien qu'accompagné d'un gros bruit de fond. Dès lors, nous avons pu estimer le degré d'homogénéité de notre champ, et observer l'influence des divers paramètres influençant le phénomène dans le cas d'une observation à l'oscillographe.

Mais le manque de sensibilité de cet appareil ne pouvait en permettre l'emploi que pour des essais qualitatifs ou des mesures de champ. Néanmoins, l'expérience ainsi acquise dans la technologie de la résonance magnétique nucléaire nous a utilement guidé dans le choix des oscillateurs que nous avons construits par la suite.

§ 2. AUTODYNES.

On appelle autodyne tout oscillateur dont la bobine oscillatrice contient l'échantillon à étudier, c'est-à-dire joue aussi le rôle de bobine réceptrice. Cette particularité simplifie beaucoup les montages; de plus, une bonne stabilité en fréquence et une qualité de signal remarquable font de ces oscillateurs des instruments de mesure précieux dans de nombreux cas.

Le premier autodyne a été expérimenté par Roberts [64]. Par la suite, la maniabilité et la robustesse des autodynes ont incité de nombreux chercheurs à les employer. Les montages réalisés sont inspirés des oscillateurs classiques, à self et capacité, ce qui permet de distinguer plusieurs types: Clapp, T.P.T.G., Hartley... Nous allons examiner successivement ces divers montages.

a) *Oscillateurs type Clapp* (fig. 3).

Ces oscillateurs sont dérivés du montage E.C.O.; la réaction de la cathode sur la grille est réalisée par une chaîne d'impédance (Z_1, Z_2), qui peut être résistive ou capacitive. La présence d'une capacité extérieure importante entre grille et cathode rend négligeables les variations de capacité interne grille-cathode, soit une fraction de pF, dues aux vibrations mécaniques de la grille. En

d'autres termes, la microphonie est faible. Même dans le cas d'un montage à chaîne résistive, ce rôle est un peu rempli par les capacités C_1 et C (capacités de liaison et d'accord). La résistance R_k polarise

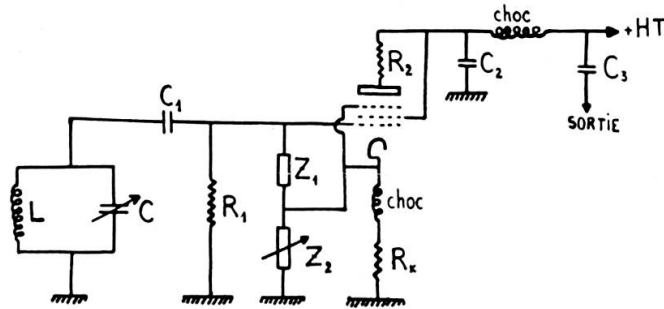


FIG. 3

Autodyne type Clapp

le tube, mais aussi transforme les variations de courant cathodique en variations de tension; pour rendre plus efficace le deuxième effet, on place aussi une bobine d'arrêt dans le circuit cathodique. La capacité de liaison C_1 est en général petite (50 pF); si le circuit LC est stable, cet oscillateur fournit une fréquence particulièrement stable, qui lui a valu le nom de « quartz réglable ».

Le montage, tel que nous l'avons schématisé figure 3, est réalisé avec une pentode; on en tire deux avantages supplémentaires: une amplification HF, et un redressement. La tension HF résiduelle à la sortie est filtrée par un condensateur by-pass C_2 et une self de choc, tandis qu'un condensateur C_3 de forte valeur rend la sortie purement BF, en éliminant toute composante continue.

Ce type d'autodyne a été expérimenté tout d'abord par Hopkins [35], pour effectuer des mesures de champ; il a employé un appareil à chaîne de réaction résistive, en supprimant évidemment la résistance de grille R_1 . Une chaîne de réaction capacitive a été employée par Poulis [51], qui observait le signal en amplifiant en HF, puis en BF (après redressement par lampe), une partie de la tension de réaction. L'appareil à chaîne capacitive a servi, pour l'étude de raies larges, à de nombreux chercheurs [29, 38]; un progrès a été ensuite apporté par Gabillard [19, 21, 23] qui a utilisé un circuit oscillant série, de manière à supprimer l'influence du câble coaxial reliant la self à l'oscillateur.

b) *Oscillateur à plaque et grille accordées ou T.P.T.G.* (fig. 4).

Cet oscillateur comprend deux circuits oscillants accordés sur la même fréquence. Il oscille par confusion des fréquences propres des deux circuits $L_1 C_1$ et $L_2 C_2$, suivant les équations établies par Y. Rocard [65], le couplage se faisant par la capacité anode-grille du tube d'entretien.

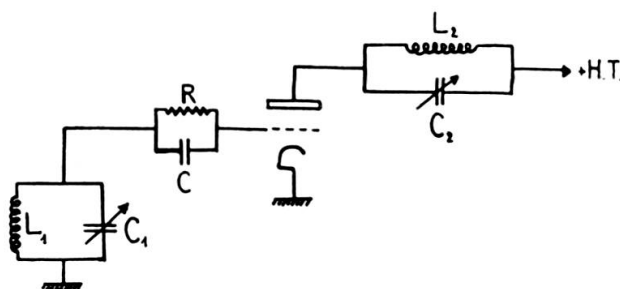


Fig. 4

Autodyne type T.P.T.G.

Utilisé en résonance magnétique nucléaire [28, 73, 74], il fournit de bons signaux, mais son réglage est délicat. Contrairement aux autodynes type Clapp qui fournissent uniquement la composante M_y en quadrature avec le champ H_1 , on peut obtenir soit la composante M_x en phase, soit la composante M_y en quadrature avec le champ H_1 : on agit [18, 24] sur la constante de temps RC du circuit de stabilisation de l'amplitude, et sur les valeurs relatives des coefficients de surtension des circuits $L_1 C_1$ et $L_2 C_2$.

c) *Oscillateur type Pound* (fig. 5).

Ces oscillateurs comprennent un circuit oscillant LC branché sur un circuit électronique qui se comporte comme une résistance négative de valeur convenable et réglable à volonté. La lampe d'entretien est une 6J6 à cathode couplée [77] permettant d'osciller jusqu'à 45 MHz. Plusieurs montages successifs ont été essayés avec succès [52, 54, 55, 82]; ils comprennent tous une régulation automatique du niveau HF dans la bobine oscillatrice. Cette régulation est obtenue en appliquant une partie de la tension HF redressée sur

la deuxième grille de la 6J6 (celle sur laquelle n'est pas branché le circuit oscillant). Le niveau HF demeure constant sur une large plage de fréquence. La tension HF aux bornes du circuit oscillant est amplifiée par un amplificateur non accordé, puis redressée, et une bonne amplification BF complète le spectrographe.

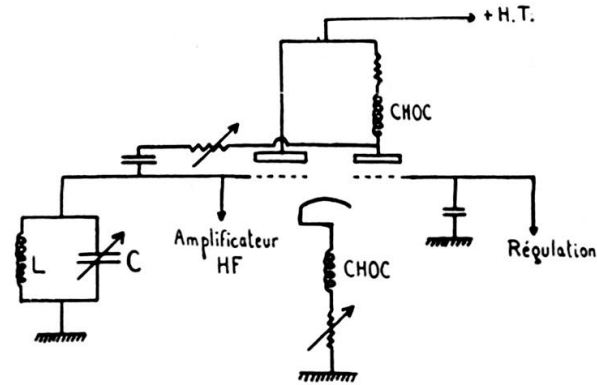


Fig. 5

Autodyne type Pound

La stabilité de cet autodyne, tant en fréquence qu'en puissance émises, a permis son emploi comme gauss-mètre [55, 66]. Suivi d'un démodulateur d'amplitude, c'est un excellent spectrographe pour la recherche de raies inconnues [53, 54, 55]: il suffit de faire varier très lentement la fréquence à l'aide d'un moteur à rotation très lente (un tour en huit jours) qui entraîne le condensateur C, et de mesurer la tension de sortie du démodulateur avec un potentiomètre enregistreur. L'appareil est alors entièrement automatique.

La composante de la susceptibilité transversale nucléaire observée est toujours celle en quadrature avec le champ haute fréquence.

d) Autres oscillateurs.

De nombreux autres oscillateurs ont été employés comme autodynes. Parmi ceux-ci, le « transitron » de Hahn et Knoebel [31] (fig. 6) est un modèle simple dont le niveau d'oscillation, maintenu automatiquement constant, permet, comme dans l'oscillateur de Pound, une exploration en fréquence très large, ainsi qu'une modulation en fréquence de l'onde émise.

D'autres auteurs ont employé des oscillateurs type Hartley [26], ou ont réalisé des montages push-pull d'oscillateurs classiques [49, 81]. Signalons encore des oscillateurs utilisant des amplificateurs à résis-

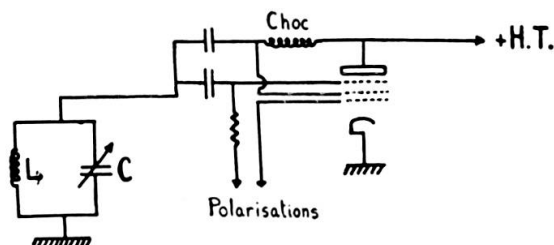


Fig. 6

Transitron

tance pour la commande de la lampe d'entretien : c'est le cas du montage Franklin, qui a été utilisé en résonance quadripolaire nucléaire [11, 50].

* * *

Parmi tous ces autodynes, notre choix s'est porté sur les oscillateurs Clapp. Ces appareils, très simples, devaient nous permettre de faire nos mesures de champ, et de débiter des études sur les catalyseurs. Ne projetant pas de conduire des expériences nécessitant un glissement de fréquence, nous avons pensé que la stabilisation d'amplitude des oscillateurs Pound ne nous serait pas utile. Seule importait la qualité du signal reçu; des signaux excellents pouvant être obtenus avec des autodynes Clapp, nous avons fait une étude systématique de leurs propriétés, de manière à déterminer le montage nous convenant le mieux. Nos essais ont porté sur la plupart des éléments constitutifs de l'oscillateur; le schéma général est celui de la figure 3, la pentode utilisée étant une 6AK5. Nous allons examiner les résultats obtenus, et les conclusions qu'il est possible de tirer.

1. Chaîne de réaction. Niveau d'oscillation.

Nous pouvons établir une réaction soit par résistance, soit par capacité. Nos essais nous ont montré que la chaîne de réaction résistive présente des inconvénients. En particulier, par la nature même du potentiomètre de réglage, le rapport des deux impédances Z_1 et Z_2 est sujet à variations. Ces variations sont d'une part dues à un effet thermique, qui provoque des dérives lentes, d'autre part à

des mauvais contacts, auxquels sont liés des changements brusques du niveau HF. L'effet de ces instabilités est peu sensible, dans la mesure où les puissances émises sont élevées. Mais la plupart des expériences de résonance magnétique nucléaire se font dans des champs HF petits; dès lors, les oscillateurs autodynes seront réglés à la limite de leur oscillation, d'autant plus que leur sensibilité est maximum dans ces conditions. L'emploi de résistances à couches et de potentiomètres bobinés limite l'effet de température, mais le deuxième effet que nous avons signalé ne peut être éliminé.

Par contre, l'emploi d'une chaîne capacitive présente l'avantage d'un réglage précis et reproductible, sans irrégularités, et que l'on peut rendre aisément insensible à la température par l'emploi d'éléments appropriés. L'amélioration apportée est visible qualitativement sur un signal de résonance pour lequel il est important de régler l'oscillation à un niveau suffisamment faible. En prenant comme échantillon de l'eau, contenant une concentration convenable d'ions paramagnétiques, le signal du proton augmente lorsque la réaction diminue. Avec une chaîne de résistances, l'oscillateur décroche avant que le signal soit à son maximum. Par contre, avec une chaîne capacitive, on peut observer le maximum, et diminuer encore suffisamment le niveau HF pour voir le signal diminuer aussi.

La réaction par capacité présente cependant un inconvénient. La chaîne capacitive étant en parallèle sur la capacité variable du circuit oscillant, le réglage du niveau d'oscillation influe sur la fréquence de l'émetteur. Mais cette influence est faible, la capacité de la chaîne de réaction étant en général petite, et sa variation aussi, en regard de la capacité d'accord C. D'ailleurs, la réaction par capacité n'étant pas critique, il est possible de corriger la dérive introduite par le réglage de la réaction en retouchant le vernier de fréquence, sans altérer la qualité du signal.

Les calculs effectués sur ces oscillateurs [21] démontrent qu'il est possible d'avoir une oscillation avec des valeurs élevées pour les capacités de réaction. L'expérience montre cependant que ces valeurs élevées ne conviennent que pour les fréquences faibles. Au contraire, pour les fréquences plus grandes, on a intérêt à prendre des capacités assez petites, surtout pour la branche fixe de la chaîne de réaction. Il est bien entendu que toutes ces conditions ne concernent que le seuil d'oscillation, qui nous intéresse tout particulièrement.

Pratiquement, nous avons été conduits à installer, pour la branche fixe de la réaction, un contacteur à douze positions permettant de sélectionner douze capacités dont les valeurs s'échelonnent de 4,5 à 70 pF en progression géométrique; de cette façon, la progression de la valeur du taux de réaction est constante d'une position à la suivante. La branche variable est constituée par un condensateur à air de 180 pF, auquel on peut adjoindre éventuellement 120 pF en parallèle; cet appoint s'avère nécessaire pour les fréquences faibles.

Ainsi équipé, l'oscillateur fournit une bonne sinusoïde entre 2 et 50 MHz, étant entendu que l'on emploie plusieurs bobines oscillatrices pour couvrir cette gamme de fréquence. Il est cependant intéressant de noter que la grande souplesse obtenue dans la réaction permet d'être entièrement garanti contre le vieillissement des diverses pièces de l'oscillateur (lampe, résistances, capacités).

Ayant éventuellement à rechercher des raies perdues dans le bruit de fond, en les enregistrant après une démodulation synchrone, il nous a paru utile d'avoir un contrôle visuel du niveau d'oscillation, sensible particulièrement aux niveaux faibles. Nous avons essayé, au lieu de dériver la haute fréquence à la masse par le by-pass C_2 , de redresser cette haute fréquence avant ou après amplification, pour attaquer ensuite la grille d'un trèfle cathodique; mais la variation de tension était trop faible pour permettre la mise en œuvre simple de ce principe. Il nous a semblé plus pratique et plus rationnel de baser notre indicateur sur la mesure du courant plaque de notre oscillateur. La mise en oscillation correspond en effet à une variation de courant suffisamment importante pour que la variation de tension correspondante, amplifiée par une EF42 montée en triode, puisse être nettement visible sur un trèfle cathodique EM81. Pour pouvoir régler la sensibilité de ce contrôle visuel, nous avons prévu la possibilité de faire une variation de tension artificielle du même ordre que celle due à une mise en oscillation; pour cela, nous mettons en court-circuit une résistance de 1500 ohms dans la charge de plaque.

2. *Circuit oscillant.*

Il y a deux façons de construire le circuit oscillant. On peut mettre la capacité d'accord soit en parallèle sur la bobine, soit en série avec elle. L'avantage du circuit série a été signalé par Gabillard [19, 21], qui voit là un moyen de ne pas tenir compte de la présence du câble

reliant la bobine à l'oscillateur: le rôle de la capacité parasite correspondante est minimisé tant que la valeur de la capacité d'accord C lui est inférieure. Le bénéfice est donc très net pour les fréquences élevées (au-dessus de 50 MHz), d'autant plus que la qualité du signal est améliorée. Mais un tel montage convient moins bien pour les plus basses fréquences. L'expérience nous a montré que, dans le domaine de quelques dizaines de MHz, on a intérêt à adopter un circuit oscillant parallèle. Dans les autodynes que nous avons construits, l'accord a été presque toujours effectué à l'aide d'un condensateur à air de 180 pF.

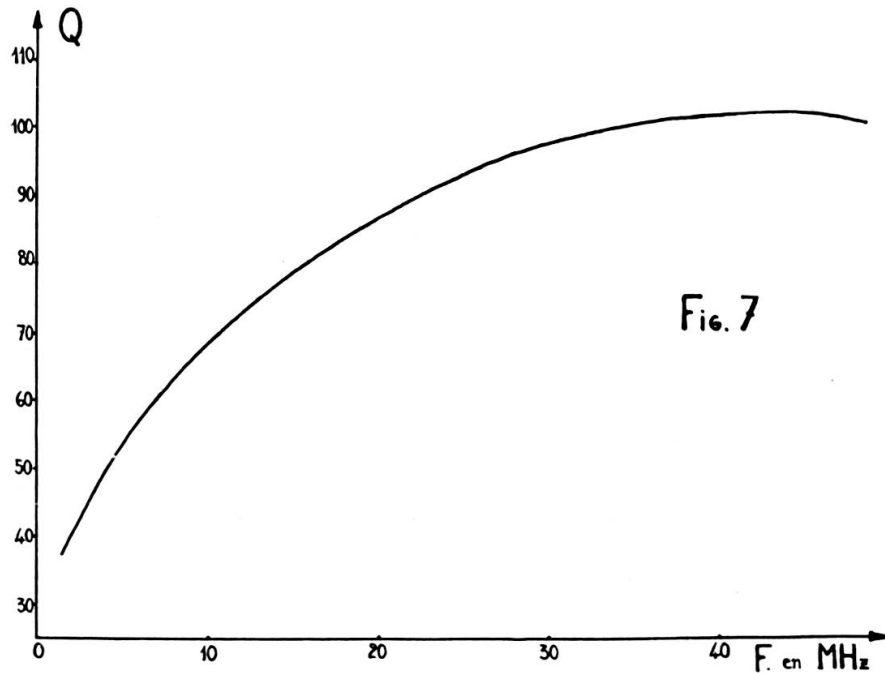
Nos efforts dans l'étude du circuit oscillant ont principalement porté sur la bobine réceptrice. Il est bien connu en effet que l'intensité des signaux dépend, en plus des facteurs nucléaires, des caractéristiques de la bobine (induction et coefficient de surtension). L'obtention de la qualité optimum de la bobine est compliquée par le fait que ses dimensions géométriques sont imposées en général par la configuration spatiale du champ continu dans lequel sera faite l'expérience. Dans notre cas, l'examen de la largeur des raies obtenues et l'étude de la forme des signaux nous ayant fourni la valeur approximative des gradients du champ continu, nous avons estimé que des bobines de 7 mm de diamètre intérieur permettraient d'avoir à la fois des raies fines et un volume d'échantillon suffisant. Nous avons construit des bobines munies de fiches vissées dans le mandrin en plexiglas servant de support, donc facilement interchangeables; elles ont 15 mm de long; leur coefficient de surtension est toujours supérieur à 90, et atteint 160 pour les fréquences élevées.

