

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

Kapitel: Éléments de théorie

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>

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:

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

$\overset{0}{M}_+$ 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 :

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

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.

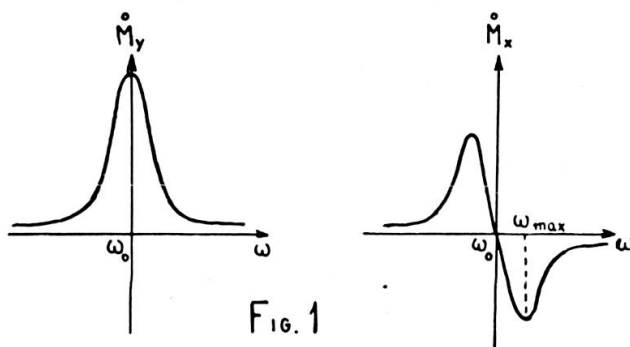


FIG. 1

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 :

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

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 thermostatisé 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.