

# Une méthode de mesure des temps de relaxation nucléaire pour signaux très faibles

Autor(en): **Cornaz, Piet**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **38 (1965)**

Heft VIII

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113622>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Une méthode de mesure des temps de relaxation nucléaire pour signaux très faibles

par **Piet Cornaz**

Laboratoire de Physique Technique, Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne\*)

(23 VIII 65)

*Résumé.* Dans la perspective d'une étude de la relaxation magnétique nucléaire dans les gaz et des effets de relaxation dus aux parois (en champ moyen, environ 400 gauss) on établit les conditions expérimentales optimales suivantes: observation de la dispersion fortement saturée et utilisation de la modulation à fréquence élevée. Cette technique permet de trouver directement le rapport  $T_1/T_2$ . La modulation à fréquence élevée est analysée en détail.

Les méthodes classiques de mesure des temps de relaxation nucléaire étant incompatibles avec cette technique d'observation, une nouvelle méthode est décrite. Elle utilise des impulsions de champ continu pour inverser périodiquement le moment magnétique nucléaire, tandis que la radiofréquence est appliquée de manière continue. La méthode permet l'utilisation d'un détecteur synchrone («lock-in») de grande constante de temps.

### I. Introduction

Nous nous proposons d'étudier les méthodes à utiliser pour l'observation de la résonance nucléaire des gaz en champs faibles. Nous présenterons également une méthode nouvelle de mesure des temps de relaxation applicable à l'étude des gaz à pression et champ magnétique relativement faibles ( $p = 4$  atm.,  $B = 400$  g).

L'intérêt de ces mesures réside dans le fait qu'elles permettent d'aborder d'une façon nouvelle l'étude des gaz adsorbés au moyen de la résonance nucléaire. Jusqu'à présent, on a surtout étudié la résonance des *molécules adsorbées*. Une étude complémentaire consiste à observer les *molécules libres* en tant que *perturbées* par leurs collisions avec la surface. Une recherche de ce genre est décrite, avec les premiers résultats, dans un second article <sup>8)</sup> \*\*); elle constitue le cadre et la motivation du présent travail.

Les difficultés d'observation de la résonance nucléaire des gaz proviennent, hormis leur faible densité, de l'extrême finesse de leurs raies. Ceci est particulièrement vrai pour les gaz polyatomiques lourds et les gaz rares où les temps de relaxation  $T_1 = T_2$  sont respectivement de l'ordre de la seconde et de l'heure, ce qui correspond à une largeur naturelle de  $10^{-4}$  à  $10^{-7}$  Gauss. Ces raies sont donc le plus souvent fortement élargies, et par conséquent affaiblies, par l'inhomogénéité du champ magnétique. De ce fait elles sont inobservables par les méthodes habituelles de la résonance nucléaire en régime permanent. Dans les chapitres suivants nous allons étudier les modifications nécessaires.

---

\*) Ce travail a bénéficié des subsides No 2412 et 2818 du Fond National Suisse de Recherche Scientifique.

\*\*\*) Article suivant, dans la suite nous le noterons par «B».

*Remarque:* Alors que dans le texte nous utiliserons souvent l'unité Gauss ( $G$ ) pour les inductions magnétiques, toutes les formules sont écrites dans le système MKSA rationalisé (GIORGI). Nous écrivons en particulier:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{J}), \quad \text{avec} \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}.$$

L'unité du moment magnétique est  $Am^2$  et celle de l'aimantation  $J = dM/dV$  est  $A/m$ . L'énergie d'un moment  $\mathbf{M}$  dans un champ d'induction  $\mathbf{B}$  et le couple exercé sur lui s'écrivent

$$E = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}.$$

Si  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique  $M/I_{cin}$ , on aura pour la pulsation de Larmor:

$$\omega_L = -\gamma \mathbf{B} = -\mu_0 \gamma \mathbf{H}.$$

Rappelons enfin que l'on a  $1 Vs/m^2 = 10^4 G$ .

## II. Conditions d'observation des signaux de résonance nucléaire des gaz

### II-1. Méthodes d'observation

Nous venons de voir que la méthode classique de régime permanent non saturé ne peut plus être utilisée pour les gaz à long temps de relaxation. Précisons, à titre d'exemple, le cas de  $He^3$  à la pression de 5 at. Pour un volume de  $3 \text{ cm}^3$  et un champ magnétique de 429 Gauss, ce qui correspond à la fréquence de Larmor de 1,4 MHz\*) on trouve un rapport signal sur bruit théorique maximum<sup>11)</sup> de 15 à condition d'admettre:  $T_1 = T_2$ , un champ parfaitement homogène, une modulation basse fréquence donnant un signal d'intensité maximum et un temps d'intégration du détecteur synchrone de 13 s. Sur l'oscilloscope, où la largeur de bande est de 500 Hz, le rapport  $S/B$  serait même seulement de 0,18. Compte tenu de l'élargissement inévitable dû à l'inhomogénéité du champ ( $2 \cdot 10^{-3} g$  contre une largeur de raie naturelle de  $10^{-7} g$ ) on voit que ce signal est élargi et affaibli de quelques  $10^4$  fois et devient inobservable dans le bruit. Pour l'étude de ces substances, il faut donc remplacer la méthode classique à faible saturation par une autre.

Les méthodes transitoires s'imposent immédiatement à l'esprit, car elles sont moins affectées par cette inhomogénéité du champ. On doit toutefois les éliminer parce que le rapport  $S/B$  de 15 n'est réalisable qu'avec une intégration de 13 s, incompatible avec la nature transitoire des signaux\*\*).

La solution utilisée dans ce travail est l'observation de la *dispersion nucléaire fortement saturée*. On sait en effet qu'en augmentant le champ radiofréquence  $B_1$ , la dispersion tend vers une valeur limite maximum indépendante de l'inhomogénéité du champ  $\delta B_z$ . La largeur de ces signaux est alors proportionnelle à  $B_1$  et peut être rendue supérieure et, partant, indépendante de  $\delta B_z$  (cf. § II-2). Une situation semblable a été étudiée par SOLOMON et al.<sup>13)</sup> dans le cas des solides.

\*) Les études de relaxation de surface sont particulièrement intéressantes en champ faible.

\*\*) Ces méthodes ne sont devenues utilisables que récemment au moyen d'un «Box-car-integrator» ou d'un appareil plus perfectionné du type «Mnemotron».

La modulation basse fréquence habituelle du champ donne une perte de signal d'un facteur 3 si l'on veut éviter une déformation des raies. Elle est donc défavorable du point de vue  $S/B$ . Il existe deux possibilités pour échapper à cette perte de signal. La première est d'éliminer toute modulation (observation statique). Cette technique très délicate est à déconseiller pour des signaux aussi faibles. La deuxième possibilité est donnée par la modulation à fréquence élevée, dite aussi « modulation à bandes latérales ». Elle donne un taux de modulation de 1,16 sans aucune déformation des raies; du point de vue  $S/B$  elle est donc légèrement supérieure à la méthode statique (supposée parfaite). Le succès de cette méthode, notamment dans les applications spéciales que nous en ferons, dépend toutefois d'une bonne compréhension de cette technique; c'est pourquoi nous en donnerons une analyse assez détaillée dans le paragraphe suivant.