Si ces bobines relativement grosses nous ont permis de faire des essais qualitatifs et quantitatifs d'ordre physique et chimique, elles étaient trop encombrantes pour effectuer un relevé commode de cartes de champ. Cependant, les premiers tracés que nous avons faits ont été exécutés à l'aide d'une très petite boule en verre contenant de l'eau avec une concentration adéquate d'ions ferriques; cet échantillon quasi ponctuel était centré dans nos bobines, dont le bon coefficient de surtension compensait la perte énorme sur le coefficient de remplissage: le signal était faible, mais nettement visible.

Dans le but d'avoir des signaux plus intenses, et par là de pouvoir effectuer des mesures dans des régions plus inhomogènes du champ continu, nous avons fait une étude systématique de bobines de 4 mm

de diamètre et 8 mm de long. Ces deux dimensions étant fixées, nous ne pouvions jouer que sur le nombre de spires, c'est-à-dire le diamètre du fil, pour constituer une série de bobines couvrant une gamme de fréquence la plus étendue possible avec un coefficient de surtension acceptable. Tous les essais ont été faits avec les valeurs de capacités citées précédemment. Les capacités parasites, celle de la canne coaxiale reliant les bobines à l'oscillateur étant la plus importante, étaient de l'ordre de 50 pF.

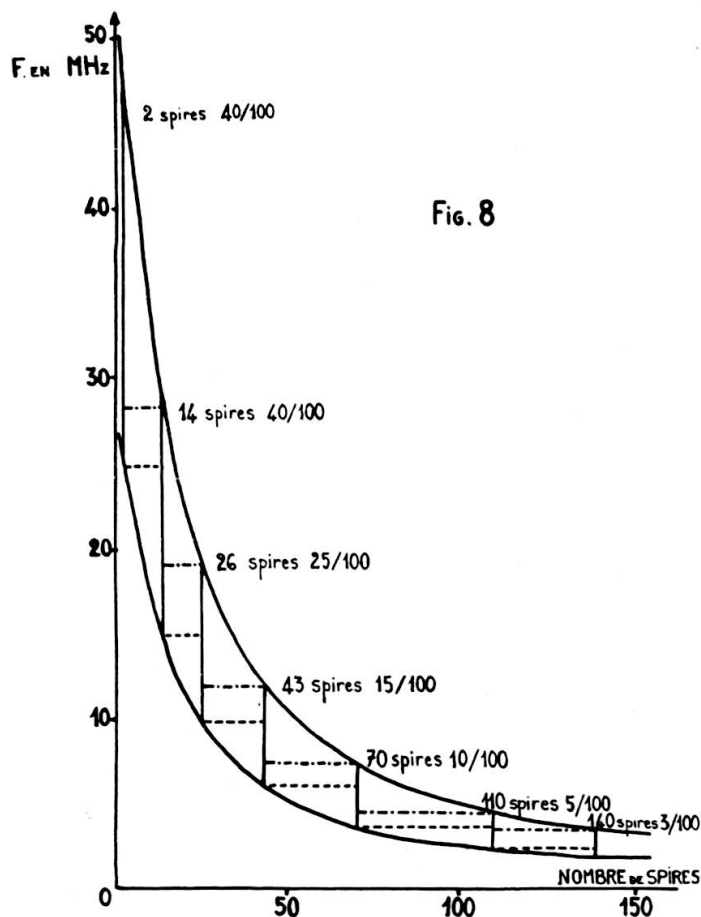
Dans ces conditions, le coefficient de surtension varie de 40 à 100 entre 2 et 50 MHz. Cette variation est représentée sur la figure 7; il est bien entendu que la courbe tracée ne représente pas l'étalonnage d'une seule bobine, mais l'enveloppe des courbes établies pour



des diamètres de fil régulièrement croissants. Au-dessus de 50 MHz, la figure 7 indique une diminution du coefficient de surtension; celle-ci est due au fait que les bobines construites dans cette région ne sont plus à spires jointives.

Nous avons réuni sur la figure 8 les courbes donnant les fréquences maximum et minimum d'oscillation, en fonction du nombre de spires; l'autodyne employé est celui réunissant les caractéristiques déduites des études exposées précédemment, avec toujours 50 pF de capacité

parasite du circuit oscillant. A titre d'exemple, nous avons tracé les plages d'oscillation de sept bobines permettant de produire de 2 à 46 MHz, avec un recouvrement suffisant d'une plage d'oscillation sur l'autre. Les courbes de la figure 8 nous permettent de déterminer



aisément quelle bobine il faut construire pour faire des essais dans un champ de valeur approximativement connue. Elles nous ont été précieuses dans de nombreux cas.

3. Stabilité. Bruit de fond.

La stabilité en amplitude des oscillateurs autodynes est bonne avec une chaîne de réaction capacitive, comme nous l'avons vu précédemment. Du point de vue fréquence, nous avons pu constater une stabilité de 10^{-5} pendant le temps nécessaire à l'enregistrement normal d'une raie; sur une journée, la dérive générale peut atteindre 10^{-4} fois la fréquence émise.

L'influence de l'alimentation est faible: nous avons pu constater une variation de $2 \cdot 10^{-4}$ fois la fréquence émise par volt haute tension à l'entrée de l'oscillateur, et $2 \cdot 10^{-5}$ par millivolt de chauffage. Avec une bonne alimentation haute tension stabilisée, et une batterie de chauffage de capacité suffisante, on est donc assuré d'avoir une stabilité de 10^{-5} fois la fréquence émise. D'autre part, le changement de tube n'introduit pas de variation de fréquence supérieure à 0,01%, sa capacité propre étant très faible devant les capacités de la chaîne de réaction.

Le bruit de fond est très faible: environ 50 microvolts à la sortie de l'oscillateur. Dans le cas des signaux dus aux protons en phase liquide, avec une observation à l'oscillographe, il n'est en général pas possible de voir simultanément le signal et son bruit de fond.

Par contre, dans le cas simplifié de la figure 2, des oscillations de 10 à 25 kHz prennent naissance, pour certaines valeurs de la réaction, dans la grille, ou plus exactement dans le circuit $R_1 C$ formé avec sa résistance de polarisation. Nous avons supprimé cet effet en remplaçant la résistance de polarisation par une self de choc. Dans ce cas encore, de faibles oscillations à 1 MHz se produisent entre cette self de choc et la capacité grille-cathode; une résistance de 1000 ohms les amortit suffisamment. La polarisation de grille est alors presque nulle, et il est nécessaire d'ajuster la polarisation de cathode (polarisation automatique avec 220 ohms à la masse).

Signalons enfin que le montage, quoique peu sensible à la microphonie, a cependant avantage à être monté dans un boîtier très rigide. Un soin tout particulier doit être apporté à la confection des cannes coaxiales reliant la bobine à l'émetteur, tant au point de vue capacité parasite que rigidité, dans la limite des conditions géométriques imposées.

Le schéma général de l'autodyne que nous avons mis au point est donné figure 9.

Les études auxquelles nous nous sommes livrés sur ce type d'autodyne nous ont montré que cet appareil était très pratique et très robuste; il convient parfaitement pour effectuer des mesures de champ, qui nécessitent un simple repérage. Nous nous sommes basés sur le schéma de la figure 9 pour construire un gauss-mètre dont la précision de lecture n'est limitée que par celle du vernier de fréquence.

Par contre, il s'est avéré que la stabilité de l'amplitude de l'onde émise à faible puissance n'était pas encore assez bonne pour effectuer des études précises de formes et de largeur de raie, ou des estimations

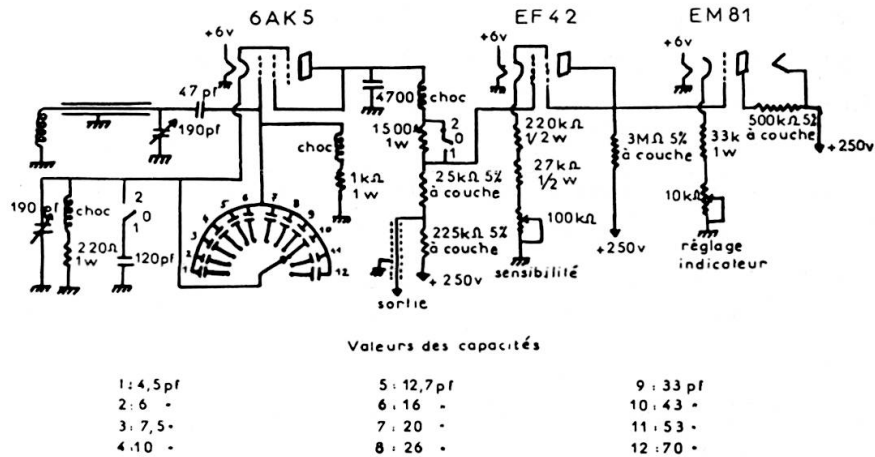


FIG 9 Tête de Mesure du Gaussmètre

quantitatives. Nous avons pensé que les montages du type Bloch, que nous allons examiner maintenant, nous permettraient une meilleure stabilité.

§ 3. MÉTHODE D'INDUCTION DE BLOCH.

a) Généralités.

Le pont HF de Purcell [60], et tous les procédés radioélectriques mis au point postérieurement, ont un caractère commun: la tension aux bornes de la bobine réceptrice est toujours grande quand l'émetteur est en fonctionnement.

Par contre, dans la méthode de Bloch, cette tension est théoriquement nulle, et pratiquement très faible. Cela tient au fait que la bobine émettrice, distincte de la bobine réceptrice, a son axe perpendiculaire à cette dernière. Dès lors, le récepteur ne reçoit rien en dehors de la zone de résonance. A l'entrée du récepteur, nous rejoignons la méthode du pont, ce qui nous montre bien que les deux méthodes sont très proches. La seule distinction à faire se situe dans la tête de mesure, tout le reste de l'appareillage étant identique.

L'émetteur est soit à fréquence fixe, soit à fréquence variable. Il doit être à la fois stable en fréquence et en amplitude, cette dernière pouvant être réglée à volonté aux bornes de la bobine émettrice. L'oscillateur sera donc suivi d'un ou de plusieurs étages séparateurs, de manière à fournir une onde suffisamment stable et puissante. Dans le cas d'un émetteur à fréquence continûment variable, la stabilité en fréquence peut être au maximum de l'ordre de 10^{-4} sur un temps très long; mais il est possible d'assurer 10^{-6} sur la durée d'une mesure, et l'appareil sera parfaitement adapté à l'étude des raies larges ou sans structure fine. Les études de haute résolution (une partie pour cent millions) exigent une stabilité en fréquence d'au moins 10^{-8} ; il faut dans ce cas employer des oscillateurs à quartz de montage très soigné délivrant une fréquence fixe; notons que les progrès en haute résolution ne sont actuellement limités que par le manque d'homogénéité du champ magnétique continu.

Le récepteur sera aussi sensible que possible, et il aura un grand coefficient d'amplification. Pour cela, il comprendra un amplificateur HF, un amplificateur MF, un redresseur, et un amplificateur BF ou continu. L'amplificateur HF, dont la lampe d'entrée sera excellente du point de vue souffle (par exemple 6AK5), sert à porter le signal à un niveau supérieur au bruit de la lampe changeuse de fréquence; cet amplificateur HF sera si possible accordé sur l'émetteur. Les lampes employées pour le changement de fréquence introduisant un gros bruit de fond, on s'abstiendra de passer par une MF si l'amplification HF est trop faible. L'amplificateur MF accordé procure à la partie précédant la détection une bande passante réduite (quelques kHz). La détection sera faite par lampe (6AL5 par exemple), plutôt que par une diode à cristal qui amène un bruit de fond trop important. On branche à la suite du détecteur soit un amplificateur BF (s'il s'agit d'une modulation de la résonance), soit un amplificateur continu (enregistrement direct d'une raie non modulée). Pour améliorer la qualité du signal, on emploie souvent un détecteur synchrone; celui-ci peut être placé après l'amplificateur BF (dans le cas d'une modulation BF du phénomène) pour permettre un enregistrement par potentiomètre automatique; on peut l'employer en MF, à la place de la détection, dans le cas d'un passage unique sur la raie (cas de la haute résolution).

Nous venons de décrire sommairement l'équipement électronique d'un spectrographe perfectionné; la plupart des chercheurs n'employent que quelques-uns des éléments cités, suivant leurs besoins expérimentaux. Mises à part les têtes de mesure, les appareils élaborés ont de fortes similitudes.

Le premier appareil réalisé a été celui de Bloch [9], dont la partie électronique est classique. A la suite d'une longue série d'études menées à l'Université de Standford, sous la direction de Bloch, par Packard, Dharmatti, Yu, etc., Weaver [83] a réalisé un montage perfectionné, d'excellente stabilité. Parallèlement, la Société Varian Associates a mis à profit les études de l'équipe de Standford pour construire des appareils commerciaux qui ont été améliorés d'année en année.

D'autres appareils ont été également construits par Packard [48], pour la stabilisation automatique du champ d'un électro-aimant, puis par Proctor [59] et Arnold [2], en vue d'études d'ordre chimique. Tout récemment, la Société Trüb-Tauber a débuté la fabrication d'un spectrographe, basé sur le même principe que celui de Varian, mais de réalisation différente (aimant permanent stabilisé, tête de mesure originale). Rappelons également, dans le domaine particulier des champs faibles et très faibles, les nombreux travaux de l'équipe de Genève.

b) *Montage adopté.*

Les résultats obtenus par Weaver [83] avec son appareil nous ont encouragés à monter un système analogue au sien. En particulier, son récepteur est un amplificateur HF à 9 étages non accordés, ce qui explique le gain faible obtenu (100 environ de 4 à 10 MHz). Chaque étage est formé par une 6AK5, qui donne un gain de 1,67. L'expérience nous a montré qu'il est nécessaire de trier les lampes pour obtenir un tel gain; nous avons d'ailleurs fini par adopter des lampes de la série sécurité renforcée, de pentes excellentes. Dès lors, les possibilités du montage sont encore plus étendues: en mettant la meilleure lampe à l'entrée (gain de l'ordre de 1,85), nous avons obtenu un coefficient d'amplification supérieur à 100 de 2,5 à 12 MHz. Entre 4 et 10 MHz, ce coefficient est sensiblement constant, et égal à 160. L'onde HF amplifiée est redressée par une diode germanium; nous avons employé une IN48, dont le seuil de linéarité se situe à 100 mV

efficaces vers 10 MHz. Le récepteur ne fonctionne donc qu'avec au minimum 1 mV efficace à l'entrée; nous verrons qu'il en est toujours ainsi pour des raisons pratiques concernant la forme des raies. Il se sature vers 20 mV efficaces à l'entrée, soit environ 3 V efficaces à la sortie.

L'émetteur est un push-pull Hartley réalisé avec une double triode (6SN7). La puissance fournie est suffisante pour donner un courant grille adéquat dans un étage séparateur et amplificateur. Dans son mémoire original, Weaver préconise l'emploi d'une émettrice de faible puissance dans l'étage de séparation; il donne en particulier un schéma comprenant une 832A, double tétrode à faisceaux dirigés pouvant fournir 25 watts, jusqu'à 200 MHz, aux bobines émettrices qui constituent sa charge plaque. Les difficultés que nous avons eues à nous procurer cette lampe nous ont contraints au début à essayer un montage comprenant deux 6L6 en push-pull; mais l'adaptation de la charge plaque, obligatoirement plus forte que celle de la 832A, nous a fait mettre une résistance importante en série avec le circuit émetteur. Dans ces conditions, l'intensité HF est trop faible pour obtenir un champ HF convenable dans la bobine émettrice. Nous avons donc employé définitivement la 832A lorsque nous avons pu en faire l'acquisition.

c) Tête de mesure.

Si l'émetteur et le récepteur nécessitent un montage soigneux (rigidité, blindage, stabilité), la tête de mesure a des exigences bien supérieures. C'est de sa qualité que dépendent la forme et l'intensité du signal.

La théorie montre que le rôle du champ HF alternatif et sinusoïdal est de mettre en phase les mouvements des gyroscopes élémentaires. Dès lors, on a pu définir une résultante tournante \vec{M} des moments élémentaires, dont la projection dans un plan normal au champ directeur continu fait un angle constant avec la composante tournante « active » du champ HF. La projection de \vec{M} se décompose en deux quantités alternatives et sinusoïdales: l'une, en phase avec le champ haute fréquence \vec{H}_1 , est la composante M_x dite de dispersion; l'autre, en quadrature avec \vec{H}_1 , est la composante M_y dite d'absorption. Mesurées le long du champ \vec{H}_1 , c'est-à-dire parallèle-

ment à l'axe de la bobine émettrice, ces deux composantes ont deux effets distincts: M_x , en phase, produira une variation d'amplitude de \vec{H}_1 ; M_y , en quadrature, une variation de phase de \vec{H}_1 . Les récepteurs employés étant uniquement sensibles aux variations d'amplitude, on voit donc que les mesures le long de l'axe de la bobine émettrice fourniront exclusivement M_x .

La méthode de Bloch consiste à faire des mesures dans une direction orthogonale à celle de \vec{H}_1 , dans le but essentiel de ne pas être gêné par une tension HF constante très forte et inutile à l'entrée du récepteur. En fait, les systèmes réels ne sont pas parfaits, et on reçoit un peu de la tension due à l'émetteur dans la bobine réceptrice. Le champ HF qui crée cette tension résiduelle reçue est en phase avec \vec{H}_1 , puisque c'est en fait une partie de \vec{H}_1 ; mais la position géométrique de la bobine réceptrice équivaut à un déphasage de 90° , par rapport au champ de l'émetteur, du champ selon lequel est faite la mesure. En dehors de toute compensation, on recevra donc la composante M_y , qui se présentera comme une variation d'amplitude, M_x ne provoquant qu'une variation de phase indétectable.