Contrairement à ce qu'on pourrait penser, il s'avère encore possible de mesurer les deux temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  avec de tels signaux saturés. La partie principale de cet article est consacrée à la description de la méthode utilisée à ce but (chapitre III).

## II-2. La modulation à fréquence élevée

Cette méthode de modulation a été introduite par HALLBACH<sup>14)15)</sup> en résonance nucléaire de haute résolution. Plusieurs auteurs en ont donné des développements mathématiques<sup>16)17)18)19)</sup>. Dans l'appendice A, nous donnons une analyse détaillée de cette technique, ainsi que l'interprétation physique des résultats et une étude du cas des raies fortement saturées. Nous nous bornons donc ici aux résultats et leur interprétation.

La méthode consiste à ajouter au champ constant  $B_0 = \omega_0/\gamma$  ( $\omega_0 =$  pulsation du champ haute fréquence  $B_1$ ) une variation lente  $b$  pour balayer la zone de résonance ainsi qu'un champ de modulation d'amplitude quelconque  $B_m$  et de fréquence élevée  $\omega_m$  tel qu'on ait, par hypothèse:

$$\left. \begin{aligned} B_z - B_0 = \Delta B_z &= b + B_m \cos \omega_m t \\ \omega_m T_1 \gg \omega_m T_2 &\gg 1 \\ \frac{\omega_m}{\gamma B_1} &\gg 1. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-1})$$

Plaçons-nous dans le système d'axe tournant avec la vitesse angulaire  $-\omega_0$  et observons le mouvement du moment nucléaire  $\mathbf{M}$  de l'échantillon. Rappelons <sup>1)</sup> que dans ce référentiel la vitesse instantanée de l'extrémité du moment résulte:

- d'une précession de vitesse angulaire  $-\gamma B_e$  autour du champ efficace  $\mathbf{B}_e$  ( $= \mathbf{i} B_1 + \mathbf{k} \Delta B_z$ ).
- d'une vitesse de relaxation longitudinale  $-(M_z - M_0)/T_1$  parallèle à  $Oz$ .
- d'une vitesse de relaxation transversale  $-M_{\text{transv}}/T_2$  antiparallèle à  $M_{\text{transv}}$ .

Ceci se traduit par les équations de BLOCH. Considérons alors tout d'abord le cas sans modulation. Le moment  $\mathbf{M}$  prend une position d'équilibre  $\mathbf{M}_s$ , donnée par la solution statique des équations de BLOCH, pour laquelle la vitesse de son extrémité, due à la relaxation, est égale et opposée à celle due à la précession autour du champ





La résonance principale à  $B_z = B_0$  est accompagnée de chaque côté de résonances secondaires pour les valeurs du champ  $B_0 \pm k \omega_m/\gamma$ . ( $k \equiv 1, 2, 3 \dots$ ). Or  $B_m = z \omega_m/\gamma$ , de sorte que pour  $z < 1$  on observe les raies latérales sans que le champ instantané atteigne jamais la valeur de résonance  $B_0$ . Comment peut-on expliquer l'existence de ces résonances latérales dans l'image que nous venons de développer?\*)

Le champ efficace  $B_e$  a dans ce cas une composante variable, mais toujours positive selon  $Oz$ . Il en résulte que le mouvement principal de  $M$  est une rotation continue autour de l'axe  $Oz$  mais de vitesse angulaire périodiquement variable, la valeur moyenne étant  $\omega_m$ . Malgré l'existence de la relaxation et en dépit du fait que  $B_z$  n'atteint jamais la valeur de résonance le moment  $M$  se maintient sur l'orbite  $ABCD$ , écartée de l'axe  $Oz$ , par le mécanisme suivant. En  $A$  la composante  $B_1$  a pour effet d'écarter le moment  $M$  de l'axe  $Oz$  et de s'opposer ainsi à la relaxation, tandis qu'en  $C$  l'effet de  $B_1$  s'ajoute à la relaxation. Il suffit donc que la situation en  $A$  dure plus longtemps que celle en  $C$ ; or ceci est précisément assuré par cette rotation irrégulière du moment autour de l'axe  $Oz$ .

L'étude de la forme des raies enregistrées à l'aide d'un détecteur synchrone sensible à la fréquence de modulation  $\omega_m$  montre les faits suivants (cf. appendice):

1. On obtient des raies aux valeurs du champ  $B_0 \pm k \omega_m/\gamma$  ( $k =$  entier).
2. Chaque raie est une somme de deux fonctions d'absorption et de deux fonctions de dispersion de Lorentz. L'amplitude relative de ces quatre composantes dépend à la fois de la phase de la détection haute fréquence (choix entre l'observation de  $M_x$  ou de  $M_y$ ) et de la phase de la détection synchrone basse fréquence. Avec un réglage adéquat on peut obtenir des signaux de forme pure.
3. La saturation des raies dépend de leur ordre  $k$ , de leur forme (absorption ou dispersion) et du taux de modulation  $z = \gamma B_m/\omega_m$ .
4. La raie centrale  $k = 0$  se distingue par le fait que sa forme ne dépend que du choix entre  $M_x$  et  $M_y$ , tandis que la phase de détection BF ne détermine que son amplitude. Celle-ci atteint une valeur supérieure de 16% à la valeur théorique obtenue par la méthode statique. Par la suite, nous n'envisageons que cette raie centrale.

Lorsque le champ haute fréquence  $B_1$  augmente indéfiniment, on sature la raie: la composante d'absorption tend vers zéro et la composante de dispersion tend vers une amplitude limite  $1/2 M_0 \sqrt{T_2/T_1} 2 J_1(z)$  et la largeur de raie (entre extrema de la dispersion) devient:

$$\delta b' = \lim_{B_1 \rightarrow \infty} \frac{2}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 J_0^2(z)} = 2 J_0(z) \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \cdot B_1. \quad (\text{II-3})$$

$J_0(z)$  et  $J_1(z)$  sont les fonctions de BESSEL de première espèce (cf. App.). La relation (3) est valable dès que  $\delta b' \gg \delta B_0$ , l'inhomogénéité du champ. Si cette inégalité est satisfaite, l'inhomogénéité n'a pratiquement plus d'effet, car le signal total est alors la somme de signaux partiels larges ( $\delta b'$ ) et relativement très peu déplacés les uns par rapport aux autres ( $\delta B_0$ ). La figure II-2 montre l'allure de la variation de l'amplitude et de la largeur de raie en fonction de  $B_1$  pour différentes valeurs de la largeur initiale.

\*) Certains auteurs remplacent la modulation de champ par une modulation équivalente de fréquence. Les raies latérales apparaissent alors déjà dans le spectre HF de  $B_1$ .

La relation II-3 est d'une grande importance, car elle permet de mesurer le rapport  $T_1/T_2$  si on connaît  $J_0(z)$  et  $B_1$ . Il s'agit ici bien des valeurs *intrinsèques*  $T_1$  et  $T_2$  de la matière, non affectées par l'inhomogénéité du champ.

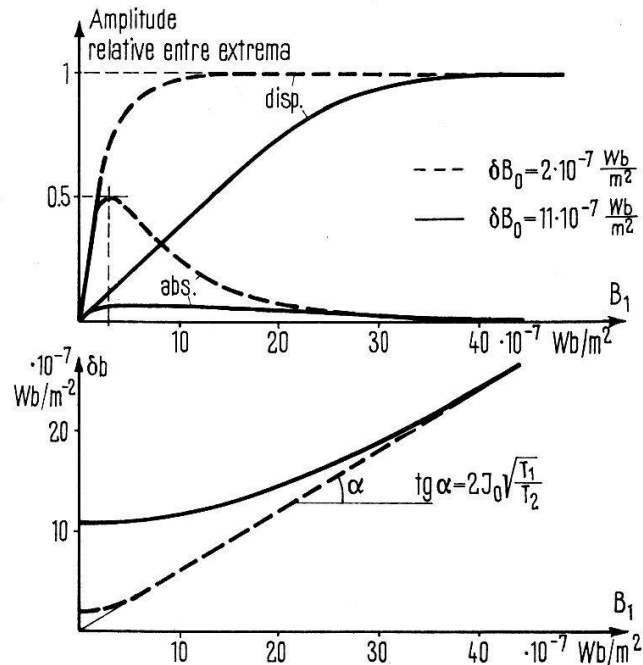


Fig. II-2

Amplitude et largeur de raie en fonction de  $B_1$  pour deux valeurs de l'inhomogénéité  $\delta B_0$

On peut déterminer  $J_0(z)$  et  $B_1$  à l'aide de bobines d'induction ou mieux encore à l'aide de cette même formule, en utilisant une substance pour laquelle  $T_1 = T_2$  et en faisant varier  $z$ . En effet, pour  $z \rightarrow 0$  (c.à.d.  $B_m \rightarrow 0$ ) on a  $\delta b' = 2 B_1$ , ce qui détermine  $B_1$ , car  $\delta b'$  peut être comparé très exactement à la distance connue  $\Delta b = \omega_m/\gamma$  entre les différentes raies latérales. En augmentant alors  $z$  on aura  $\delta b' = B_1$  pour  $J_0(z) = 0,5$ , soit  $z = 1,52$ , ce qui constitue un étalonnage de  $z$ .

La nécessité d'observer la dispersion fortement saturée n'empêche donc pas de tirer des renseignements utiles sur les temps de relaxation. Nous allons décrire au chapitre III une méthode permettant de déterminer séparément  $T_1$  et  $T_2$ .

### III. Une nouvelle méthode de mesure des temps de relaxation nucléaire $T_1$ et $T_2$ pour signaux très faibles

#### III-1. Les méthodes classiques et leur incompatibilité avec notre problème

Les méthodes les plus connues pour la mesure des temps de relaxation sont:

1. L'enregistrement, cinématographique, ou sur un enregistreur rapide, de la croissance d'un signal d'absorption après une saturation complète. L'observation doit se faire avec une saturation négligeable. Comme nous ne pouvons étudier les gaz qu'en observant la dispersion fortement saturée, cette méthode est inutilisable.
2. La méthode de saturation progressive (BLOEMBERGEN, PURCELL, POUND<sup>7</sup>). On détermine  $s = \gamma B_1 \sqrt{T_1 \cdot T_2}$  par l'étude de la saturation et  $T_2$  par la largeur des

raies, ce qui permet de trouver  $T_1$ . Il ne faut pas que la largeur de raie soit augmentée par l'inhomogénéité du champ ( $T_2^* \sim T_2$ ). De ce fait cette méthode est applicable dans nos conditions expérimentales pour  $T_1 < 0,01$  s; entre 0,01 et 0,05 s elle donne encore des résultats acceptables pour  $T_1$  mais on ne peut plus déterminer  $T_2$  car  $T_2^* = 0,02$  s. Pour  $T_1 > 0,05$  s elle est inutilisable.

3. Les échos de spin (HAHN<sup>20</sup>); CARR, PURCELL<sup>21</sup>). Cette méthode transitoire nécessite l'observation de signaux de courte durée (maximum 0,02 s dans notre cas) sur un oscilloscope de grande largeur de bande. Elle est donc exclue pour l'étude des signaux très faibles.
4. Méthode des passages adiabatiques répétés (CHIAROTTI et al.<sup>22</sup>). Par un passage adiabatique<sup>1</sup>) on renverse le moment  $M_0$  à l'instant  $t_0$ . Pendant ce retournement on observe un signal proportionnel à  $M_0$  dû à la composante transversale  $M_x$ . La valeur du moment croît ensuite exponentiellement de  $-M_0$  vers  $M_0$ . La constante  $T_1$  de cette exponentielle peut être mesurée à l'aide d'un second passage adiabatique à l'instant  $t_0 + \tau$  qui donne lieu à un signal proportionnel à  $M(t_0 + \tau)$ . Les auteurs ont aussi donné une méthode semblable pour la mesure de  $T_2$ . Comme la technique des échos de spin, ces méthodes nécessitent l'observation sur un oscilloscope à large bande et ne pourront s'appliquer que pour les signaux intenses.
5. Il existe encore un certain nombre de méthodes mettant à profit des effets de modulation particuliers (par exemple GABILLARD<sup>23</sup>), mais elles nécessitent également l'observation sur un oscilloscope.

La mesure des temps de relaxation nucléaire des gaz, qui se trouvent dans le domaine de 0,01 à 100 s échappe donc aux méthodes connues. C'est pourquoi nous avons développé la méthode suivante qui permet d'utiliser un détecteur synchrone à bande étroite (lock-in) et donne ainsi une mesure précise même dans le cas de signaux très faibles\*).

### III-2. Le principe de la nouvelle méthode

Le principe est applicable avec ou sans modulation du champ  $B_z$ ; pour plus de simplicité, nous l'expliquerons d'abord sans cette modulation. Nous observons la dispersion (composante  $M_x = U$ ) en saturant fortement. Plaçons-nous dans les conditions d'un maximum de  $M_x$ . On a donc  $s \gg 1$  et  $e' = 1$  dans les solutions (A-21) et (A-22) des équations de BLOCH. Avec (A-18) on en tire:

$$e' \cong \frac{e}{s} = \frac{b \gamma T_2}{\gamma B_1 \sqrt{T_1 T_2}} = \frac{b}{B_1} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = 1$$

d'où

$$b = B_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

et

$$M_z = \frac{1}{2} M_0; \quad M_x = \frac{1}{2} M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}; \quad M_y \cong 0.$$

Cette solution est représentée par  $M_1$  dans la figure III-1.