Ceci est valable tant que le champ HF dans la bobine réceptrice est grand par rapport à \vec{M} . Si cette condition n'est pas remplie, M_x et M_y provoqueront tous les deux une variation d'amplitude et une variation de phase. Il en sera de même si le champ HF dans la bobine réceptrice, même grand en regard de \vec{M} , a une phase quelconque par rapport à \vec{H}_1 , différente des cas simplifiés $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$. Dans les deux cas, le signal observé sera intermédiaire entre les deux formes caractéristiques théoriques, et inutilisable.

Par contre, si une compensation totale du champ en phase avec l'émission dans la bobine réceptrice est accompagnée de la production dans cette bobine d'un champ en quadrature avec l'émission et de grandeur suffisante, c'est la composante M_x qui sera visible (variation d'amplitude), et la composante M_y ne sera pas reçue (variation de phase).

Ceci nous montre clairement l'énorme importance que revêtent les contrôles de phase et d'amplitude aux bornes du récepteur. Il faut d'une part diminuer la tension résiduelle jusqu'à un niveau acceptable à l'entrée du récepteur, tout en la maintenant grande par rapport au signal, et d'autre part maintenir la phase de cette tension à la valeur

désirée (en général celle donnant M_y seul). Les signaux étant en général très faibles, le problème essentiel reste donc d'abaisser la tension résiduelle de manière à travailler dans une zone linéaire du récepteur, loin de toute saturation. Malgré sa simplicité apparente, nous voyons donc que la méthode de Bloch nécessite les mêmes réglages que celle du pont de Purcell. La seule différence réside dans la manière d'effectuer ces réglages.

Il y a deux manières de compenser la tension résiduelle reçue. On peut soit en supprimer la cause, en agissant sur le champ présent dans la bobine réceptrice, soit en supprimer l'effet, par une méthode d'opposition.

La méthode d'opposition, ou de compensation « électronique », a été employée en particulier par Primas et Günthard [57] dans le spectrographe qu'ils ont mis au point et qui est fabriqué par la Société Trüb-Tauber. Une partie de la tension prise sur les bobines émettrices est réinjectée en opposition de phase dans la bobine réceptrice; cette compensation est variable en amplitude, et peut être corrigée légèrement en phase de manière à s'adapter exactement à la tension résiduelle. Mais cette méthode ne peut corriger qu'une tension résiduelle relativement faible, obtenue par un calage mécanique préalable optimum des bobines émettrice et réceptrice l'une par rapport à l'autre. Un système analogue avait été déjà décrit par Gvosdover et Ievskaya [30].

Si l'on désire agir sur le champ résiduel lui-même, il est nécessaire aussi de commencer par une construction géométriquement excellente, avec éventuellement un calage des pièces l'une par rapport à l'autre, après des essais par tâtonnement [10, 83]. Il ne reste plus alors qu'à effectuer un réglage fin, et ultra-fin si nécessaire. Dans son mémoire original, Bloch préconise l'emploi d'une palette (un « paddle »), et de nombreux auteurs ont suivi son exemple [2, 4, 42, 48, 59, 83]. Cette palette est une pièce métallique (non magnétique: cuivre ou laiton) que l'on peut déplacer dans le champ \vec{H}_1 ; son but est de déformer les lignes de champ HF de manière à annuler les fuites de \vec{H}_1 dans la bobine réceptrice. La palette sera donc placée tout près de cette bobine; elle sera mobile dans un plan orthogonal au champ \vec{H}_1 .

Ce mode de compensation ne se prête que difficilement à une évaluation théorique. L'expérience montre cependant qu'il est efficace.

Malheureusement, en plus de son action sur la composante en phase avec l'émission HF, la palette introduit une composante en quadrature due aux courants de Foucault. Il est donc nécessaire, pour contrôler totalement la tête, d'installer un moyen sélectif de réglage du champ en quadrature avec \vec{H}_1 . Certains auteurs ont là encore fait appel à des méthodes « électroniques », analogues à celles déjà signalées, mais simplifiées, puisque la tension correctrice est de très faible amplitude et de phase fixe; citons les travaux de Packard [48], Levinthal [42], Baker [4]. Weaver [83] a mis au point un mode de contrôle original du champ HF en quadrature avec \vec{H}_1 : il utilise une bobine circulaire dont le plan des spires est parallèle à celui des spires émettrices; cette bobine circulaire est branchée aux bornes d'une autre bobine, carrée, dont le plan des spires est perpendiculaire à celui des spires rondes (fig. 10). L'ensemble des deux bobines est monté sur un support en plexiglas mobile autour de l'axe de la bobine circulaire. Ce système permet d'induire par les spires rondes une tension HF sensiblement constante vis-à-vis de la rotation autour de l'axe du support; cette tension HF permet à la bobine carrée

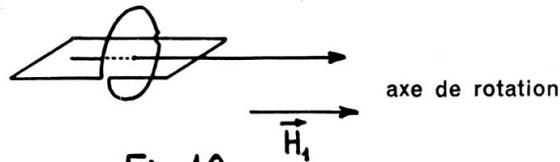


Fig. 10

Principe du noyau de réglage

d'émettre un champ constant lui aussi. Mais le flux envoyé vers la bobine réceptrice est fonction de l'angle que font les plans des spires des bobines réceptrice et carrée. La tension résiduelle aux bornes de la bobine réceptrice sera donc régie par l'angle de rotation du « noyau » de réglage utilisé. Weaver préconise de plus que l'impédance du noyau soit à prédominance résistive, de manière à émettre un champ de correction en quadrature avec \vec{H}_1 .

Essais effectués.

La première tête que nous avons expérimentée était inspirée de celle de Weaver [83]. Elle comprenait en particulier deux bobines émettrices situées symétriquement de part et d'autre de la bobine

réceptrice. La condition de perpendicularité des directions d'émission et de réception était respectée; mais nous nous étions aussi ménagés la possibilité de déplacer légèrement une des bobines émettrices pour effectuer un équilibrage grossier de la tête. Ce déplacement, commandé par une vis micrométrique, nous a donné pleinement satisfaction en ce qui concerne l'équilibrage proprement dit. Mais la mobilité des pièces de la tête rend difficile un calage efficace après réglage. La tête ainsi élaborée était très sensible à la microphonie d'origine mécanique. De plus, les réglages de phase et d'amplitude de la tension résiduelle, que nous avons pris du type Weaver (palette et noyau bobiné), ont été prévus trop petits, donc trop peu efficaces. L'annulation était faible; nous avons cependant réussi à abaisser la tension résiduelle à un niveau suffisant pour ne plus saturer l'amplificateur HF du récepteur, sans toutefois parvenir à fonctionner dans une zone linéaire. Dans ces conditions, les signaux obtenus étaient faibles. Cette première tête nous a cependant permis de tirer les enseignements nécessaires à l'élaboration d'une tête plus perfectionnée et plus rigide.

La nouvelle tête a été taillée dans un bloc de plexiglas parallélépipédique rectifié $33 \times 33 \times 65$ mm. Les bobines émettrices, sensiblement en position d'Helmholtz, sont situées dans deux gorges de 4 mm de long et 31 mm de diamètre. Elles sont bobinées à spires jointives et comprennent chacune 7 tours de fil de cuivre vernissé 40/100. Le fond de la gorge a été rectifié en vue de le rendre parfaitement cylindrique; le bobinage a été fait avec soin, puis fixé par collage.

Un logement cylindrique percé entre les bobines émettrices et passant par le centre de symétrie du système sert à recevoir, à frottement dur, un cylindre creux en plexiglas 11/7 d'axe normal à celui des bobines émettrices. Sur ce cylindre est taillé une gorge rectifiée de 10 mm de long et 9 mm de diamètre, dans laquelle est logé le bobinage récepteur (27 tours de fil 35/100); ce bobinage est fixé par collage, comme celui des bobines émettrices.

Toutes les cotes ont été exécutées, comme nous les avons fixées, à environ $1/100^e$ de millimètre. En effet, en appelant θ l'écart angulaire de l'axe de la bobine réceptrice par rapport à sa position théorique, la tension résiduelle induite est de l'ordre de $\sin \theta$ de la tension aux bornes de la bobine émettrice. Nous avons effectué des calculs approximatifs, sur la base d'un champ de 0,01 gauss (optimum pour

les protons de l'eau contenant des ions ferriques en concentration M/100) et d'un coefficient de surtension de 100 pour la bobine réceptrice accordée; on trouve qu'un écart de $1/10^e$ de millimètre sur le centrage du logement contenant la bobine réceptrice provoquera l'apparition de quelques volts HF résiduels, vers 10 MHz, aux bornes de la bobine réceptrice. C'est effectivement ce que nous avons trouvé expérimentalement, mais une partie de la tension résiduelle est due à l'influence des fils de sortie et d'entrée. Un soin tout particulier doit être apporté à la réalisation de ces connections: elles seront courtes, rigides, et si possible situées dans un plan orthogonal à la fois aux spires émettrices et réceptrices.

Pour des questions de surtension à la réception, nous avons placé le condensateur d'accord correspondant dans un compartiment spécial bien blindé de la tête. Il s'agit d'un condensateur à air de 30 pF muni d'un système de blocage. La liaison entre le circuit accordé et le récepteur est faite par un coaxial souple de longueur appropriée, tandis que les bobines émettrices sont alimentées par une ligne bifilaire (puisque l'émetteur est symétrique) blindée par un tube de cuivre très rigide servant à supporter la tête de mesure.

C'est sur la tête de mesure que nous venons de décrire que nous avons fait la majorité de nos essais d'annulation de tension résiduelle. Nous avons essayé le système de Weaver (palette et noyau bobiné); les études entreprises sur les palettes nous ont rapidement montré que la forme à donner à ces plaques métalliques est imprévisible: seule l'expérience peut la fournir. Ayant prévu dans notre tête un volume libre de réglage trop faible, nous avons eu de grosses difficultés à obtenir une annulation suffisante pour permettre l'étude de l'influence du noyau bobiné.

Ce noyau, d'après Weaver, doit être en prédominance résistant pour émettre un champ en quadrature avec le champ résiduel. Mais si l'impédance du noyau est trop forte, il est parcouru par un courant faible, et le champ correcteur est insuffisant. L'impossibilité de prévoir l'effet quantitatif de la palette a eu pour conséquence de nous contraindre à une étude expérimentale approfondie de la partie résistive de l'impédance des noyaux. Parallèlement, nous avons fait des calculs pour déterminer l'ordre de grandeur des selfs des bobinages ronds et carrés des noyaux, et la phase approximative du champ émis. La somme de résultats obtenus nous a conduits à la conclusion sui-

vante: il est possible, aussi bien théoriquement que pratiquement, de corriger presque totalement la grandeur de la résiduelle avec un seul noyau; il en faut seulement deux pour régler à volonté phase et amplitude. Un nombre de noyaux supérieur à deux n'est pas indispensable, mais peut être utile pour effectuer un réglage fin.

Soit en effet deux axes rectangulaires (fig. 11) représentant dans un plan complexe les directions de phase nulle et de quadrature avec le champ \vec{H}_1 . Le vecteur champ résiduel \vec{H}_r est couché sur l'axe de phase nulle. L'émission de champ HF due à un noyau a une phase constante, en première approximation (en négligeant l'effet de mutuelle induction entre les spires rondes du noyau et la bobine

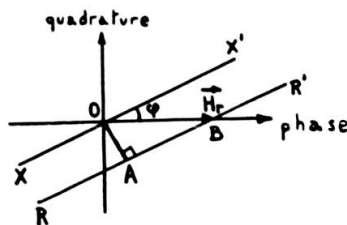


Fig. 11.

Action d'un seul noyau

d'émission); mais l'amplitude efficace est variable en fonction de la rotation du noyau et de sa distance à la bobine d'émission. Le vecteur champ efficace émis par le noyau est toujours porté par une droite XX' faisant un angle φ avec l'axe de phase nulle (φ est la phase du champ émis). Prenons, comme c'est le cas de la figure 11, un noyau à résistance faible et self élevée: φ est inférieur à 45° , et le vecteur champ résiduel sera la somme du champ \vec{H}_r et du champ émis par le noyau. Le lieu de l'extrémité du vecteur champ résiduel est une droite RR' parallèle à XX' . La figure montre clairement que l'on peut choisir à volonté la phase ou la grandeur de la résiduelle, mais que le choix de l'une fixe automatiquement l'autre, les deux paramètres n'étant pas indépendants. Si l'on trace expérimentalement les courbes donnant la hauteur de la résiduelle en fonction de l'enfoncement du noyau dans la tête, on aura deux genres de courbes suivant l'orientation du plan des spires carrées: ou bien la tension résiduelle augmente continûment (on parcourt RR' de B vers R' , B étant le point d'intersection de RR' et de l'axe de phase nulle); ou bien elle diminue (on parcourt

RR' de B vers R), en passant ou non par un minimum (suivant la valeur maximum de la tension induite par le champ de correction). La tension minimum est proportionnelle à OA, distance entre XX' et RR'. On a donc intérêt à prendre φ le plus petit possible, ce qui est évident. Un noyau est d'autant plus efficace que le minimum atteint est plus faible: ce critère simple permet de choisir le noyau convenant le mieux à la fois en phase et en amplitude. Un faisceau de courbes expérimental concernant un noyau est donné figure 12.

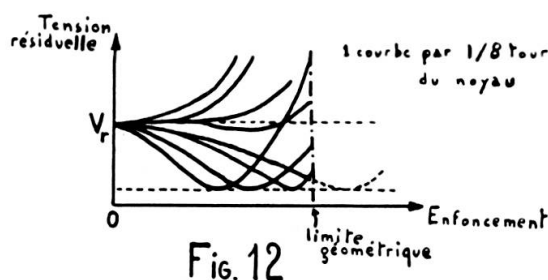


Fig. 12
Action d'un seul noyau

Le meilleur noyau est évidemment celui comprenant le plus grand nombre de tours de fil le plus gros possible (forte self et faible résistance); dans notre cas, les mandrins en plexiglas étant faits une fois pour toutes, le remplissage des gorges taillées dans ces mandrins limite le nombre de tours. Il y a aussi une limite au nombre de tours due à la capacité répartie qui, bien que faible, joue un rôle croissant avec le remplissage. Finalement, il faut prendre un moyen terme; avec des noyaux dont les spires rondes ont un diamètre moyen de 11,5 mm et les spires carrées 9,5 mm de côté, nous avons trouvé un optimum, suivant la fréquence, de 30 à 50 tours de fil de manganin 8 à 10/100^e; les noyaux sont enfoncés concentriquement à une des bobines émettrices, et les essais ont été faits de 2,5 à 10 MHz.

Les nombreux noyaux que nous avons bobinés nous ont apportés d'autres enseignements précieux: nous avons par exemple remarqué que l'on avait toujours intérêt à mettre le même nombre de tours pour les spires rondes et carrées. Ceci semble logique, le périmètre étant sensiblement le même dans les deux cas. De plus, le nombre de tours est assez critique: à 10 MHz, le meilleur noyau, pour notre tête, est celui comprenant 50 tours ronds et 50 tours carrés; on ne peut pas se permettre une erreur de plus de deux tours en plus ou en

moins. Cependant ce caractère critique (4%) ne concerne que l'optimum des qualités. Dans la pratique, pour la même fréquence, on peut prendre un noyau ayant de 40 à 60 tours; l'annulation est moins bonne mais encore très suffisante. De même, un noyau optimum pour 9 MHz convient encore bien de 7 à 11 MHz. Signalons enfin que tous ces résultats s'entendent pour un mode de bobinage bien déterminé: nous avons bobiné d'abord toutes les spires carrées, puis toutes les spires rondes. Si l'on effectue la même opération en commençant par les spires rondes, les résultats sont un peu modifiés; si, par contre, on bobine successivement une spire ronde, puis une spire carrée, et ainsi de suite jusqu'au nombre de tours désiré, les propriétés du noyau sont totalement annulées, probablement à cause du changement dans la capacité répartie.

Nous venons d'examiner l'évolution possible de la tension résiduelle corrigée par un noyau unique. La figure 13 tient compte de l'introduction d'un autre noyau dont le vecteur champ émis s'appuie

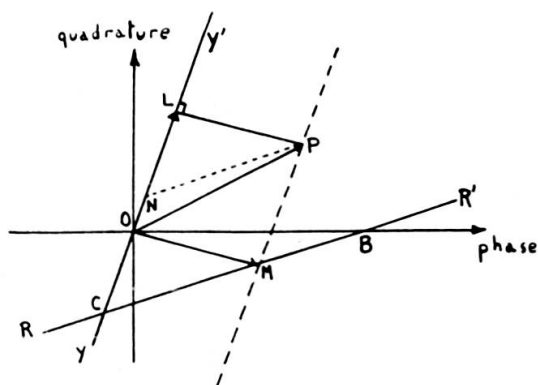


FIG. 13

Action de deux noyaux

sur la droite YY'. Prenons un point P quelconque dans le plan complexe; soient CM et CN ses coordonnées dans le système de coordonnées obliques (RR', YY') d'origine C; traçons la droite parallèle à OM et passant par P, qui coupe YY' en L. Nous avons:

$$\vec{OP} = \vec{OM} + \vec{MP} = \vec{OM} + \vec{CN} = \vec{OM} + \vec{OL}$$

Or \vec{OM} est un champ résiduel dû à la combinaison de H_r et du premier noyau, et \vec{OL} est le champ correcteur dû au deuxième noyau.

Nous voyons donc que la présence de deux noyaux a ajouté une dimension dans la correction: à tout point P du plan complexe, on peut associer un vecteur champ résiduel \vec{OP} qui est la résultante de \vec{H}_r et des champs correcteurs des noyaux; c'est une façon de dire que l'on peut toujours trouver une position des deux noyaux telle que l'on obtienne la phase et l'amplitude fixées à l'avance; cette obtention se fait d'une manière et d'une seule.