\*) Voir aussi le résumé dans les Comptes Rendus du 13e Colloque Ampère à LOUVAIN, p. 102<sup>24</sup>). Signalons que l'apparition sur le marché d'oscilloscopes à mémoire intégrante par canaux multiples («Mnémotron») permet maintenant d'appliquer certaines des méthodes susmentionnées à l'étude des signaux très faibles. Toutefois, le prix de ces appareils est très élevé.

A l'instant  $t_0$  nous appliquons un champ magnétique  $B_i$  selon  $-Oz$  qui amène le champ efficace de  $B_e$  en  $B'_e$ . L'intensité de  $B_i$  est telle que  $OB'_e$  est perpendiculaire à  $OB_e$ . Le moment  $M_1$  commence à précessionner autour de  $OB'_e$  avec la vitesse angulaire  $\omega' = -\gamma B'_e$ . A l'instant  $t_0 + t_i$  ( $t_i = \pi/\gamma B'_e$ ), il s'est renversé exactement de  $180^\circ$  et nous rétablissons le champ  $B_e$  en supprimant  $B_i$ . Les composantes  $M_z$  et  $M_x$  ont changé de signe et nous avons observé une impulsion selon  $Oy$  (figure III-2). Comme en  $M_2$  le moment est antiparallèle à  $B_e$  il ne précessionne pas, mais reste parallèle à lui-même et tend exponentiellement vers sa valeur stationnaire  $M_1$ . La constante  $T$  de cette exponentielle est comprise entre  $T_1$  et  $T_2$ , sa connaissance nous permettra de déterminer ces deux grandeurs.

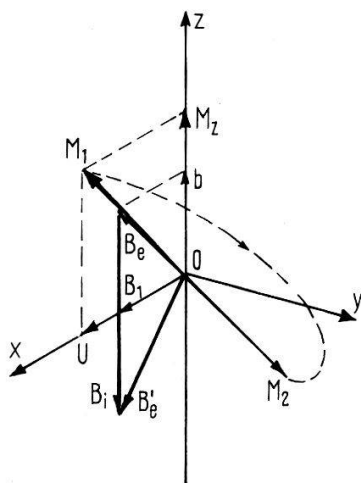


Fig. III-1

Evolution du moment pendant l'impulsion

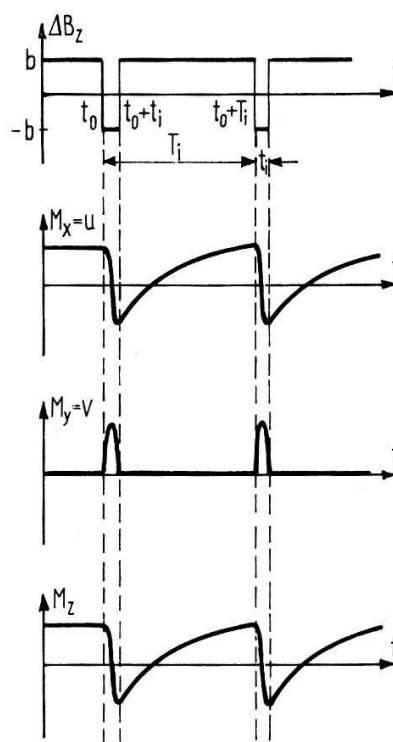


Fig. III-2

Variation des composantes du moment au cours du temps

Après le temps  $T_i > T_1$  nous pouvons appliquer une nouvelle impulsion sur  $Oz$  et le cycle peut recommencer. Le graphique de  $M_x$  dans la figure III-2 donne alors l'amplitude et le signe de la tension HF du signal.

Si  $T > 10$  s on peut en général enregistrer cette courbe – en utilisant un lock-in suffisamment rapide – et déterminer  $T$ . Si par contre  $T < 10$  s il est préférable de *répéter* les impulsions et de mesurer la *valeur moyenne* de la courbe  $M_x$  à l'aide d'un intégrateur RC de temps caractéristique élevé ( $\tau_{int} \gg T_i$ ). Cette valeur moyenne sera inférieure à la valeur statique  $0,5 M_0 \sqrt{T_2/T_1}$  obtenue sans impulsions et nous verrons de quelle manière la diminution est liée à  $T_i$ ,  $T_1$  et  $T_2$ . Comme nous connaissons déjà  $T_1/T_2$ , il sera possible de déterminer  $T_1$  et  $T_2$  séparément.



Il nous reste maintenant à résoudre 4 problèmes fondamentaux :

1. détermination de l'intensité et de la durée des impulsions ;
2. calcul de l'évolution du moment après une impulsion ;
3. calcul de la diminution du signal moyen en fonction des différentes variables et déduction des expressions de  $T_1$  et  $T_2$  ;
4. étude de l'effet d'une modulation à fréquence élevée.

### III-3. Détermination de la forme des impulsions

Introduisons le rapport  $k = b/B_1$  où  $b$  est l'écart initial entre le champ  $B_z$  et sa valeur de résonance  $B_0$ . La condition de perpendicularité entre  $B'_e$  et  $B_e$  donne pour l'intensité de l'impulsion  $B_i$  (figure III-1) :

$$B_i = B_1 \left( k + \frac{1}{k} \right). \quad (\text{III-1})$$

La longueur de  $B'_e$  est  $B_1 \sqrt{1 + k^2}/k$ . La vitesse angulaire de précession autour de  $B'_e$  étant  $\omega' = -\gamma B'_e$ , la durée  $t$  de l'impulsion doit être, pour obtenir une rotation de  $180^\circ$  :

$$t_i = \frac{\pi}{\gamma B_1} \frac{k}{\sqrt{1 + k^2}}. \quad (\text{III-2})$$

Les deux relations (1) et (2) ne correspondent toutefois pas exactement à l'expérience, car elles supposent des impulsions parfaitement rectangulaires. Or, par l'effet des courants de FOUCAULT dans les blindages la variation du champ est plus lente que celle du courant dans la bobine de faible self-induction qui produit l'impulsion. Ainsi pendant une partie de l'impulsion le moment tourne autour d'un champ efficace situé entre  $B_e$  et  $B'_e$  ce qui le fait arriver plus bas que  $M_2$  (figure III-1). Un phénomène semblable se passe à la fin de l'impulsion. Ces défauts peuvent être compensés exactement en ajustant  $B_i$  et  $t_i$ , mais les ajustements doivent être faits expérimentalement sur chaque installation. La figure III-6 au § III-6 donne – dans un autre contexte – le résultat pour notre montage. Seule l'allure générale des courbes correspond aux équations (1) et (2).

### III-4. L'évolution du système après une impulsion

Le calcul détaillé de cette évolution figure à l'appendice B. Nous y cherchons une solution des équations de BLOCH satisfaisant aux conditions initiales représentées par  $M_2$  sur la figure III-1. Cette position est déterminée par la condition :  $d\mathbf{M}/dt$  anti-parallèle à  $\mathbf{M}_2$ . La solution est alors purement exponentielle et ne contient pas de termes oscillatoires. Elle prend la forme (équations B-11 à B-14) :

$$U = M_x = M_0 \frac{k T_2/T_1}{1 + k^2 T_2/T_1} (1 - 2 e^{-t/T}) \quad (\text{III-3})$$

$$V = M_y \cong \frac{1}{s} M_0 \frac{\sqrt{T_2/T_1}}{1 + k^2 T_2/T_1} (1 - 2 e^{-t/T}) \quad (\text{III-4})$$

$$M_z = M_0 \frac{k^2 T_2/T_1}{1 + k^2 T_2/T_1} (1 - 2 e^{-t/T}) \quad (\text{III-5})$$



avec

$$T = T_1 \frac{k^2 + 1}{k^2 + T_1/T_2} \tag{III-6}$$

et

$$k = \frac{b}{B_1}; \quad s \gg 1. \tag{III-7}$$

Comme au paragraphe précédent  $b$  est l'écart, avant l'impulsion, entre le champ  $B_z$  et sa valeur de résonance  $B_0$ . Afin d'avoir un signal intense (maximum de dispersion) nous choisirons  $b \cong \sqrt{T_1/T_2} \cdot B_1$ , soit  $k \cong \sqrt{T_1/T_2}$ .

Rappelons que le quotient  $T_1/T_2$  peut être déterminé à partir de la largeur de raie saturée à l'aide de la relation (II-3) qui s'écrit dans le cas sans modulation ( $z = 0$ )

$$\delta b' = 2 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \cdot B_1. \tag{III-8}$$

Si  $T > 10$  s nous pouvons enregistrer directement l'évolution de  $U$  après une impulsion unique et déterminer  $T$ . Nous pouvons ensuite tirer  $T_1$  et  $T_2$  des relations (6) et (8). Il faudra éventuellement tenir compte de l'effet perturbateur du temps d'intégration du lock-in.

Si  $T < 10$  s et s'il n'est pas possible de diminuer le temps d'intégration du lock-in pour des raisons de rapport signal sur bruit, nous répétons les impulsions à un rythme approprié et nous mesurons la variation du signal moyen qui en résulte.

III-5. *La variation du signal moyen en fonction de l'intervalle  $T_i$  séparant les impulsions*

Soit  $U_0$  la valeur stationnaire de  $U$  ( $= M_x$ ) en l'absence d'impulsions. En présence de celles-ci la composante  $U$  ne peut plus atteindre cette valeur d'équilibre. Appelons  $U_i$  la valeur de  $U$  juste avant une impulsion; immédiatement après celle-ci nous aurons la valeur  $-U_i$  et l'évolution ultérieure sera donnée par

$$U(t) = U_0 - (U_0 + U_i) e^{-t/T}; \quad 0 < t < T_i - t_i \tag{III-9}$$

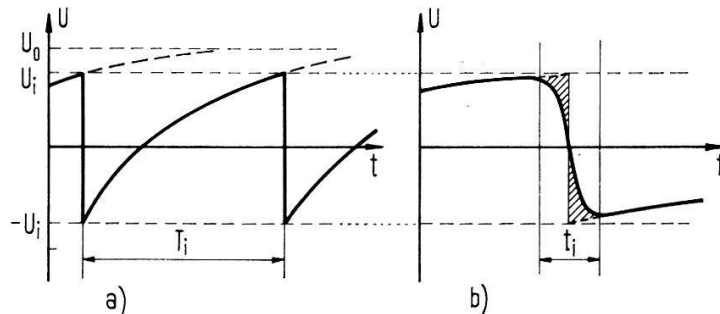


Fig. III-3

a) Evolution de la composante  $U$ . b) Détail pendant une impulsion

Nous négligerons la durée  $t_i$  des impulsions par rapport au temps  $T_i$  qui les sépare. D'après (9) et la figure (III-3a) il vient, en régime permanent:

$$U_i = U_0 - (U_0 + U_i) e^{-T_i/T}$$

d'où

$$U_i = U_0 \frac{1 - e^{-T_i/T}}{1 + e^{-T_i/T}} \quad (\text{III-10})$$

et avec (9):

$$U(t) = U_0 \left( 1 - \frac{2}{1 + e^{-T_i/T}} e^{-t/T} \right); \quad 0 < t < T_i. \quad (\text{III-11})$$

L'intégrateur du lock-in fournit la valeur moyenne  $\bar{U}_i$  pour laquelle nous avons:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{U}_i}{U_0} &= \frac{1}{T_i} \int_0^{T_i} \left( 1 - \frac{2}{1 + e^{-T_i/T}} e^{-t/T} \right) dt, \\ \frac{\bar{U}_i}{U_0} &= 1 - 2 \frac{T}{T_i} \frac{1 - e^{-T_i/T}}{1 + e^{-T_i/T}} = 1 - \frac{th(T_i/2T)}{T_i/2T}. \end{aligned} \quad (\text{III-12})$$

Au sujet de la relaxation pendant l'impulsion, nous admettrons comme approximation raisonnable, qu'elle se fait selon l'ancienne exponentielle pendant une moitié de l'impulsion et selon la nouvelle exponentielle pendant la deuxième moitié (figure III-3b). Dans ces conditions, le résultat (12) reste valable car les deux surfaces hachurées comptées en trops dans (12) sont presque égales et de signes opposés. Toutefois, pour avoir de bons résultats, il convient de réaliser la condition

$$t_i \ll T. \quad (\text{III-13})$$

La figure (III-4) représente la relation entre  $\bar{U}_i/U_0$  et  $T/T_i$ . On constate une bonne concordance entre la courbe, théorique, et les points expérimentaux qui ont été déterminés à l'aide du montage décrit dans B<sup>8</sup>).

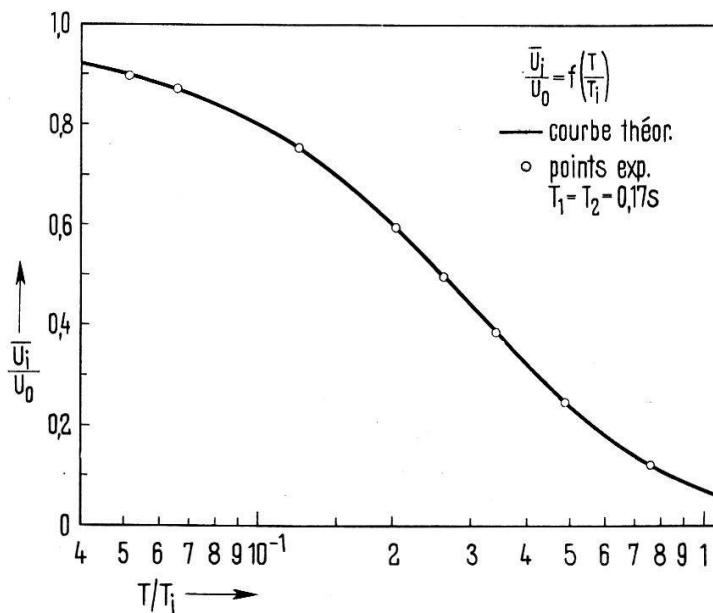


Fig. III-4

Variation du signal moyen relatif  $\bar{U}_i/U_0$  en fonction de  $T/T_i$ ;  $T_i$  représentant l'intervalle séparant deux impulsions