Nous avons déjà vu que de nombreuses raisons concordent pour choisir de préférence la composante M_y du moment nucléaire, portée dans la bobine réceptrice par un champ résiduel en phase avec le champ produit par l'émetteur. Nous avons donc intérêt à choisir, sur la figure 13, le point P sur l'axe de phase nulle, et assez près de 0. La valeur maximum exigée pour le champ émis par le deuxième noyau sera donc \vec{CO} , qui annule totalement la résiduelle.

On a donc avantage à avoir \vec{CO} le plus petit possible, c'est-à-dire un des noyaux principalement résistant (φ proche de 90°) et l'autre principalement selfique (φ presque nul). Remarquons cependant bien que, dans la mesure où l'émission due aux noyaux est suffisante, les conditions imposées à φ sont peu critiques. Tant que les noyaux ne sont pas rigoureusement identiques (XX' parallèle à YY'), le choix des points P n'est limité que par l'amplitude du champ émis par les noyaux.

L'expérience a parfaitement confirmé les vues théoriques exposées. Si l'on prend comme premier noyau un de ceux permettant d'avoir une tension résiduelle minimum très faible, le choix du deuxième noyau a une importance secondaire; il suffit en effet d'un champ émis beaucoup plus faible que celui du premier noyau, et de nombreux bobinages conviennent. On peut même employer une petite palette, qui a un effet tout à fait analogue à un noyau.

L'originalité de notre montage consiste donc à prendre non pas une palette, mais un noyau, comme moyen de réglage principal. Fondamentalement, cela revient au même; mais pratiquement, il est possible de suivre logiquement l'évolution du réglage en fonction des paramètres du bobinage (nombre de tours, diamètre des spires, diamètre du fil, nature du conducteur); il suffit de quelques essais pour déterminer la bobine optimum. De plus, il semble que, à encombrement identique, un noyau est beaucoup plus efficace qu'une palette.

Nous n'avons jusqu'à présent envisagé que l'effet des noyaux. Cette étude nous a montré la nécessité d'avoir un réglage de l'enfoncement et un réglage de la rotation indépendants. Les essais effectués sur la deuxième tête que nous avons construite ont montré que ces deux réglages étaient assez critiques, et devaient être faits avec soin. De plus, il est nécessaire de pouvoir bloquer les noyaux dans la position choisie pour éviter un changement brusque de réglage dû à des vibrations mécaniques.

Nous avons en conséquence élaboré une troisième tête répondant aux spécifications techniques définies plus haut. Son plan général est celui de la figure 14. Le bloc de plexiglas servant de support mécanique aux bobines croisées est identique à celui de notre deuxième tête; les caractéristiques géométriques et électriques des circuits émetteur et récepteur sont également identiques. Le condensateur

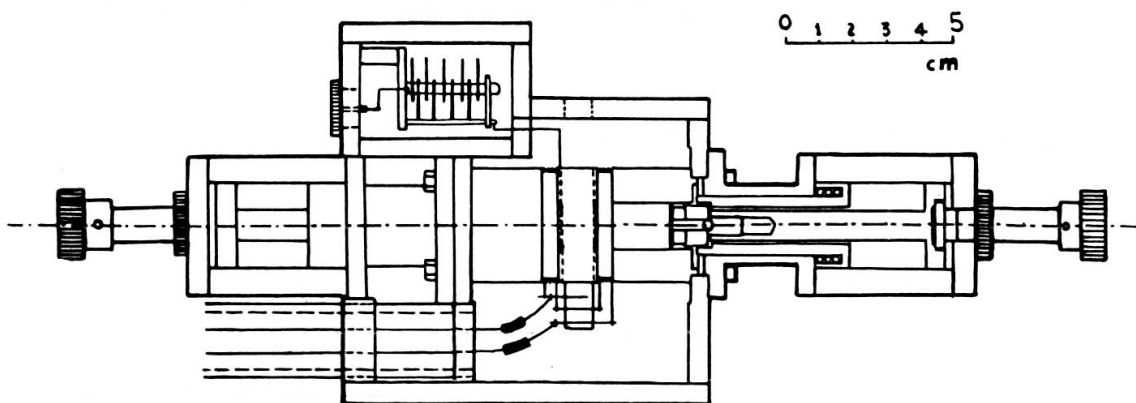


Fig. 14

Plan mécanique de la tête

d'accord de la bobine réceptrice est situé dans un compartiment spécial bien blindé. Toutes les connections sont rigides et rectilignes. Aucun matériau ferromagnétique n'a été employé dans la fabrication des pièces, qui ont été soigneusement nettoyées pour éliminer les poussières ferromagnétiques éventuellement déposées au cours de l'usinage. La carcasse de la tête est en duralumin; elle est entièrement démontable, toutes les pièces étant vissées, avec éventuellement un centrage par goupilles.

L'enfoncement des noyaux de réglage est assuré par une vis qui pousse un mandrin en plexiglas de section carrée dans un guide carré. Le noyau lui-même est vissé sur ce mandrin pour permettre un changement aisé et rapide. Le guide carré est soudé dans un guide rond de même axe de manière à pouvoir effectuer une rotation de l'ensemble autour de cet axe. Cette rotation est à frottement dur grâce à un ressort contre lequel frotte une des pièces au cours de la rotation. Pour éviter un avancement simultané à la rotation, un écrou est susceptible de bloquer la vis de réglage.

C'est cette troisième tête que nous avons utilisée pour faire la plupart de nos essais d'enregistrement et d'études phénoménologiques et chimiques. Elle s'est révélée à l'usage excellente. Nous envisageons cependant diverses transformations qui nous paraissent utiles. En particulier, nous avons déjà vu que le réglage de position des noyaux est assez critique. S'il est très aisé de trouver un point de fonctionnement à résiduelle faible et de phase convenable, puis de bloquer les réglages dans cette position, il est par contre difficile d'arriver à l'annulation totale de la tension résiduelle. Nous y sommes cependant parvenus, puisque nous avons pu effectuer des enregistrements directs de la tension résiduelle continue à la sortie de l'amplificateur HF muni de son redresseur, sur l'échelle 1 mV d'un potentiomètre automatique; cet essai montre que la tension HF aux bornes de la bobine réceptrice était inférieure à 10 μ V. Cependant, pour atteindre de façon commode ces zones de fonctionnement, il paraît souhaitable d'effectuer un réglage grossier par les moyens que nous avons décrits précédemment, et de le compléter par un réglage fin employant des noyaux plus petits. Nous pensons en particulier que l'emploi de quatre noyaux bobinés (deux gros, deux petits) doit donner pleine satisfaction.

Les autres modifications que nous projettons de faire concernent les positions respectives des bobines émettrices et réceptrice. L'étude expérimentale des raies obtenues et de la manière de les obtenir nous a montré que le champ HF très faible employé en résonance magnétique nucléaire ne nécessite pas une localisation de la bobine réceptrice au centre d'un système de bobines émettrices en position d'Helmholtz. Ce système est capable de produire un champ à la fois fort et homogène. Mais la valeur de \vec{H}_1 est suffisante, et l'homogénéité bien supérieure, si l'on travaille dans le champ de fuite des bobines émettrices.

Nous avons fait à ce sujet des expériences concluantes, avec des bobines émettrices très en dehors de la tête. Nous rejoignons ici les idées de Arnold [2], qui a élaboré une tête de mesure à « flux guidé » qui semble être la meilleure de celles connues actuellement.

§ 4. APPAREILLAGE ANNEXE.

a) *Alimentations.*

Pour faire fonctionner les divers appareils utilisés en spectroscopie hertzienne, il est nécessaire d'avoir d'une part des alimentations basse tension (6 ou 12 volts pour les chauffages filament), et d'autre part des alimentations haute tension (plaques des lampes). Les grosses amplifications qui portent les signaux à un niveau suffisant pour l'observation oscillographique ou l'enregistrement imposent, comme nous l'avons déjà vu, un blindage soigneux des oscillateurs et récepteurs. Les mêmes raisons conduisent à bannir tout chauffage alternatif, pour n'employer qu'un courant parfaitement continu et stable. A ce point de vue, des batteries de capacité suffisante conviennent très bien.

De nombreux auteurs conseillent aussi l'emploi de batteries pour les alimentations haute tension. Mais les accumulateurs haute tension de laboratoire, de faible capacité (quelques ampères-heures), se détériorent rapidement malgré un entretien régulier. Pourtant, ils sont parfois bien commodes: utilisés comme alimentation, celle-ci ne peut être mise en cause lorsqu'on observe des perturbations, intermittentes ou continues, accompagnant un signal. Cependant, l'expérience nous a montré que les alimentations continues haute tension stabilisées, vendues dans le commerce, étaient toujours satisfaisantes, à condition de les filtrer avec soin.

b) *Détecteur synchrone.*

Cet appareil est indispensable lorsqu'on est en présence de raies faibles, voire perdues dans le bruit de fond. Il permet en effet l'étude sélective d'une fréquence particulière, les autres étant éliminées par une intégration à constante de temps suffisante. L'amélioration apportée à la qualité des signaux est alors très sensible.

Nous nous sommes inspirés, pour la construction d'un détecteur synchrone, de celui décrit par Cox [12]. Il se compose d'une double diode (6AL5) dont les deux parties sont débloquées alternativement en synchronisme avec le signal; toutes les autres fréquences sont aussi redressées, mais la tension continue qui en résulte varie à chaque déblocage. Une intégration électrique classique type RC élimine donc le bruit de fond; la tension continue « signal » est ensuite amplifiée avant d'être enregistrée.

Nous avons construit plusieurs modèles de redresseurs synchrones type Cox de manière à en étendre les possibilités tout en les adaptant à nos besoins. Le montage définitif a été fait sous la forme de rack. L'intégration est assurée par une cellule dont la capacité est sélectionnée par un contacteur; des constantes de temps supérieures à celles internes à l'appareil peuvent être obtenues en branchant une capacité de valeur convenable aux bornes prévues à cet effet au bas de la face avant. Le déblocage synchrone de la double diode est assuré par un générateur de signaux carrés, interne à l'appareil; ce générateur est commandé par une tension sinusoïdale de référence, prise sur le circuit d'alimentation des bobines de modulation en champ. Un déphaseur, agissant sur la référence sinusoïdale, permet d'appliquer à la double diode des signaux carrés en phase avec le signal de résonance; dans ces conditions, on obtient la tension redressée maximum.

Le principe de ce redresseur synchrone impose un mode de production particulier du signal de résonance; on fait, à 50 Hz par exemple, une modulation en champ très faible par rapport à la largeur de raie. Dès lors, la portion de signal explorée peut être assimilée à une droite dont la pente est proportionnelle au niveau de 50 Hz représentant le signal à l'entrée du détecteur synchrone. Le détecteur fournit donc la dérivée du signal de résonance lorsqu'on fait varier lentement le champ directeur continu pour explorer la raie.

Le détecteur synchrone que nous avons construit fonctionne uniquement en basse fréquence, de 20 Hz à 10 kHz environ. Il améliore trente fois la qualité du signal. Nous avons remarqué qu'il est préférable de travailler à une fréquence différente de celle du réseau; les inductions parasites (blindages ou filtrages insuffisants) sont alors considérées comme un bruit de fond.

c) *Générateurs.*

Pour mettre au point les amplificateurs et les oscillateurs, nous avons à notre disposition un générateur HF (50 MHz à 50 kHz) de bonne stabilité (10^{-3} en fréquence) avec sortie étalonnée. Beaucoup moins exigeants en basse fréquence, nous avons construit un générateur à résistance (4 Hz à 60 kHz), avec sortie basse impédance étalonnée; sa stabilité est de 1% en amplitude et en fréquence.

d) *Amplificateurs.*

Les phénomènes de résonance donnent naissance à des forces électromotrices d'induction très faibles. Il est nécessaire de les amplifier beaucoup pour les rendre commodément mesurables. L'amplification est si possible sélective en haute fréquence et moyenne fréquence. Au contraire, l'amplificateur basse fréquence doit avoir une bande passante suffisante pour admettre toutes les fréquences du spectre de Fourier du signal; pratiquement, il suffit de prendre les harmoniques de la fréquence de modulation jusqu'au rang 20 environ. La modulation des signaux se faisant de quelques Hertz à quelques centaines de Hertz, nous avons construit de petits amplificateurs basse fréquence, permettant de gagner 2500, de 10 Hz à 10 kHz. Ils comprennent deux étages (une EF40, suivie d'une EL41) avec entrée haute impédance (2 mégohms, 25 mV efficaces maximum) et sortie basse impédance. Le bruit de fond maximum à la sortie est de 100 mV pointe, entrée court-circuitée.

Dans le but de faire des enregistrements de raies avec un passage unique, tout aussi bien que des mesures courantes, nous avons construit un amplificateur continu symétrique en entrée et sortie. Son entrée est à forte impédance (500 kohms). Il est constitué par deux EF42, suivies de deux EL41. L'équilibrage est fait par les polarisations de cathode. Le gain total est de 3500, avec une entrée maximum de 20 mV. La stabilité est de 1%. Nous avons prévu également une sortie symétrique purement alternative.

Nous avons vu que la modulation du champ directeur continu à une fréquence différente de celle du secteur est souvent avantageuse, lorsqu'on emploie une détection synchrone. Pour réaliser cette modulation, nous utilisons notre générateur BF et un amplificateur

BF de puissance. Ce dernier peut fournir 20 watts; son entrée est à haute impédance (1 mégohm), et la sortie se fait par transformateur, l'impédance d'utilisation pouvant être prise de 1,2 à 500 ohms.

e) *Déphaseurs.*

Si le déphasage des moyennes fréquences est très réalisable avec des déphaseurs à champ tournant, les valeurs de selfs et des capacités deviennent trop élevées en basse fréquence pour de tels appareils. Nous avons donc adopté des déphaseurs à résistances et capacités du type pont; mais le déphasage obtenu ne s'étend pas sur 180° , l'atténuation est forte et la tension de sortie varie un peu avec la phase. Il faut cependant remarquer que ces déphaseurs ne servent que pour la déflexion horizontale des oscillographes de contrôle; on est donc peu exigeant, et on se contente de ces modèles imparfaits à bien des points de vue.

Si l'on veut un déphasage s'étendant sur 180° , on peut brancher le système en pont sur deux phases d'un secteur triphasé pour la première partie du déphasage (0 à 150°), puis sur deux autres décalées de 120° pour couvrir le reste. Une autre solution consiste à incorporer le déphaseur dans un montage amplificateur à trois étages; le premier étage, dont l'entrée est de haute impédance, sert d'adaptateur à l'impédance du déphaseur qui est situé entre le premier et le deuxième étage; entre le deuxième et le troisième étage, on installe une possibilité de déphasage supplémentaire de 70° à 80° [branchement d'une capacité par un interrupteur]. Avec une entrée sur le premier étage variable par potentiomètre, et un gain total fixe, nous avons réalisé un appareil capable de déphaser de 0 à 180° en fournissant une tension de sortie maximum de 60 volts efficaces; ce déphaseur admet trois tensions d'entrée maximum, sélectionnées par un contacteur: 25 mV, 18 V et 70 V efficaces. Son fonctionnement est satisfaisant de 20 à 10.000 Hz.

Nous avons monté ce déphaseur sur un panneau-rack, qui comprend aussi un amplificateur B.F. et un amplificateur continu, qui ont été tous deux décrits précédemment.

CHAPITRE III

**APPLICATION DE CES APPAREILS A LA MESURE
DES CHAMPS**§ 1. PRODUCTION DU CHAMP DIRECTEUR \vec{H}_0 .

La résonance magnétique nucléaire exige des champs magnétiques très homogènes et stables dans le temps comme dans l'espace. C'est de la bonne qualité du champ magnétique que dépend la réussite de la plupart des expériences.

Pour nous assurer la meilleure homogénéité spatiale possible, nous avons fait exécuter un électroaimant à armatures et bobinages symétriques (électro-aimant Beaudouin, réf. 683, type 402, n° 01). Il s'agit d'un électro-aimant basse tension (alimentation 120 V, 3 kW) à refroidissement à eau. Il comprend un groupe de cinq bobines excitatrices, montées en série sur chaque pôle. Ces deux groupes peuvent être branchés soit en série (résistance totale 20 ohms environ), soit en parallèle (résistance totale 5,3 ohms environ).

La stabilité dans le temps est difficile à obtenir. Les caractéristiques électriques de notre aimant nous obligent à l'alimenter à l'aide d'accumulateurs; nous avons choisi des batteries au plomb de 220 Ah ayant une courbe de décharge bien horizontale. Pour régler l'intensité, nous avons employé des rhéostats présentant le maximum de garantie de stabilité; en particulier, nous nous sommes attachés à avoir d'excellents contacts, et un montage mécanique très robuste. Le métal résistant constituant les rhéostats est du manganin; ce métal a été choisi pour son très faible coefficient de température.

Les rhéostats sont répartis en trois groupes:

- a) Un rhéostat de démarrage, à plots, en cuivre, de 8 ohms environ (19 fois 0,4 ohm). Ce rhéostat est court-circuité en marche normale.
- b) Un rhéostat de réglage grossier, à plots, en manganin, de 5,9 ohms environ (59 fois 0,1 ohm).

- c) Quatre rhéostats de réglage fin, à contacts glissants, en manganin : deux de 0,26 ohm, un de 5 ohms, un de 250 ohms. Ces rhéostats sont montés en parallèle.

§ 2. VARIATION LENTE CONTRÔLÉE DU CHAMP DIRECTEUR.

L'enregistrement des raies de résonance magnétique nucléaire nécessite, comme nous l'avons déjà vu, l'exploration à vitesse très lente d'une étroite plage de champ (de l'ordre de 10^{-4} du champ total pour la résonance nucléaire en champ fort). Par vitesse très lente, on entend que la raie doit être traversée en un temps grand par rapport aux temps de relaxation. Nous avons essayé plusieurs méthodes pour réaliser cette variation de champ, en agissant sur le courant d'alimentation de l'électro-aimant.