En résumé une mesure des temps de relaxation implique les opérations suivantes, illustrées dans la figure III-5 et valables également avec une modulation de champ:

- enregistrer la dispersion pour quelques valeurs élevées de  $B_1$ ; vérifier que la largeur  $\delta b'$  entre les extrema est bien proportionnelle à  $B_1$ ; tirer  $T_1/T_2$  de la relation (II-3),
- se placer près d'un maximum en choisissant  $k \cong \sqrt{T_1/T_2}$  et enregistrer l'intensité  $U_0$  du signal; puis enclencher les impulsions - qui ont été réglées au préalable à la forme optimale - et enregistrer l'intensité réduite  $\bar{U}_i$ ,
- calculer  $\bar{U}_i/U_0$ , lire  $T/T_i$  sur la figure III-4 et calculer  $T$ , connaissant  $T_i$ ,
- calculer  $T_1$  à l'aide de la relation (III-6) qui s'écrit encore

$$T_1 = T \frac{k^2 + T_1/T_2}{k^2 + 1} \quad (\text{III-14})$$

- calculer  $T_2$ , connaissant  $T_1/T_2$ .

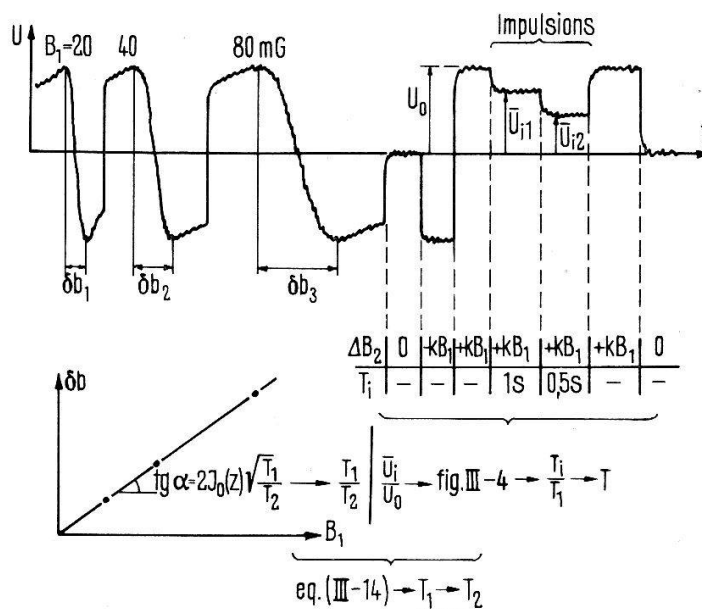


Fig. III-5

Les différentes opérations de la méthode

### III-6. Effets de la modulation à fréquence élevée

Pour éviter les difficultés rencontrées avec une détection sans modulation, nous appliquons une modulation à fréquence élevée. Nous avons vu au § II-2 qu'elle provoque un pivotement alternatif et rapide de  $\mathbf{M}$  autour de l'axe  $Oz$ . Si la fréquence de modulation est très élevée, ce qui implique un grand nombre de périodes pendant la durée  $t_i$  d'une impulsion, le principe de la méthode est conservé; seule la méthode de détection des composantes  $U$  et  $V$  est modifiée. Le chemin parcouru par le moment, représenté à la figure (III-1), est à considérer maintenant comme le chemin *moyen* autour duquel ont lieu à tout instant les oscillations d'axe  $Oz$ . Dans la direction  $Oy$  on observera un signal alternatif proportionnel à  $M_x(t)$ . La courbe  $M_x$  de la figure (III-2) représente maintenant l'amplitude, avec son signe, de la *modulation* de la tension haute fréquence (HF). C'est aussi, à un facteur près, l'amplitude de la tension basse fré-

quence (BF) ou encore la tension de sortie du détecteur synchrone dont le filtre donne la moyenne.

Si le principe est resté le même il y a toutefois une modification de détail à observer. A l'appendice A, nous avons constaté qu'à part le mouvement d'oscillation autour de  $Oz$  tout se passe comme si  $B_1$  avait moins d'effet que dans le cas sans modulation; il a fallu en effet remplacer  $s = \gamma B_1 \sqrt{T_1 T_2}$  par  $s_0 = \gamma B_1 J_0(z) \sqrt{T_1 T_2}$ . Pour obtenir des conditions équivalentes, il suffit d'augmenter  $B_1$  en le multipliant par  $1/J_0(z)$  quand on passe à la modulation; l'impulsion n'est alors pas modifiée. Ce résultat a été vérifié expérimentalement. Si on veut maintenir  $B_1$  à son ancienne valeur, il faut diminuer  $b$  et  $B_i$  en les multipliant par le facteur  $J_0(z) < 1$  et augmenter  $t_i$  dans le rapport  $1/J_0(z)$ , afin de respecter les conditions géométriques de l'impulsion développées au § III-3. La figure III-6 compare cette théorie avec l'expérience faite sur le montage décrit dans B<sup>8</sup>). Les points correspondent à des impulsions donnant un renversement parfait (cf. figures III-7 et III-8). Les courbes 2 et 2' sont déduites des courbes expérimentales 1 et 1' par les raisonnements théoriques que nous venons d'exposer; elles représentent bien les points expérimentaux correspondants. On constate aussi sur cette figure une particularité signalée au § III-3; la forme imparfaite de l'impulsion de champ empêche le renversement parfait pour  $b/B_1 < 0,6$  c'est-à-dire pour un champ initial trop voisin de la résonance (effet des courants de FOUCAULT dans les blindages).

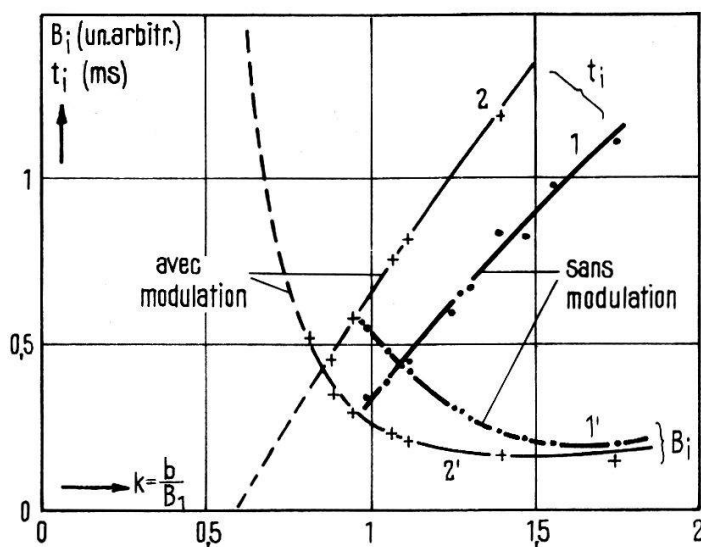


Fig. III-6

Durée et intensité des impulsions sans modulation (1 et 1') et avec modulation (2 et 2')

### III-7. Passage d'un type de noyaux à un autre

Cette nouvelle méthode de mesure a été mise au point et testée avec les protons de solutions aqueuses de fer trivalent. Dans ce cas le signal est fort et peut être observé sur un oscilloscope à large bande (voir § III-10). De cette manière, il a été possible de trouver l'intensité et la durée optimale des impulsions représentées dans la figure III-6.