Nous avons, par exemple, utilisé une méthode thermique qui consiste à régler la thermostatisation d'un élément conducteur à fort coefficient de température (cuivre ou thermistance). Cet élément est branché en série dans le circuit d'alimentation de l'électro-aimant. On agit ainsi avec une grande souplesse sur la vitesse de balayage et sur la plage totale de champ parcourue. L'intérêt essentiel de cette méthode est de ne pas comporter de contacts mobiles, sources d'irrégularités électriques. Mais elle exige la mise en œuvre d'un important matériel annexe.

Une méthode beaucoup plus simple consiste à monter un rhéostat en parallèle sur l'électro-aimant. Mais elle n'est applicable qu'aux champs faibles, le nombre de watts à dissiper étant trop élevé dès qu'on envoie une forte intensité dans les bobines.

Il ne nous restait plus qu'à choisir l'un des deux montages suivants : un rhéostat en parallèle sur les rhéostats de réglage, et un rhéostat en série avec l'électro-aimant. Dans les deux cas, la présence d'un contact mobile est un inconvénient ; nous avons pensé que le deuxième montage donnerait cependant satisfaction. En effet, dans ce cas, la résistance très faible du rhéostat impose un conducteur relativement massif, et permet d'avoir une grande surface de contact du balai.

Le montage est effectué sous forme d'un rhéostat circulaire de 0,03 ohm. La résistance est constituée par une bande en manganin de 2,6 cm de large et de 1,2 mm d'épaisseur, montée sur un cylindre

plat isolant (bakélite) de 3,8 cm de haut et de 67 cm de diamètre. Un bras, solidaire de l'axe du cylindre, assure un contact par balai sur toute la largeur de la bande de manganin.

La variation de la résistance totale du circuit parcouru par le courant continu dépend de la position des rhéostats de réglage. Elle est de 0,27 à 0,57% pour le montage parallèle des bobines de l'électro-aimant, et de 0,115 à 0,15% pour le montage série. La variation de résistance étant dans tous les cas très faible, on peut considérer les variations correspondantes du courant et du champ comme linéaires.

Pour permettre une variation lente de la résistance, le bras est entraîné par un moteur suivi d'un train de réducteurs. Le moteur tourne à 1400 tours/minute, mais les réducteurs font tourner le bras à une vitesse continûment variable de 1,5 à 8,5 tours/heure. Le système est commandé à distance par une boîte à boutons faisant fonctionner un contacteur-disjoncteur-inverseur; la position du bras est repérée par un système de voyants lumineux, le sens de rotation étant automatiquement inversé en fin de course.

Nous devons remarquer que la bande de manganin du rhéostat circulaire est facile à changer. On peut en particulier la remplacer par une bande plus résistante, et effectuer une variation totale de champ très importante. Dans ce cas, on est en mesure de faire l'étude de raies très larges (par exemple celles rencontrées en résonance électronique) ou de spectres nucléaires étendus (par exemple, dans les cristaux, ceux de certains noyaux pourvus de moments quadripolaires importants).

L'ensemble des rhéostats intervenant dans le circuit d'alimentation de l'électro-aimant est suffisamment stable pour que le champ magnétique continu ne varie pas de plus de 10^{-5} de sa valeur, sans précaution spéciale de calorifugeage.

§ 3. GAUSS-MÈTRE.

Nous avons déjà décrit, dans le chapitre II, les études que nous avons faites sur les oscillateurs du type autodyne. De nombreux expérimentateurs ont déjà employé ce type d'oscillateur dans l'élaboration de gauss-mètres; les autodynes, simples et commodes d'emploi, se prêtent en effet bien à des mesures de champ. Les gauss-mètres actuellement connus, et utilisant la résonance magnétique

nucléaire, sont des autodynes du type Pound et Knight [55], ou Hahn et Knoebel [31], ou Hopkins [35].

Les améliorations que nous avons apportées aux autodynes du type Clapp nous ont permis de construire un gauss-mètre complet [15].

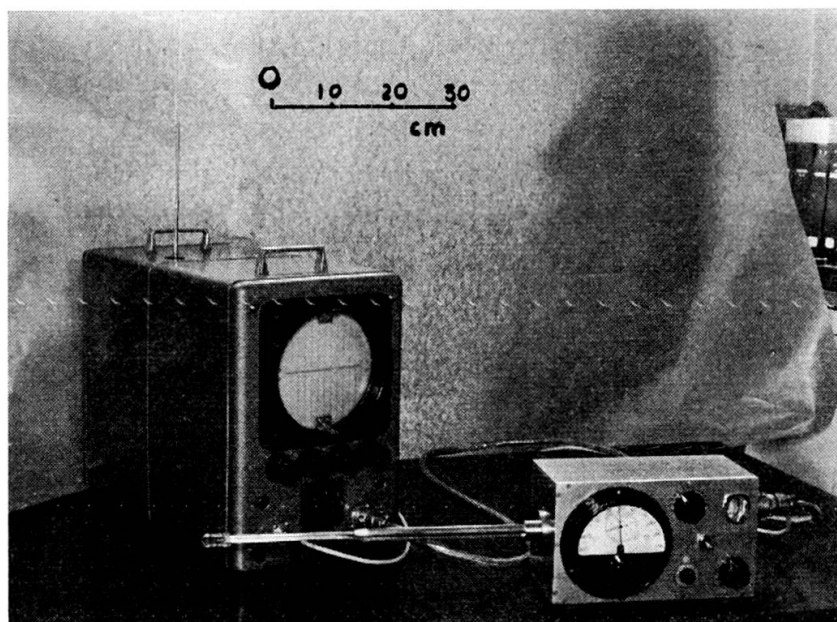


Fig. 15

Photographie du gauss-mètre complet

L'appareil (fig. 15) se compose de deux parties: une tête de mesure, et une boîte d'alimentation et de contrôle munie d'une batterie de chauffage.

a) *Tête de mesure.*

La tête de mesure comprend l'oscillateur (fig. 9), muni de ses systèmes de contrôle et de réglage. La bobine du circuit oscillant est située au bout d'une canne coaxiale rigide, et entourée de deux bobines de modulation basse fréquence du champ à mesurer.

L'oscillateur a déjà été décrit; nous l'avons monté dans un châssis très rigide, pour éviter toute microphonie.

La canne doit réunir plusieurs qualités contradictoires: être très rigide, très peu encombrante, avoir une capacité très faible et une

longueur suffisante. Pour concilier au maximum ces exigences, elle est constituée de deux parties différentes, toutes deux coaxiales (âme en cuivre, centrée par des pastilles de téflon); la première partie, à la sortie du boîtier de l'émetteur, est un tube de cuivre 12/10 de 250 mm de long; prolongeant ce gros tube, nous trouvons la deuxième partie, un tube de cuivre 5/4 de 150 mm de long. De plus, un tube de cuivre 5/4 de 400 mm de long, soudé parallèlement aux deux portions coaxiales, sert à blinder les fils d'alimentation des bobines de modulation. La portion extrême de la canne est donc formée de deux tubes 5/4; la rigidité est excellente, et l'encombrement (5×10 mm) est légèrement plus faible que celui de la sonde qui plonge dans le champ à mesurer.

Cette sonde (fig. 16) est taillée dans du plexiglas. Elle comprend la bobine haute fréquence (diamètre intérieur 4 mm, longueur 8 mm),

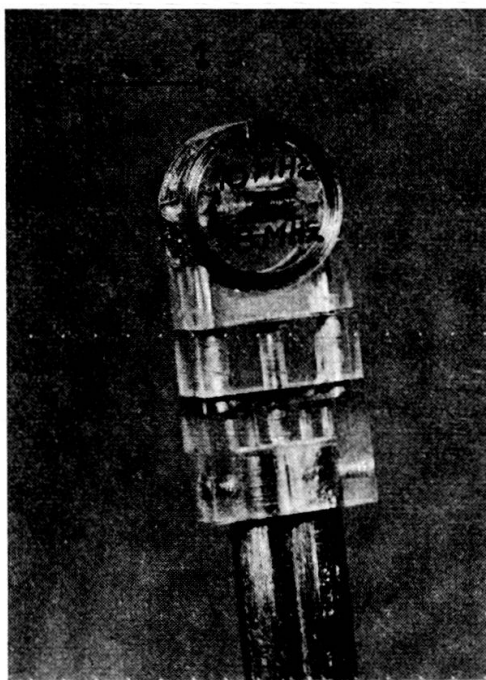


Fig. 16

Photographie de la sonde

logement de 5 mm de diamètre et 8 mm de long. La substance entrant en résonance, contenue dans un tube de verre à parois minces, placée au centre des bobines de modulation en champ, dans un

est une solution aqueuse M/100 de nitrate ferrique. Echantillon et bobine haute fréquence sont maintenus dans le logement par collage.

Les bobines de modulation sont en position d'Helmholtz (diamètre moyen 13 mm, distance des centres 6,5 mm). Elles comprennent chacune 12,5 tours de fil de cuivre vernissé 20/100 mm. Le diamètre du fil et le nombre de tours ont été calculés de manière à éviter tout échauffement de la sonde.

Nous avons réalisé sept sondes pour couvrir la gamme de champ mesurable par notre gauss-mètre; les bobines oscillatrices ont été déterminées à l'aide des courbes représentées figure 8, chapitre II. Les bobines de modulation sont identiques pour chaque sonde. Pour permettre un changement aisé et rapide, chaque sonde est munie de quatre broches en cuivre (fig. 17): les broches 1 et 3 sont les bornes de la bobine haute fréquence, les broches 2 et 4 celles de la modulation.

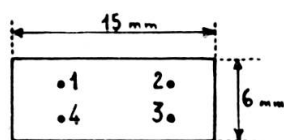


Fig. 17

Avec cette disposition, le sens de branchement est indifférent. Les sondes se branchent sur un mandrin en plexiglas, muni de broches femelles, solidaire de l'extrémité de la canne.

b) Boîte d'alimentation et de contrôle.

La tête de mesure est reliée à la boîte d'alimentation et de contrôle par deux cordons souples (un cordon blindé d'alimentation et un conducteur coaxial pour la sortie signal).

La boîte d'alimentation et de contrôle se compose essentiellement d'un oscilloscope à grand gain (30.000) et à balayage horizontal synchronisé avec la modulation en champ. Son tube de grand diamètre (180 mm), à rémanence, possède un cache gradué pour mesurer l'amplitude du balayage et la position relative des signaux de résonance. Une série de boutons doubles permet de régler le gain vertical (hauteur du signal), les cadrages horizontal et vertical, le courant de modulation en champ, le déphasage du balayage de l'oscilloscope par rapport à la modulation en champ, la luminosité et la concentration.

Un commutateur à trois positions met l'appareil en marche, ou au contraire branche un chargeur d'entretien sur la batterie 6 V servant au chauffage filament de l'oscillateur. On a aussi prévu un petit oscillateur à quartz, délivrant les harmoniques de 1 MHz, et muni d'une antenne réglable. Il est ainsi possible de contrôler un certain nombre de points des courbes d'étalonnage en fréquence de la tête de mesure.

c) *Performances.*

L'appareil peut effectuer des mesures de champ de 500 à 11.500 gauss environ, grâce à ses sept sondes produisant une bande de fréquence s'étendant de 2 à 50 MHz. Le recouvrement des plages d'oscillation d'une sonde sur la suivante est de 10%. Il est possible de mesurer des champs plus élevés (jusqu'à 20.000 gauss), car nous avons pu faire osciller très aisément l'oscillateur au-delà de 75 MHz.

La précision sur la lecture de la fréquence est de 0,1%; elle représente la stabilité de l'oscillateur sur un temps très long. Cette stabilité est obtenue au bout d'un temps de chauffage de l'ordre de 30 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique. Mais la précision relative ne dépend que de la stabilité de l'oscillateur sur la durée d'une mesure; il est alors possible de mesurer des variations de champ de l'ordre de 10^{-5} du champ total.

La profondeur de modulation en champ, faite à 50 Hz, est variable de 0 à 30 gauss. Elle a été étalonnée à 1%. Les dimensions de l'échantillon et la profondeur de la modulation sont suffisantes pour mesurer des champs dont l'inhomogénéité est au plus de 30 gauss par millimètre.

§ 4. MESURES DE CHAMPS CONTINUS ET ALTERNATIFS BF;
CARTES DE CHAMPS CONTINUS.

Le succès de la résonance magnétique nucléaire dans son application à la mesure des champs est essentiellement dû à la grande précision que l'on peut obtenir sans précautions spéciales. Des oscillateurs très simples, comme par exemple les autodynes, permettent d'effectuer des mesures à mieux que 0,01% près, si l'on détermine leur fréquence avec cette précision. Toute mesure de champ revient donc à celle d'une fréquence, donc d'un temps. Dans ces conditions,

tous les autres moyens de mesure (flux-mètres, bobines tournantes, effet Hall, etc.) sont beaucoup moins précis. Ce n'est cependant pas toujours le cas, car il faut se rappeler que la résonance ne peut servir qu'à la mesure de champs magnétiques à faibles gradients, et bien constants dans le temps. Il y a encore d'autres limitations, dues à la forme des raies, et les appareils de mesure, autres que ceux employant la résonance, sont souvent beaucoup mieux adaptés [22]. Retenons cependant que la résonance magnétique nucléaire demeure la technique la plus précise de mesure absolue des champs homogènes; produite dans de tels champs, elle servira donc à l'étalonnage des autres appareils.

Les diverses mesures de champ que nous avons faites n'ont pas été exécutées à l'aide du gauss-mètre dans sa forme définitive, décrite précédemment. Mais les montages d'essai qui ont servi dans nos mesures avaient la même précision que l'appareil définitif; la seule différence se situe dans la présentation et dans la commodité d'emploi.

Employant la résonance comme méthode de référence, nous avons pu faire l'étalonnage de plusieurs flux-mètres classiques. La précision est alors celle de la lecture de déviation. Nous avons muni ces flux-mètres de bobines étalon, dont la surface est connue géométriquement par une construction soignée.

Ce premier étalonnage a permis de déterminer, au cours d'une deuxième opération, la surface de bobines de construction moins soignée, mais comprenant un nombre de tours considérable (très grande surface). Ces bobines nous ont ensuite servi à l'étalonnage des champs alternatifs de modulation, par une simple méthode d'induction. Parallèlement, les déterminations de la profondeur de modulation ont été faites par déplacement de la raie de résonance, d'un bout à l'autre de la trace de l'oscilloscope, à l'aide du vernier de fréquence. La première méthode ne peut, en effet, s'appliquer qu'aux champs présents dans des volumes de mesure relativement grands (au moins trois fois celui de la bobine de mesure). La méthode employant la résonance magnétique nucléaire s'applique très bien à n'importe quel appareil, par exemple à notre gauss-mètre.

Dans ce dernier cas, nous avons d'ailleurs employé aussi une autre méthode, encore plus simple; au lieu de faire la résonance des protons, nous avons fait celle des électrons d'une substance fournissant une raie très étroite. Le champ magnétique directeur nécessaire est environ

700 fois plus faible pour les électrons que pour les protons, à fréquence constante, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de celui que peuvent produire les bobines de modulation. Mais au lieu de les alimenter en courant continu, nous les avons alimentées directement en courant purement alternatif. Si les temps de relaxation de la substance choisie

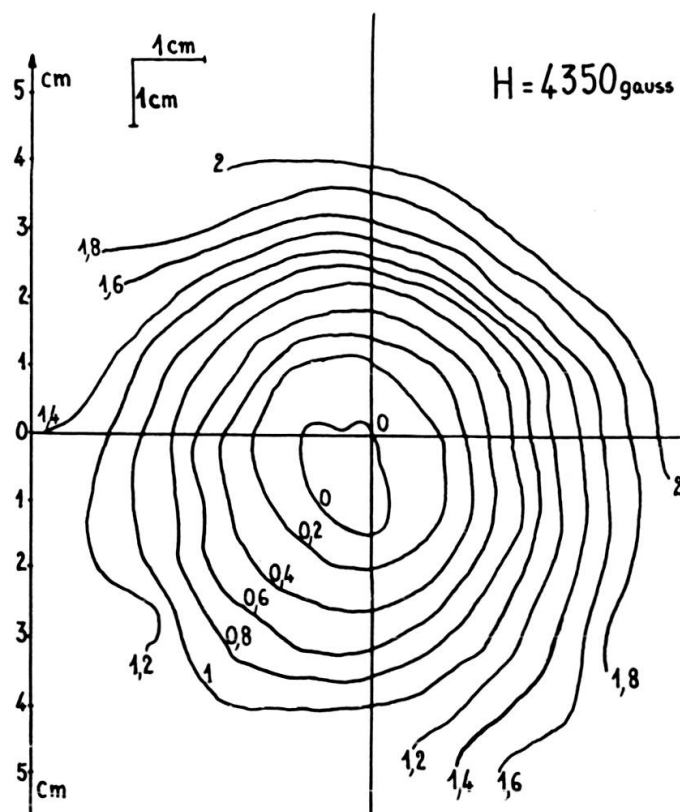


Fig. 18

Carte de champ

sont courts par rapport à la période du courant alternatif utilisé, on doit voir quatre raies (une chaque fois que la valeur du champ est convenable, donc quatre par période). Nous avons fait l'expérience avec du diphénylpicrylhydrazyl, que nous avons fabriqué. Les raies obtenues sont très intenses, et un déphasage convenable de la trace horizontale de l'oscilloscope de contrôle permet de faire directement sur son écran la lecture de la valeur du champ alternatif; la précision est de 1% environ, la raie étant très étroite.

Pour faire des études de résonance, il est nécessaire de se placer dans un champ très homogène. Afin de déterminer l'emplacement de la meilleure région, et le gradient minimum présent, nous avons effectué le relevé des courbes d'isochamp de l'aimant dont nous disposons [15]. Les pièces polaires employées ont 20 cm de diamètre,

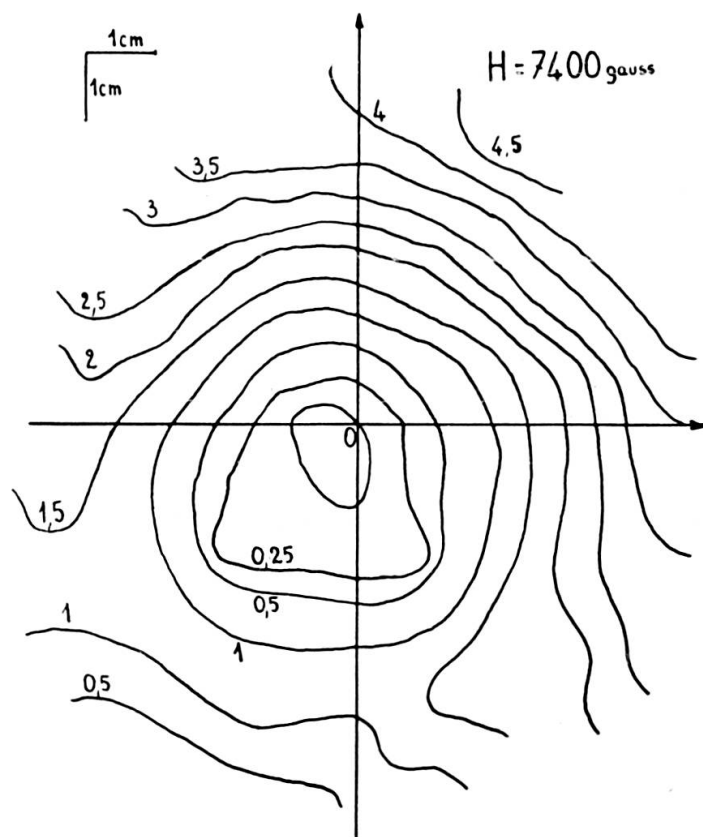


FIG. 19

Carte de champ

et l'entrefer est de 40 mm. Nous avons exigé du fabricant un parallélisme rigoureux des faces polaires (1/100 mm, quel que soit le champ appliqué) : celui-ci a donc exécuté un aimant à armatures symétriques.

La méthode de mesure que nous avons adoptée consiste à déplacer, à l'aide d'un mécanisme à vis, la bobine émettrice d'un émetteur autodyne dans le champ à étudier. Les déplacements correspondants de la raie de résonance sont relevés sur la trace horizontale de l'oscilloscope d'observation, préalablement étalonnée en champ. La raie est

celle de l'eau contenue dans une très petite sphère en verre (de l'ordre de 1 mm de diamètre extérieur); l'échantillon est soigneusement centré dans la bobine émettrice; ses dimensions réduites permettent de faire des mesures ponctuelles. Les relevés ont été exécutés point par point, en revenant à intervalles de temps réguliers au point de

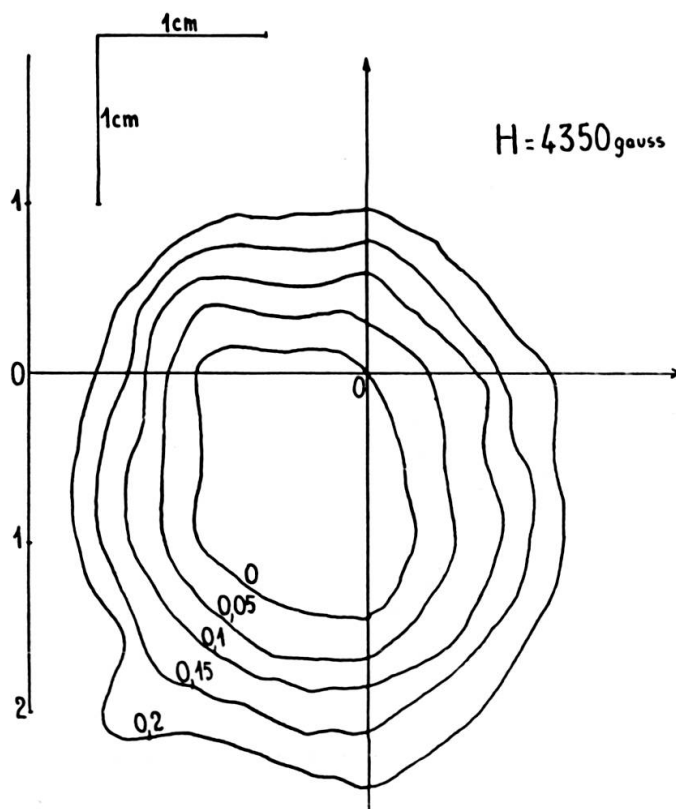


Fig. 20

Carte de champ

départ, pour noter une dérive éventuelle de l'émetteur ou de la valeur du champ.

Les mesures ont été faites dans un plan équidistant des pôles de l'électro-aimant et parallèle aux faces polaires. Les figures 18 et 19 montrent les cartes obtenues pour deux valeurs du champ au centre; une carte plus précise (fig. 20) a été faite dans la région de meilleure homogénéité (au centre des courbes tracées, où le gradient est faible). Nous avons aussi étudié la variation du champ le long de l'axe des pôles (fig. 21).

L'examen des cartes établies montre que la variation du champ le long de l'axe des pôles est beaucoup plus rapide que dans le sens radial. Dans un plan parallèle aux faces, les lignes d'isochamp sont sensiblement des cercles concentriques; le centre de ces cercles est le centre magnétique, distinct du centre géométrique, et le champ présente un minimum en ce point. Remarquons que lorsque le champ au

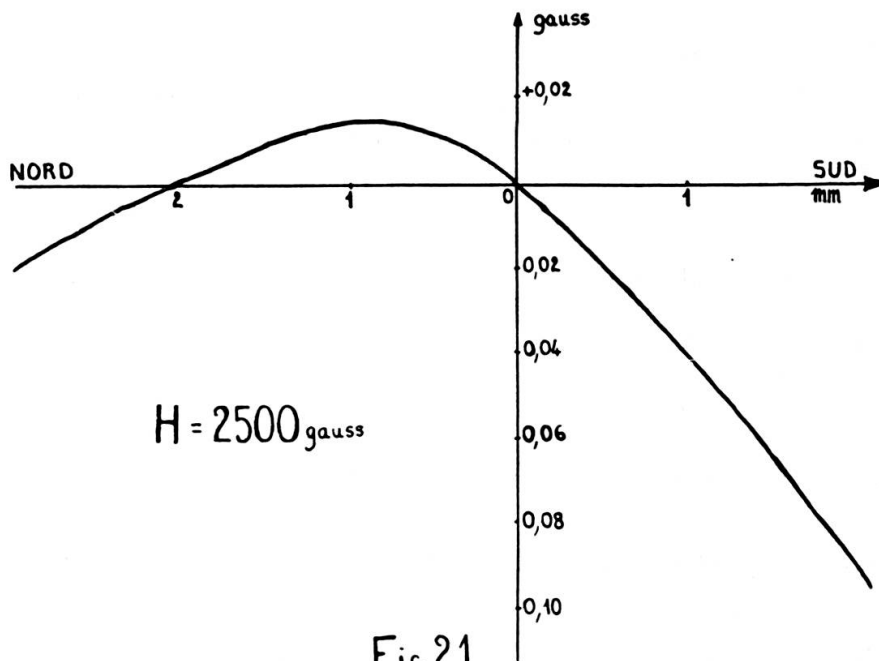


FIG 21.

Carte de champ

centre varie, le gradient de champ varie dans les mêmes proportions, et l'aspect général se conserve. L'examen de la courbure des lignes de champ les plus éloignées, et la présence de deux lignes d'isochamp 1 gauss sur la figure 19 dénotent une configuration de champ analogue à celle décrite par Benoit et Sauzade [5].

Les résultats que nous avons obtenus permettent de déterminer la région la plus homogène de notre électro-aimant. Il s'agit d'un cylindre d'axe parallèle à celui des pièces polaires, de 16 mm de diamètre et 2,5 mm de hauteur. Dans ce volume de $0,5 \text{ cm}^3$, l'homogénéité est de $1,5 \cdot 10^{-5}$ du champ total. Il est évident que l'on peut définir une homogénéité supérieure, à condition de prendre un volume plus petit. Mais la précision relative de nos mesures

étant de 10^{-5} , il ne nous est pas possible d'extrapoler au-delà de l'homogénéité citée.

Cette homogénéité montre que l'aimant est bon, mais non excellent, pour les études de résonance. Il ne permet pas, en tout cas, de faire de la haute résolution sur des volumes acceptables. Il répond cependant aux espoirs que nous avons fondés sur les caractéristiques imposées au constructeur. Une amélioration peut être réalisée par l'emploi de pièces polaires beaucoup plus soignées (qualité du métal, parallélisme et planéité des faces, alignement rigoureux des axes). Il sera probablement utile aussi d'adapter sur les faces polaires des bobines de compensation, établies selon les calculs de Primas et Gunthard [58].

§ 5. MESURES DE CHAMPS HAUTE FREQUENCE.

La valeur H_1 du champ haute fréquence intervient dans la plupart des formules employées en résonance magnétique nucléaire; en particulier, la largeur de la raie et sa hauteur en dépendent. Il est donc tout aussi important de connaître l'amplitude du champ HF exciteur que de régler celle du champ résiduel à la réception; d'ailleurs ces deux amplitudes sont proportionnelles, et il faut connaître l'une pour corriger l'autre.

Mais la mesure de champs HF très faibles pose des problèmes techniques délicats. La méthode la plus simple consiste évidemment à faire le calcul du champ au niveau de l'échantillon à partir des caractéristiques de la bobine émettrice: il suffit de mesurer sa self, sa capacité et sa résistance, et on a une relation entre la tension aux bornes de la bobine et le champ produit. Pratiquement, plusieurs difficultés surgissent; il se peut par exemple que la tension HF soit impossible à mesurer: c'est le cas des autodynes, chez lesquels toute mesure de tension provoque un arrêt de l'oscillation si l'appareil fonctionne à la limite de son accrochage. Il se peut aussi que la relation entre champ et tension soit impossible à calculer: c'est ce qui se produit si la bobine réceptrice est très en dehors de l'axe des bobines émettrices.

Il a été proposé [1], pour les cas où la méthode de mesure de tension ne peut être employée, une expérience de double irradiation. On utilise deux oscillateurs, stables tous deux à mieux que 10^{-8} en

fréquence, et fournissant deux ondes HF de fréquences très voisines (de l'ordre de 20 Hz); sur l'enregistreur d'un spectrographe de haute résolution, on voit s'inscrire deux raies. La différence de fréquence $\Delta\omega$ entre les deux oscillateurs est alors diminuée jusqu'à ce que les raies soient confondues; à ce moment, il existe une relation très simple entre $\Delta\omega$ et H_1 qui s'écrit:

$$\Delta\omega = \gamma H_1 .$$

Ne possédant pas le matériel nécessaire pour effectuer ces mesures, nous avons pensé que le plus commode pour nous était de mettre à profit les phénomènes dépendant du champ HF (hauteur de raie, largeur, point de saturation, etc.). Pour les autodynes, c'est le moyen le plus simple; pour notre système à bobines croisées aussi, car les mesures HF en symétrique sont délicates.

Partant de ce principe de mesure, nous avons envisagé plusieurs possibilités. On peut, par exemple, pointer la hauteur du signal de dispersion, qui est une fonction monotone croissante de H_1 , ou suivre l'évolution de la largeur de raie. Mais nous avons estimé que ces mesures dépendent trop de la réponse de l'appareillage (sensibilité, linéarité, bande passante). Il est bien préférable de pointer un maximum, sans trop tenir compte de sa valeur. Ainsi, on a déjà une première valeur en repérant le maximum de l'absorption pour une substance donnée; on a alors:

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$$

En prenant une série d'échantillons, de temps de relaxation variés, on peut avoir de nombreux points. Mais, dans notre cas, les seuls étalons commodes étant des solutions aqueuses de nitrate ferrique, nous étions limités à la mesure de champs assez petits.

Nous avons alors pensé que la circulation d'un fluide nous donnerait la possibilité de faire de nombreuses mesures, en ramenant la détermination de H_1 à celle d'un débit. Des essais qualitatifs nous ont encouragés dans cette voie.

L'interprétation théorique des phénomènes observés a déjà été en partie faite [36, 76]. Demarquay [13] a repris et complété les calculs, en évaluant la polarisation dynamique d'une tranche de liquide à la distance x à l'intérieur de la zone de champ HF, puis en inté-

grant sur tout le trajet parcouru par le fluide. On aboutit à une formule reliant la hauteur du signal ν au débit de fluide et au champ H_1 , qui s'écrit:

$$\nu = \alpha H_1 \left[z + z(1-z)y \left(1 - e^{-\frac{1}{yz}} \right) \right]$$

$$\text{avec } \begin{cases} \alpha = \text{Cte} \\ z = \frac{1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ y = \frac{V T_1}{l} \end{cases}$$

V est la vitesse d'écoulement du fluide, et l la longueur de la zone où est présent le champ H_1 .

Pour effectuer le calcul, on a supposé que toutes les particules du fluide ont la même vitesse linéaire V . Du point de vue hydraulique, ceci est évidemment faux; mais les calculs, exécutés en supposant le régime laminaire, cas simple et bien connu, deviennent rapidement inextricables. Il restait donc à vérifier expérimentalement la formule obtenue, pour savoir dans quelle mesure l'hypothèse simplificatrice sur V est justifiée.

Nous avons trouvé que la validité de cette formule est strictement limitée au domaine linéaire du régime d'écoulement. En effet, dès que le débit est tel que l'on dépasse la valeur critique du nombre de Reynolds, on observe une décroissance du signal, contrairement à ce que laisse prévoir la formule théorique. Les expériences ont donc été conduites par la suite dans un domaine strictement laminaire du régime d'écoulement.

Si maintenant nous faisons varier H_1 à débit constant, nous remarquons que le signal d'absorption passe par un maximum. Le calcul de la dérivée partielle par rapport à H_1 de la formule donnant ν fournit une relation entre le débit (qui entre dans y) et le champ H_1 (qui entre dans Z); cette relation s'écrit:

$$f(y, Z) = -e^{-1/yZ} (1-Z) \left[Zy(4Z-1) - 2(1-Z) \right] + Z(2Z-1) + yZ(1-Z)(4Z-1) = 0$$

La figure 22 représente les valeurs de y en fonction de Z , pour le maximum de ν . Cette courbe permet de déterminer H_1 connaissant le débit.

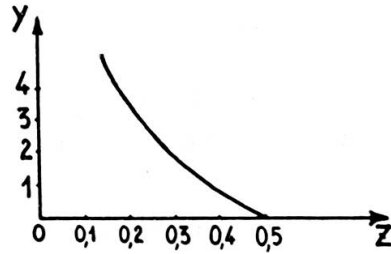


FIG. 22

Les expériences concernant les fluides en mouvement ont été faites avec des valeurs de H_1 supérieures à celles donnant le maximum de l'absorption pour le fluide au repos. Or des mesures préliminaires nous ont montré que T_1 et T_2 sont très faibles dans le cas des solides catalytiques et des phases adsorbées sur ces solides. Les étalonnages ont donc été faits avec des fluides à temps de relaxation suffisamment longs, comme par exemple de l'eau contenant une quantité d'ions paramagnétiques suffisante pour éviter la mémoire de phase.

CHAPITRE IV

**LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE
ET LA CATALYSE**

§ 1. LA CATALYSE.

La diversité des phénomènes catalytiques est un obstacle sérieux à l'expression générale des mécanismes mis en jeu. D'une façon générale, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une transformation chimique sans en modifier le rendement, et qui se retrouve intacte dans les produits finaux de la réaction.

En considérant l'ensemble des réactions catalysées connues actuellement, il est possible de classer les phénomènes observés en deux catégories: d'une part la catalyse vraie, d'autre part la catalyse généralisée. La deuxième catégorie groupe l'ensemble des réactions où le catalyseur ne sert que d'« amorce », créant au contact des réactifs un petit nombre d'individualités agissantes de nature différente du catalyseur; selon le sens de l'intervention, il sera fait mention de sensibilisateurs ou d'inhibiteurs, et les réactions correspondantes seront du type réaction en chaîne.

Le terme de catalyseur est en général réservé, pour faire une distinction nette, à la catalyse vraie, où toute transformation élémentaire réactionnelle se fait par l'intermédiaire du catalyseur; il peut y avoir combinaison chimique fugace avec le catalyseur, ou simplement variation de la réactivité d'une molécule par choc sur le catalyseur.

Selon le nombre de phases en présence, il sera fait une distinction entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Il sera compté dans le nombre de phases en présence non pas toutes les phases existant dans l'enceinte réactionnelle, mais seulement celles où se passent réellement les transformations.

Ainsi, en catalyse homogène, où tout se passe dans une seule phase, il est bien possible d'avoir des réactifs gazeux et un catalyseur liquide; mais la catalyse se fait en solution, et non pas à l'interface liquide-gaz.

En catalyse hétérogène, par contre, les individualités réagissantes et le catalyseur forment plusieurs phases distinctes, l'une d'elles au moins en général étant solide. Le cas le plus fréquent est celui de la catalyse de contact, où seul le catalyseur forme une ou plusieurs phases solides; la réaction se passe souvent à la surface du catalyseur; elle est alors précédée d'un phénomène d'adsorption, dont l'étude permet d'accéder au mécanisme réactionnel.

C'est la catalyse hétérogène qui présente le champ d'investigation le plus complexe, étant donné le nombre d'individualités en présence. Toutes les méthodes employées dans les recherches en catalyse visent essentiellement à élucider le mode d'action du catalyseur, c'est-à-dire son effet sur les diverses molécules entrant en contact avec lui. Mais l'exploitation des résultats n'est possible que dans la mesure où l'on a fait une description précise de la masse catalytique. Selon Prettre[56], cette description doit comprendre:

— L'aspect externe, ou habitus (grains, poudre de granulométrie donnée, pastilles...);

— La texture, ou morphologie interne des particules (existence, fréquente en catalyse, de lacunes, pores et cavités);

— La structure, c'est-à-dire la nature et l'arrangement des atomes constituant les phases présentes (structure amorphe ou cristalline, défauts de réseau).

De plus, la préparation des catalyseurs étant encore presque toujours empirique, il est utile de la préciser dans la description du catalyseur.

§ 2. L'ADSORPTION.