Quelles sont maintenant les modifications à apporter si nous passons du proton au noyau  $\text{He}^3$  (rapports gyromagnétiques  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  respectivement). A fréquence constante, le champ  $B_0$  sera modifié dans le rapport  $B_{02}/B_{01} = \gamma_1/\gamma_2$ . Une première solution est

de multiplier tous les champs, soit  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $b$ ,  $B_m$  et  $B_i$ , par ce rapport. La durée de l'impulsion reste alors constante ainsi que la fréquence de modulation (c'est-à-dire l'échelle des temps). Une deuxième solution s'obtient en ramenant  $B_1$  et  $b$  à leur ancienne valeur. Il faudra en faire autant pour  $B_i$  de manière à respecter les conditions géométriques de l'impulsion.  $B_m$  par contre restera à sa nouvelle valeur pour que le taux de modulation  $z = \gamma B_m/\omega_m$  reste constant ( $\omega_m$  constant). La durée  $t_i$  de l'impulsion devra alors être multipliée par  $\gamma_1/\gamma_2$  pour maintenir un renversement de  $180^\circ$ . Nous avons adopté la deuxième méthode, qu'on peut résumer ainsi:

Pour passer de  $\gamma_1$  à  $\gamma_2$  il faut multiplier  $B_0$ ,  $B_m$  et  $t_i$  par le facteur  $\gamma_1/\gamma_2$ , tous les autres paramètres restant constants.

### III-8. Effets d'une limitation de bande passante

La bande passante réduite de l'amplificateur BF accordé déforme la transition rapide de  $U_i$  à  $-U_i$  du signal pendant l'impulsion (voir figure III-9). Mais ceci ne modifie en rien le résultat intégré (pour autant que la limitation de bande passante ne provienne pas d'un élément non linéaire tel que le premier redresseur). En effet, la tension BF est un signal de fréquence  $f_m$  (fréquence de modulation). Son amplitude varie en forme de dents de scie, de fréquence  $f_i = 1/T_i$  (fréquence des impulsions). Le développement en série de Fourier comporte une composante centrale de fréquence  $f_m$  encadrée de raies latérales de fréquences  $f_m \pm n f_i$ . La grandeur cherchée est la valeur moyenne de l'amplitude  $a(t)$ . Elle est donnée par l'amplitude de la composante centrale  $f_m$ . Or celle-ci n'est pas modifiée par la présence d'un filtre accordé sur la fréquence  $f_m$  qui déforme pourtant les dents de scie en coupant certaines fréquences latérales.

### III-9. Précision requise pour les paramètres

Si l'amplitude ou la durée de l'impulsion ne sont pas correctes, on observe une précession de  $\mathbf{M}$  autour de  $\mathbf{B}_e$  après l'impulsion (cf. figure III-7 et III-8). Mais le signal intégré n'est que très peu modifié, car il dépend de la projection de  $\mathbf{M}$  sur  $\mathbf{B}_e$ . Par exemple, une erreur de 5% dans  $t_i$  donne un dépassement de  $9^\circ$  dans le renversement et l'erreur sur l'amplitude initiale après le renversement est de 1,2% seulement. On peut donc affirmer que les conditions optimales pour l'impulsion ne sont pas critiques.

### III-10. Mise au point et tests expérimentaux

La méthode a été mise au point et testée avec des solutions d'alun de fer trivalent  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$  de différentes concentrations.

Le montage utilisé sera décrit dans B. Il suffit ici de préciser que le premier détecteur est un détecteur synchrone double alimenté par deux tensions de référence HF en quadrature ce qui permet d'observer simultanément  $U$  et  $V$  sur un oscilloscope à deux traces.

Les conditions générales d'observation sont les suivantes:

Fréquence de Larmor:	$f_0 = 1,4 \text{ MHz}$
Champ directeur:	$B_0 = 329 \cdot 10^{-4} \text{ Wb/m}^2 (= 329 \text{ G})$
Inhomogénéité:	$\delta B_0 = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ Wb/m}^2 (= 3,5 \text{ mG})$
Champ d'émission:	$B_1 = 57,3 \cdot 10^{-7} \text{ Wb/m}^2$

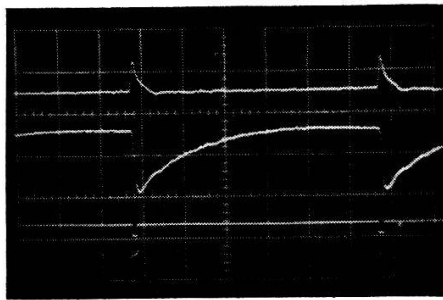


Fig. III-7 Principe, cf. Fig. III-2

V U  $I_i$

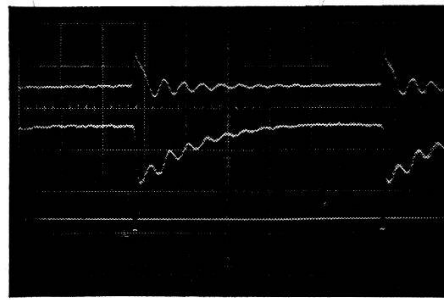


Fig. III-8 Mauvais réglage de l'impulsion

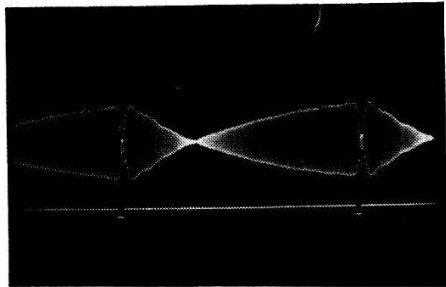


Fig. III-9 Avec modulation

$T_1 = T_2 = 0,017 \text{ s}$   
 $T_i = 30 \text{ ms}$   
 Bal. horiz: 5 ms/cm

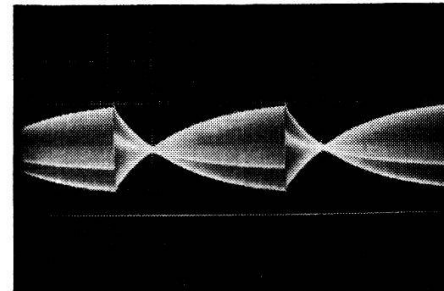
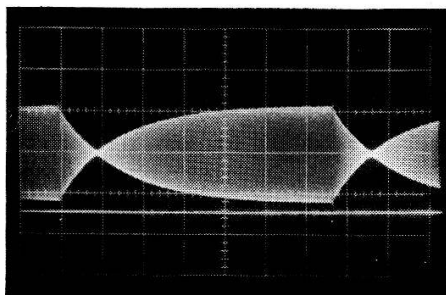
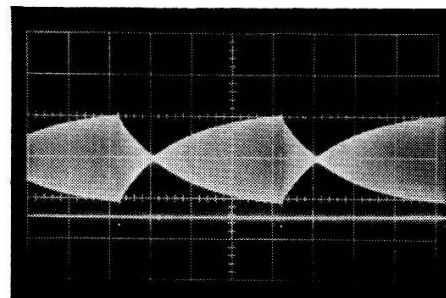