En catalyse hétérogène, les réactions sont provoquées par action sur les molécules du « champ de force » du solide. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes constituant le solide, c'est-à-dire quelques angstrøms. Tout se passe comme si seuls les atomes superficiels du solide avaient un effet catalytique, la structure même du catalyseur n'intervenant pas directement.

L'énorme quantité de données expérimentales accumulées depuis cent ans n'a permis d'avoir qu'une connaissance très succincte et générale de la cause même des phénomènes catalytiques. Tout juste

a-t-il été discerné l'existence de ce champ de force du solide, dont la nature n'est pas toujours élucidée. L'expérience a cependant permis de distinguer deux sortes d'adsorptions: d'une part l'adsorption physique, peu spécifique, peu énergétique, qui a lieu essentiellement à basse température et qui est due aux forces de type Van der Waals; d'autre part l'adsorption chimique, hautement spécifique, très énergétique, qui a lieu au contraire à température élevée et qui semble due à des liaisons chimiques.

C'est dans le but d'expliquer rationnellement les phénomènes caractéristiques de l'adsorption chimique qu'il a été tenté d'appliquer à l'étude des catalyseurs les nouveaux moyens d'investigation du solide récemment découverts; on a cherché en particulier à relier l'activité à des propriétés électriques (conductivité, potentiel de contact, émission thermoionique) ou magnétiques (susceptibilité, para- ou ferro-magnétisme) du catalyseur.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de formuler une théorie entièrement nouvelle, basée essentiellement sur des considérations énergétiques électriques. Les catalyseurs sont alors classés en deux catégories: les corps conducteurs du courant (métaux, et semi-conducteurs) et les isolants. Dans tous les cas, l'adsorption revient à un échange ou à une mise en commun d'électrons entre le catalyseur et l'adsorbat. Selon sa nature, le catalyseur joue soit le rôle d'accepteur, soit celui de donneur. Pour les métaux, ce sont les électrons de conduction qui entrent en jeu, comme l'a montré dans certains cas Selwood [68, 69, 70, 72], par des mesures de magnétisme. L'adsorption sur les semi-conducteurs fait intervenir les électrons de conduction, ou les trous positifs, suivant le type de semi-conducteur [80]. Les isolants doivent au contraire leur activité à la présence de centres acides [78], au sens de Lewis et de Bronsted.

L'échange ou la mise en commun d'électrons entre masse catalytique et adsorbat se fait aux points de forte densité électronique des molécules, ou dans les régions où les électrons ont un degré de liberté suffisant. Il est en particulier probable que l'adsorption associative d'un grand nombre de molécules non saturées (doubles et triples liaisons, CO et dérivés, composés organiques de O, S, N...) utilise les électrons π des liaisons multiples ou les doublets non partagés d'atomes tels que O, S, N. Dans le cas des molécules saturées, les électrons mis en jeu seraient ceux provenant d'une dissociation préalable. Il serait

alors aisé d'expliquer que les parties à adsorber viennent difficilement en contact avec le catalyseur lorsque la géométrie de la molécule les rend peu accessibles.

Aucune preuve formelle concernant la position que prennent les molécules adsorbées n'a encore été apportée. On ne possède actuellement qu'un faisceau de présomptions, basé sur de multiples observations. Les études ont surtout porté sur la vitesse de réaction et son ordre, mais il n'est pas toujours possible de déduire le mécanisme.

Il serait donc avantageux d'étudier la phase adsorbée, et les éléments fugaces la constituant. Mais les expériences sont d'autant plus délicates que la quantité d'adsorbat est faible; or il y a toujours intérêt à être en présence de couches monomoléculaires incomplètes pour étudier les plages où le « champ de force » du solide est le plus intense.

§ 3. PLACE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE EN CATALYSE.

De l'exposé succinct sur l'adsorption que nous avons fait, il ressort que la structure du solide catalytique est souvent mal connue; l'état de la phase adsorbée n'a que rarement été démontré, et son étude est très difficile. Les progrès qui restent à faire en catalyse sont susceptibles de provenir des multiples mesures physiques entreprises actuellement. Le problème essentiel consiste en effet à étudier l'évolution dynamique des systèmes, ou leur état statique, sans que la mesure leur fasse subir des transformations passagères ou définitives.

La résonance magnétique nucléaire semble être une méthode de choix par le fait qu'elle met en jeu des quantités d'énergie si faibles qu'elles sont hors de proportion par rapport aux énergies d'adsorption, donc incapables de les modifier. De plus, la sensibilité obtenue avec les spectrographes actuellement connus permet souvent l'étude de quantités très faibles de substance, nettement inférieures à celles nécessaires pour former une couche monomoléculaire sur les solides à grande surface.

L'étude du solide catalytique ne peut être totalement faite par résonance. Si la méthode a été appliquée avec succès à la détermination de la position des protons dans des cristaux hydratés (où il était possible de distinguer deux raies), les distances internucléaires d ne peuvent être déduites, pour les raies larges, que de la mesure du

deuxième moment, proportionnel à $\sum\left(\frac{1}{d^6}\right)$, suivant le calcul de Van Vleck [79]. La présence d'un moment quadripolaire attaché à une espèce de noyau peut, soit scinder la raie en plusieurs composantes, soit l'élargir considérablement (au point de la rendre invisible), suivant la topographie du champ électrique régnant dans la substance. Mais il est aussi possible, à partir de la mesure du temps de relaxation T_1 , de déterminer la hauteur de la barrière de potentiel gênant les mouvements moléculaires, ou de faire une étude de la diffusion interne. Remarquons que la plupart des mesures que nous avons évoquées se font en fonction de la température, ce qui nécessite un important appareillage annexe.

Les travaux effectués jusqu'à présent sur le solide catalytique ont eu essentiellement pour but l'étude de la surface à partir de son influence sur la phase adsorbée; les mesures ont porté soit sur le diamètre des pores du catalyseur [33], soit sur son accessibilité [71], soit sur la concentration d'ions paramagnétiques présents à la surface du solide, concentration qui régit les temps de relaxation de l'adsorbat [33, 62, 71, 75].

C'est donc la phase adsorbée elle-même qui a intéressé le plus les chercheurs jusqu'à présent. Dans la majorité des travaux, l'adsorption est faite sur des catalyseurs oxyde type isolant (alumine, TiO_2 , SiO_2 , silico-aluminates) pourvus ou non de promoteurs (MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3). La phase adsorbée est en général constituée par des molécules simples et bien connues, souvent H_2O , parfois CH_4 , CH_3OH , C_2H_5OH , C_6H_{12} , $HCOOH$.

Les expériences réalisées se divisent en deux groupes: d'une part celles mettant en relief des propriétés statistiques moyennes, dont l'existence est due à la présence d'un grand nombre de molécules, et d'autre part celles portant sur les propriétés caractéristiques de la molécule isolée. A ces deux types d'expériences correspondent deux mesures distinctes en résonance magnétique nucléaire: d'une part la détermination des temps de relaxation T_1 et T_2 , d'autre part l'étude de la structure moléculaire déduite du spectre hyperfin de la molécule isolée.

Les mesures de temps de relaxation donnent des renseignements sur les forces d'adsorption, et le nombre de couches de molécules présentes. Plus le nombre de couches augmente, plus les propriétés

de l'adsorbat se rapprochent de celles d'un fluide (raie étroite, T_1 et T_2 longs) [33, 34, 44, 63, 85, 86]. Parallèlement, on observe des variations importantes dans le mouvement moléculaire, très faible pour les noyaux les plus proches de la surface [34, 44, 63]. Mais les études les plus prometteuses dans ces domaines semblent être celles qui ont permis de distinguer plusieurs phases adsorbées [85, 86], c'est-à-dire plusieurs sites d'activités différentes sur le solide. On peut évaluer le degré de morcellement de l'adsorbat correspondant [16, 17, 85, 86]. Plusieurs expérimentateurs [44, 85] ont même pu calculer l'ordre de grandeur du temps de vie des molécules ou des atomes dans un état énergétique donné, c'est-à-dire sur un groupe particulier de sites d'adsorption.

Les études de haute résolution, si elles sont possibles, permettent d'examiner la forme sous laquelle se trouve adsorbée une molécule. Si une composante fine du spectre de la molécule n'est plus visible en phase adsorbée, c'est que le noyau correspondant a vu ses mouvements suffisamment gênés pour fournir une raie très large indétectable en haute résolution [34]. Mais il est possible aussi de comparer les écarts fins et hyperfins relevés à ceux déjà connus pour en déduire le type d'individualités présentes [63]. Dans les deux cas, de faibles écarts observés dans les déplacements par rapport aux positions des raies en phase fluide peuvent être interprétés comme une modification de la densité électronique à l'emplacement du noyau considéré [34]. On sait en effet que la structure fine est due au diamagnétisme électronique, dont la haute résolution est une des techniques d'observation.

Des expériences sur la phase réactionnelle, loin de la masse catalytique, ou en catalyse homogène, peuvent être aussi faites grâce à la haute résolution. Certains chercheurs [6, 37, 39, 43, 46, 47] ont étudié ainsi des réactions difficiles à suivre par des méthodes chimiques; ils en ont déduit la durée de vie de certaines molécules [43, 46, 47], ou bien ils ont mesuré la concentration à l'équilibre de telle espèce chimique engendrée par l'évolution [6, 37, 39].

§ 4. ESSAIS EFFECTUÉS.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, nos études concernant les oscillateurs nous ont permis de choisir l'appareillage qui semble le mieux adapté aux mesures chimiques que nous voulions entreprendre.

Nous avons vu en particulier que, si les autodynes sont très stables en fréquence, ils ne le sont pas en amplitude, surtout au seuil d'oscillation. C'est ce qui nous a fait choisir le montage à bobines croisées, susceptible de nous donner satisfaction.

Le montage autodyne perfectionné que nous avons réalisé nous a cependant été utile pour dresser des cartes de champ, et faire diverses autres mesures annexes. Nous avons alors constaté qu'il ne nous est pas possible d'entreprendre des études de haute résolution sur des volumes acceptables. Les seules mesures que nous sommes susceptibles de faire concernent donc la forme des raies, ainsi que leur hauteur.

La hauteur du signal reçu dépend à la fois de la qualité de la bobine réceptrice et de celle du récepteur. De manière à déterminer le nombre de noyaux que notre appareil peut détecter, nous avons fait des essais sur des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique de concentrations variables contenant la même quantité d'ions paramagnétiques (M/100 environ). Le noyau examiné est ^{19}F ; il présente l'avantage de fournir d'excellents signaux, tout comme le proton; mais il ne peut pas se trouver accidentellement de fluor dans un échantillon, alors que l'eau atmosphérique peut s'adsorber ou se condenser sur les parois et fausser les résultats obtenus en observant le signal des protons. Nous avons dilué la solution initiale fluorée jusqu'à ne plus pouvoir distinguer le signal de ^{19}F à la sortie du démodulateur synchrone. Cette limite correspond à une concentration de 0,1% en acide fluorhydrique, soit environ $3 \cdot 10^{19}$ noyaux par centimètre cube. La limite de détection est sensiblement la même pour l'autodyne et le système type Bloch que nous avons construits, à condition de prendre la même bobine réceptrice (7 mm de diamètre intérieur, 10 mm de long, 27 spires de fil de cuivre vernissé 35/100^e).

Les expériences que nous avons faites dans le domaine de la catalyse ont porté sur deux sujets distincts: nous avons étudié d'une part le catalyseur lui-même, d'autre part la phase adsorbée sur la surface de la masse catalytique. Nos études ont concerné uniquement les gels mixtes silice-alumine, solides amorphes dotés de grandes surfaces.

Du point de vue solide, il a été préparé une série d'échantillons contenant des proportions variées d'alumine [45]. Nous avons l'intention de situer les noyaux de ^{27}Al dans la phase solide. Malheureu-

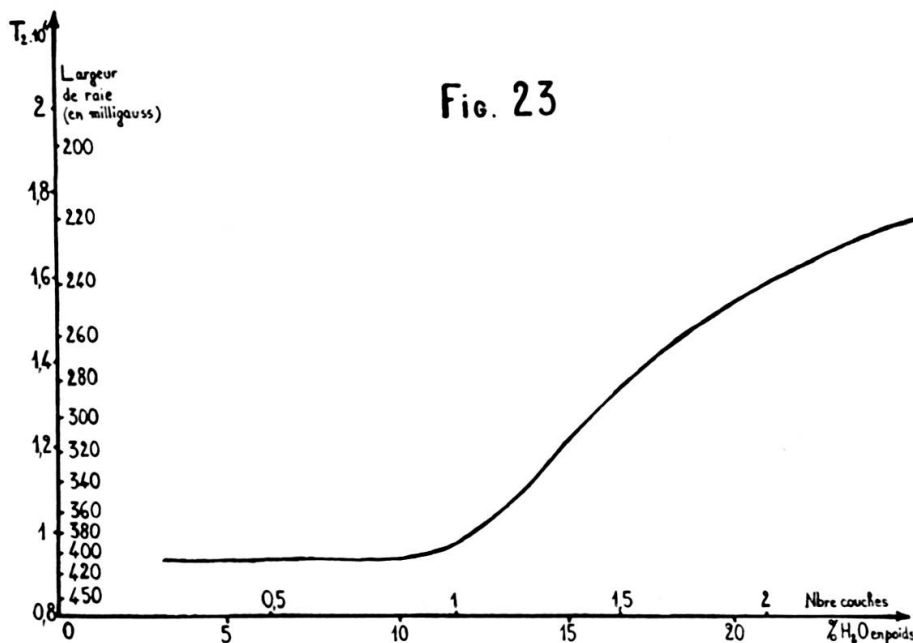
sement, il ne nous a pas été possible d'obtenir le signal de l'aluminium en phase solide, bien que celui-ci soit très aisément repérable en phase liquide. Cet échec a été attribué à la présence d'un très fort moment quadripolaire associé au noyau de ^{27}Al , comme cela a été démontré par ailleurs [13, 53].

Pour les études de phase adsorbée que nous avons faites, nous avons employé un catalyseur industriel de cracking (composition du catalyseur: SiO_2 85% environ, Al_2O_3 10%, SO_3 5%, Fe 0,064%. Surface à 20° C par la méthode B.E.T. avec de l'azote: 450 m²/g). Nous avons fait adsorber sur ce catalyseur d'une part de l'eau, d'autre part de l'alcool éthylique.

Les échantillons ont été tous préparés en commençant par faire une désorption totale de la surface sous vide poussé (10^{-5} mm de mercure) et à chaud (environ 200°) dans une balance électronique automatique sensible; l'opération de désorption est arrêtée lorsque l'échantillon a atteint un poids constant. Les molécules d'adsorbat sont introduites dans l'enceinte de désorption sous faible pression. L'augmentation de poids est suivie en continu à la balance, jusqu'à adsorption de la quantité voulue de substance. L'échantillon est alors scellé définitivement.

Dans le cas de l'eau, nous avons fait, à 10 MHz, l'étude de la largeur de raie des protons en fonction de la quantité d'eau présente à la surface du catalyseur. La mauvaise qualité de notre champ introduit une forte erreur dans la mesure de la largeur des raies. Pour s'en affranchir, nous avons enregistré, dans des conditions analogues, la raie des protons d'une solution aqueuse de nitrate ferrique M/200; nous avons trouvé une largeur de raie de 170 milligauss, correspondant à l'estimation de l'inhomogénéité totale de champ déduite des cartes que nous avons relevées (la largeur de raie « vraie » de cet échantillon de référence est très en-dessous de 170 milligauss; ce sont donc bien les inhomogénéités de champ qui sont mesurées). Les largeurs de raie mesurées sur les protons en phase adsorbée ont été corrigées de l'erreur due aux inhomogénéités de champ. La figure 23 représente la valeur corrigée de la largeur de raie, donc T_2 « vrai », en fonction du recouvrement moyen de la surface. Nous voyons que le temps de relaxation spin-spin T_2 semble demeurer constant, et égal à 10^{-4} s, tant que l'on est en présence de moins d'une couche moyenne. Si le nombre de couches augmente, T_2 aug-

mente en se rapprochant de la valeur caractéristique du liquide en masse. Ce résultat est parfaitement logique; il montre que les forces d'adsorption sont suffisamment grandes pour immobiliser les molécules en surface, ce qui diminue T_2 ; mais la distance à laquelle ces forces sont sensibles est faible, et l'adsorbat tend rapidement vers



les propriétés du liquide lorsqu'on adsorbe plus d'une couche moyenne. La largeur de raie étant le reflet du mouvement moyen des protons, sa variation n'est pas très brusque et elle ne devient bien visible que lorsque la deuxième couche est déjà bien entamée.

Ce premier résultat nous apporte assez peu de renseignements utiles; nous retiendrons essentiellement l'ordre de grandeur de la largeur de raie des protons de la première couche: 400 mgauss environ. On peut estimer que la raie des protons situés entre un et deux diamètres atomiques de la surface sera fortement élargie, jusqu'à 100 mgauss environ. Ce n'est qu'à partir du deuxième diamètre atomique que l'on peut espérer voir des raies réellement fines (30 mgauss, et au-dessous). Ceci revient à dire qu'il ne faut guère espérer avoir une résolution si tous les protons sont situés entre un demi et deux diamètres atomiques; un spectrographe haute résolution doit d'ailleurs être insensible aux raies des deux premières couches

adsorbées, perdues dans le bruit de fond, pour ne permettre de distinguer que les raies des protons relativement éloignés.

L'expérience a été faite, en coopération avec MM. Béné et Delmau, au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Genève, sur un appareil commercial Trüb-Tauber, avec de l'alcool adsorbé en très faible quantité (environ $1/100^e$ de couche moyenne) sur le même catalyseur industriel que précédemment. La surface couverte permet d'affirmer que tout l'alcool est adsorbé sous forme d'une monocouche. Le spectre obtenu à 25 MHz environ (fig. 24) est

$F \approx 25 \text{ MHz}$

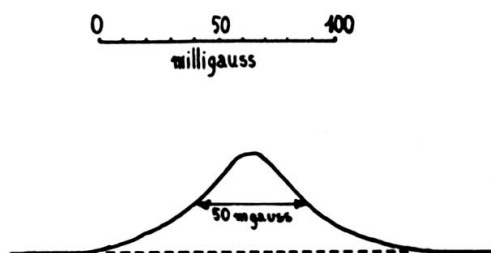


Fig. 24

formé d'une raie unique de 50 mgauss de large environ; nous avons reproduit (fig. 25) le spectre de l'alcool éthylique liquide pris dans les mêmes conditions (distance entre pics: 12 mgauss environ).

Si nos vues théoriques sont correctes, la raie unique visible dans la phase adsorbée est due à des protons situés à au moins deux diamètres atomiques de la surface du catalyseur. Ceci ne peut se produire que si la molécule se trouve placée orthogonalement à la surface du solide.

Il nous restait à déterminer, dans la mesure du possible, le sens de l'adsorption. Pour cela, il a été refait un spectre de haute résolution avec le même échantillon de catalyseur alcoolisé, mais en mouillant la paroi externe de l'enveloppe avec de l'alcool. Il est alors apparu

(fig. 26) la résolution de l'alcool en trois pics en même temps que la raie large des protons adsorbés. Le pic correspondant au groupement ($-\text{CH}_3$) est situé très exactement au sommet de la raie large. Nous

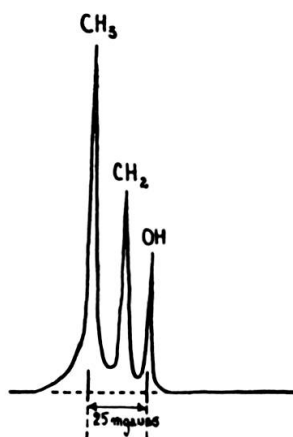


Fig. 25

en concluons que la raie large observée est due aux groupements ($-\text{CH}_3$) des molécules adsorbées. Ce serait donc le groupement ($-\text{OH}$) qui serait le siège des phénomènes d'adsorption. De plus, l'adsorption se ferait sans modification sensible de la densité du nuage électronique

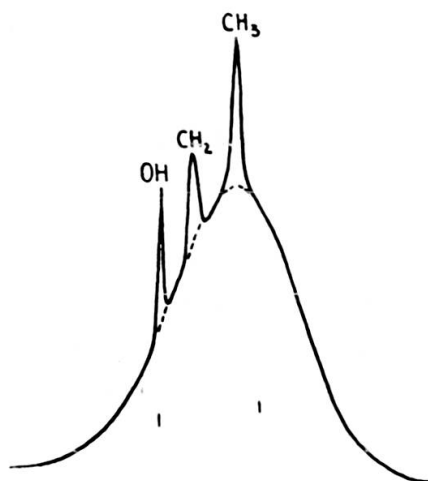


Fig. 26

entourant la molécule, tout au moins au niveau du groupement ($-\text{CH}_3$); nous ne voyons en effet pas de déplacement sensible du sommet de la raie large par rapport au pic étroit qui a servi à la repérer.

CONCLUSIONS ET RÉSUMÉ

Le but de nos recherches était la détermination du ou des appareils de résonance magnétique nucléaire susceptibles de permettre l'étude des catalyseurs et des phénomènes catalytiques; nous nous étions par là même proposés de définir quelle place pouvait occuper la résonance magnétique nucléaire en catalyse.

Pour cela, nous avons équipé un laboratoire des appareils de mesure et de contrôle indispensables à toute étude faisant appel à des procédés radioélectriques. Nous avons aussi fait l'acquisition d'un électro-aimant de bonne qualité, dont nous avons fixé les caractéristiques en fonction des expériences que nous avons l'intention de réaliser; nous avons muni cet aimant d'un système de contrôle d'intensité très stable, l'alimentation étant assurée par une batterie de capacité suffisante; la variation lente du courant, nécessaire pour faire de très faibles glissements de champ, est réalisée au moyen d'un rhéostat circulaire, à rotation lente, commandé à distance, qui présente toutes les garanties nécessaires de stabilité et de régularité.

Les études que nous avons faites sur les oscillateurs ont visé essentiellement à l'amélioration ou à la transformation de montages connus en vue de les adapter aux conditions expérimentales que nous nous étions fixées. Après quelques essais sur les montages type Q-mètre, nous nous sommes surtout intéressé aux oscillateurs autodynes, puis aux spectromètres type Bloch.

Ce sont les autodynes qui nous ont permis d'obtenir la plupart des formes de raies rencontrées dans le cas de l'absorption (« wiggles », mémoire de phase, battements de battements). Nous avons aussi observé, dès le début de nos essais sur ces oscillateurs, les signaux des protons dans la paraffine, le plexiglas, et l'eau atmosphérique adsorbée sur un gel mixte amorphe de silice et d'alumine doté d'une grande surface; nous avons, dans le cas de l'eau adsorbée, relevé une largeur de raie de 500 milligauss environ. Mais les enregistrements systématiques de raies nous ont montré que la reproductibilité est d'autant moins bonne que le niveau d'oscillation est plus faible;

nous avons attribué ce défaut à une instabilité du niveau d'oscillation, ce qui rendait difficilement utilisable cet oscillateur pour les études chimiques que nous envisagions de faire. Par contre, la robustesse et la simplicité du montage, ainsi que sa stabilité en fréquence, nous ont permis de réaliser un gauss-mètre autonome dont il constitue la tête de mesure. Pour cela, nous avons déterminé expérimentalement le meilleur montage à utiliser entre deux et cinquante Mégahertz environ. Nous avons pu constater qu'il nous fallait prendre un circuit oscillant parallèle, avec une réaction par capacité réglable dans de très larges proportions. Il nous a été de plus possible d'adjoindre un contrôle visuel du niveau d'oscillation (trèfle cathodique) sensible essentiellement aux faibles niveaux. La bobine nécessaire pour explorer une zone de fréquence que l'on se donne à priori peut être déterminée sur des diagrammes du genre de ceux que nous avons établis pour des bobines de 4 mm de diamètre intérieur.

C'est en vue d'obtenir une meilleure stabilité de l'amplitude de l'onde haute fréquence que nous avons envisagé de construire un spectromètre type Bloch. Nous n'avons pas fait d'étude spéciale sur l'émetteur et le récepteur, le montage de Weaver [83] nous convenant parfaitement. Par contre, nous avons rencontré de grosses difficultés à régler la tête de mesure en vue de sélectionner une des deux composantes théoriques du signal. Les très nombreux essais auxquels nous nous sommes livrés nous ont permis de démontrer que le réglage pouvait être fait avec des bobinages spéciaux permettant de compenser par opposition le champ résiduel dans la bobine réceptrice. Ces bobinages non seulement sont plus efficaces qu'une palette de même encombrement, mais encore peuvent se prêter à une estimation théorique; leur détermination exacte se fait expérimentalement suivant des critères très simples.

Nous avons utilisé les oscillateurs autodynes pour effectuer des mesures d'ordre physique, concernant en particulier la détermination des champs alternatifs de modulation, et les cartes de champs continus. Ces mesures, ainsi que quelques évaluations de champ haute fréquence par une méthode d'écoulement, nous ont permis de nous placer dans les conditions expérimentales les plus proches de celles imposées par la théorie pour réaliser des expériences d'ordre chimique.

Les études de catalyse que nous avons faites n'ont abouti à des résultats intéressants que dans le cas des mesures faites sur la phase

adsorbée. Nous avons pu en particulier faire une distinction très nette, dans le cas de l'adsorption sur des gels mixtes silice-alumine, entre la première couche adsorbée et les autres se plaçant sur la première. A partir des déterminations expérimentales de la largeur de la raie des protons de l'eau adsorbée sur un gel mixte silice-alumine doté d'une grande surface, nous avons pu expliquer la présence d'une seule raie, assez large, dans le cas de l'alcool éthylique adsorbé. Nous avons en particulier pu déduire de l'examen de spectres de haute résolution que la molécule devait s'adsorber verticalement du côté du groupement hydroxyl, sans que le phénomène ne s'accompagne d'une modification de la densité électronique autour de la molécule adsorbée.

La résonance magnétique nucléaire ne semble pas être une méthode de choix pour l'étude du solide catalytique; mais il se peut qu'elle rende parfois des services. On peut s'attendre, par contre, à d'excellents résultats dans l'étude des phases adsorbées; la méthode peut en effet fournir des indications utiles sur les mouvements moléculaires, l'état des molécules adsorbées et leur position, la densité électronique entourant les noyaux de l'adsorbat, la présence d'individualités paramagnétiques à la surface, etc. Toutes ces mesures nécessitent la détermination précise de la forme et de la largeur des raies, c'est-à-dire des temps de relaxation, ainsi qu'un pointage précis de leur position et de leur multiplicité éventuelle.

RÉFÉRENCES

1. ANDERSON. *Phys. Rev.*, 102, 1, 151-67 (1956).
2. ARNOLD. *Phys. Rev.*, 102, 1, 136-50 (1956).
3. ———, DHARMATTI, PACKARD. *J. Chem. Phys.*, 19, 507 (1951).
4. BAKER. *Rev. Sci. Instr.*, 25, 390 (1950).
5. BENOIT, SAUZADE. *Compt. rend.*, 246, 579-82 (1958).
6. BHAR. *Arkiv for Kemi*, 10, 3, 223-5 (1956).
7. BLOCH. *Phys. Rev.*, 70, 7 et 8, 460-74 (1946).
8. ——— SIEGERT. *Phys. Rev.*, 57, 522 (1940).
9. ———, HANSEN, PACKARD. *Phys. Rev.*, 69, 127 (1946).
10. ———, HANSEN, PACKARD. *Phys. Rev.*, 70, 7 et 8, 474-85 (1946).
11. BUYLE-BODIN. *Onde élect.*, 35 (Coll. Ampère), 485-6 (1955).
12. COX. *Rev. Sci. Instr.*, 24, 4, 307-8 (1953).
13. DEMARQUAY. Thèse de 3^e cycle, Lyon (1959).
14. EXTERMANN, BÉNÉ, DENIS. *Arch. Sci.*, 5, 2, 65-83 (1952).
15. DE FROMONT, GUYOT DE LA HARDROUYÈRE, NAGEOTTE, DEMARQUAY.
Mesures, à paraître.
16. FUSCHILLO, RENTON. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, 4, 226-7 (1957).
17. ———, RENTON. *Nature* (G. B.), 180, 4594, 1063-4 (1957).
18. GABILLARD. Thèse, *Rev. Sci.*, 5, 307-52 (1952).
19. ——— *Compt. rend.*, 237, 705-8 (1953).
20. ——— *La Résonance Paramagnétique Nucléaire*, 2 et 4 (C.N.R.S., Paris, 1955).
21. ——— *Onde élect.*, 35 (Coll. Ampère), 478-80 (1955).
22. ——— Rapport CERN, PS/RGb 9 (1956).
23. ———, GERMAIN. *Onde élect.*, 35 (Coll. Ampère), 495-7 (1955).
24. ———, SOUTIF. *Compt. rend.*, 230, 1754-6 (1950).
25. ———, SOUTIF. *La Résonance Paramagnétique Nucléaire*, 5, 150-3 (C.N.R.S., Paris, 1955).
26. GINDSBERG, BEERS. *Rev. Sci. Instr.*, 24, 8, 632-4 (1953).
27. GRIVET. *La Spectroscopie en Radiofréquences*, 2 (Ed. Revue d'Opt. Théor. et Expér., 1957).
28. ———, SOUTIF, GABILLARD. *Compt. rend.*, 229, 27-9 (1949).
29. GUTOWSKY, MEYER, MCCLURE. *Rev. Sci. Instr.*, 24, 8, 644-52 (1953).
30. GVOSDOVER, IEVSKAYA. *J. Exp. Théor. Phys.*, 25, 435-40 (1953).
31. KNOEBEL, HAHN. *Rev. Sci. Instr.*, 22, 904-11 (1951).
32. HAHN, MAXWELL. *Phys. Rev.*, 84, 1246 (1951).
33. HICKMOTT, SELWOOD. 7th Techn. Report, Depart. Chem., Northwestern University, Evanston, Ill. (1^{er} mars 1955).

34. HIROTA, FUEKI, NAKAI, SHINDO. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 6, 783-4 (1958).
35. HOPKINS. *Rev. Sci. Instr.*, 20, 6, 401-2 (1949).
36. HRYNKIEWICZ, WALUGA. *Acta Phys. Polonica*, 16, 5, 381-8 (1957).
37. JACOBSON, ANDERSON, ARNOLD. *Nature (G. B.)*, 173, 772-3 (1954).
38. KAKIUCHI, SHONO, KOMATSU, KIGOSHI. *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 102-6 (1957).
39. KOSKI, KAUFMANN, LAUTERBUR. *J. Chem. Phys.*, 79, 10, 2382-5 (1957).
40. KRAMERS. *Atti Congr. Fis. Como*, 545 (1927).
41. KRONIG, J. *Opt. Soc. Amer.*, 12, 547 (1926).
42. LEVINTHAL. *Phys. Rev.*, 78, 204 (1950).
43. LOEWENSTEIN, MEIBOOM. *J. Chem. Phys.*, 27, 5, 1067-71 (1957).
44. MAYS, BRADY. *J. Chem. Phys.*, 25, 3, 583 (1956).
45. NAGEOTTE. Thèse de 3^e cycle, Lyon (1959).
46. OGG. *Disc. Farad. Soc.*, 17, 215-20 (1954).
47. —, RAY. *J. Chem. Phys.*, 25, 6, 1285-6 (1956).
48. PACKARD. *Rev. Sci. Instr.*, 19, 7, 435-9 (1948).
49. PEKAREC, URBANEC. *Czechos. J. Phys.*, 1, 1-4, 78-9 (1952).
50. PONTIER. *Onde élect.*, 35 (Coll. Ampère), 481-4 (1955).
51. POULIS. *Physica*, 17, 3-4, 392-404 (1951).
52. POUND. *Phys. Rev.*, 72, 527 (1947).
53. — *Phys. Rev.*, 79, 4, 685-702 (1950).
54. — *Progress Nuclear Physics*, 2, 21-50 (Pergamon Press Ltd, London, 1952).
55. —, KNIGHT. *Rev. Sci. Instr.*, 21, 219-25 (1950).
56. PRETTRE. *J. Chim. Phys.*, 51, 409 (1954).
57. PRIMAS, GÜNTARD. *Helv. Phys. Acta*, 30, 4, 315-30 (1957).
58. —, GÜNTARD. *Helv. Phys. Acta*, 30, 4, 331-46 (1957).
59. PROCTOR. *Phys. Rev.*, 79, 1, 35-44 (1950).
60. PURCELL, TORREY, POUND. *Phys. Rev.*, 69, 37-8 (1946).
61. RABI, MILLMAN, KUSH, ZACHARIAS. *Phys. Rev.*, 55, 526 (1939).
62. O'REILLY. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, 3, 2, 143-4 (1958).
63. —, LEFTIN, HALL. *J. Chem. Phys.*, 29, 4, 970-1 (1958).
64. ROBERTS. *Rev. Sci. Instr.*, 18, 11, 845-8 (1947).
65. ROCARD. *Dynamique Générale des Vibrations* (Masson, Paris, 1949).
66. *Revue Techn. Philips*, 14, 11, 341-8 (1953).
67. SEIDEN. *Compt. rend.*, 240, 1419-21 (1955).
68. SELWOOD. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3346 (1957).
69. — *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4637 (1957).
70. —, MORRIS. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2245 (1943).
71. —, SCHROYER. *Disc. Farad. Soc.*, 8, 30, 337-44 (1950).
72. —, ADLER, PHILIPS. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1462 (1955).
73. SOUTIF, GABILLARD. *Physica*, 17, 3-4, 319-27 (1951).
74. —, GABILLARD, GRIVET. *Compt. rend.*, 230, 23, 2012-4 (1950).
75. SPOONER, SELWOOD. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 6, 2184-7 (1949).

76. SURYAN. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 33A, 1, 107-11 (1951).
 77. SZIKLAI, SCHROEDER. *Proc. I.R.E.*, 33, 701 (1945).
 78. TRAMBOUZE, de MOURGES, PERRIN. *J. Chim. Phys.*, 51, 11-12, 723-8 (1954).
 79. VAN VLECK. *Phys. Rev.*, 74, 9, 1168-83 (1948).
 80. VOLKENSTEIN. *J. Chim. Phys.*, 54, 175 (1957).
 81. VOLKOFF, PETCH, SMELLIE. *Canad. J. Phys.*, 30, 270-89 (1952).
 82. WATKINS, POUND. *Phys. Rev.*, 82, 343 (1951).
 83. WEAVER. *Phys. Rev.*, 89, 5, 923-30 (1953).
 84. ZAVOÏSKY. *J. Phys. U.R.S.S.*, 9, 245 (1945).
 85. ZIMMERMANN, LASATER. *J. Phys. Chem.*, 62, 10, 1157-63 (1958).
 86. ———, HOLMES, LASATER. *J. Phys. Chem.*, 60, 9, 1157-61 (1956).
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	3
------------------------	---

CHAPITRE PREMIER

ÉLÉMENTS DE THÉORIE

1. Principe d'une expérience de RMN. Caractéristiques. Conséquences	6
2. Images approximatives du phénomène	8
3. Temps de relaxation	10
4. Equations de Bloch	11
5. Régime permanent. Phénomènes transitoires	15
6. Largeur de raie	18
7. Application des conditions théoriques à l'élaboration de l'appareillage	20

CHAPITRE II

OSCILLATEURS HF ET APPAREILLAGE UTILISÉS

1. Montages dérivés du Q-mètre	22
2. Autodynes	24
3. Méthode d'induction de Bloch	35
4. Appareillage annexe	50

CHAPITRE III

APPLICATION DE CES APPAREILS A LA MESURE DES CHAMPS

1. Production du champ directeur H_0	54
2. Variation lente contrôlée du champ H_0	55
3. Gauss-mètre	56
4. Mesures de champs continus et alternatifs BF; cartes de champs continus	60
5. Mesures de champs HF	66

CHAPITRE IV

LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET LA CATALYSE

1. La catalyse	70
2. L'adsorption	71
3. Place de la RMN en catalyse	73
4. Essais effectués	75

CONCLUSIONS ET RÉSUMÉ	81
---------------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	84
-------------------------	----