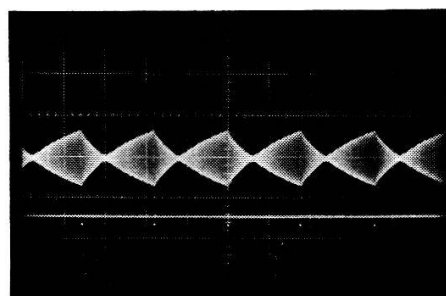
Fig. III-10 Démonstration du renversement de phase



$T_i = 0,33 \text{ s}$



$T_i = 0,2 \text{ s}$



$T_i = 0,09 \text{ s}$

Fig. III-11 Variation de  $T_i$ ; signaux BF.  $T_1 = T_2 = 0,083 \text{ s}$  bal. hor. 50 ms/cm

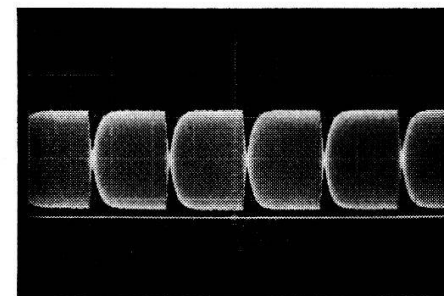


Fig. III-12 Comme III-13 mais avec  $T_1 = T_2 = 0,0072 \text{ s}$

Fig. III-7 à III-12 Vérifications expérimentales



Modulation: fréquence	$f_m$	= 5880 Hz
amplitude	$B_m$	= $1,1 \cdot 10^{-4}$ Wb/m <sup>2</sup>
taux	$z$	= 0,8

La figure III-7 représente la variation de  $U$  et  $V$  pendant et après une impulsion. Cette photographie est à comparer avec la figure théorique III-2 du § III-2. On observe bien l'impulsion de  $V$  et le renversement suivi d'une relaxation exponentielle de  $U$ . La perturbation après le renversement provient du fait que l'impulsion de champ ne s'établit ni ne s'arrête aussi brusquement que le courant qui la crée; cf. § III-3 et § III-6. L'amplificateur BF n'est pas à courant continu et déforme légèrement l'exponentielle.

La figure III-8 a été prise avec un léger dérèglement de la durée de l'impulsion. Après celle-ci le moment décrit une précession autour du champ efficace  $B_e$ . On conçoit que dans le cas particulier l'intégrale de la courbe n'en est pratiquement pas affectée (§ III-8).

La figure III-9 représente un signal obtenu avec modulation. La finesse du trait ne suffit pas pour résoudre la modulation BF, sauf pendant l'inversion. Il a été montré au § III-9 que la déformation du renversement par l'amplificateur BF accordé (retard et dépassement, assez bien visible sur ce cliché) n'affecte pas la précision de la méthode. En comparant les figures III-9 et III-7 on voit que pour passer à la modulation, il a fallu diminuer l'amplitude et allonger la durée de l'impulsion, conformément à la discussion du § III-6.

La photographie III-10 illustre le changement de phase de la modulation lors de l'inversion. Ici, nous avons marqué sur la tension BF l'instant où la tension de référence est maximum. Normalement, cette marque se trouve sur la crête du signal BF. Par un déphasage de la référence nous l'avons amenée sur le flanc afin d'augmenter la clarté de la figure.

La figure III-11 a été prise avec une solution de  $T_1$  plus long. La durée de l'impulsion et du renversement ne sont plus résolus sur le cliché. De haut en bas nous avons raccourci successivement l'intervalle  $T_i$  séparant les impulsions.

La figure III-12 a été prise dans les mêmes conditions que la dernière des figures III-11 mais avec une solution dont le  $T_1$  est plus petit. Entre deux impulsions successives le moment magnétique atteint alors sa valeur d'équilibre.

Un autre teste, auquel nous avons déjà fait illusion au § III-5, est la parfaite concordance des valeurs expérimentales avec la formule (III-12) donnant la variation du signal moyen en fonction de la distance des impulsions, représentée par la figure III-4.

Finalement nous avons mesuré avec cette méthode les temps de relaxation de quelques solutions d'alun ammoniacal de fer  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$  de différentes concentrations. Dans la figure III-13 nous avons comparé les résultats avec ceux trouvés par la méthode de saturation progressive. On voit que les deux méthodes se complètent bien et qu'il y a un bon accord dans la région où elles sont applicables toutes les deux. Dans nos conditions expérimentales la limite inférieure des temps mesurables avec la nouvelle méthode est de  $5 \cdot 10^{-3}$  s. Sa précision pratique est de l'ordre de  $\pm 3\%$  et la reproductibilité de  $\pm 2\%$  si le rapport signal sur bruit est élevé.

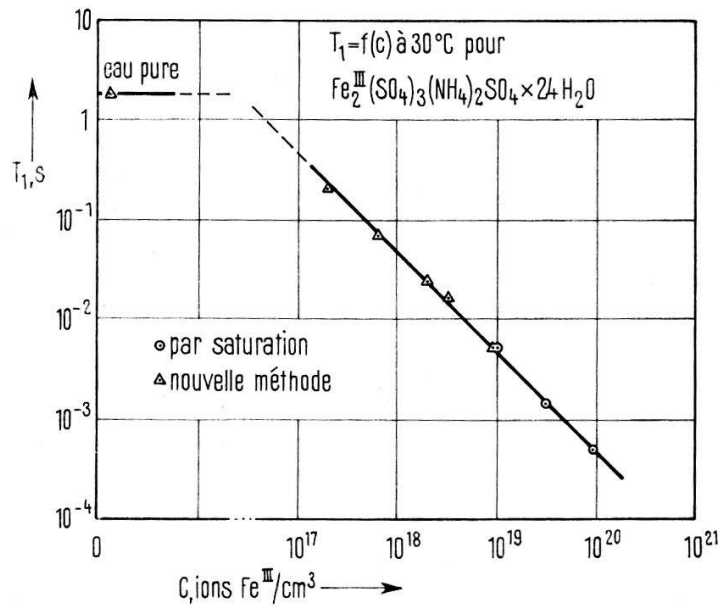


Fig. III-13

Mesure de  $T_1$  d'une solution de fer<sup>III</sup> en fonction de la concentration

III-11. Une variante simplifiée

Nous pouvons imaginer un certain nombre de variantes. L'une d'elles s'applique pour les temps de relaxation longs. Il suffit alors de remplacer l'inversion rapide due à une impulsion par une inversion adiabatique qui est environ 100 fois plus lente. La figure III-14 explique le principe de cette variante. Celle-ci se prête à l'enregistrement direct de l'évolution exponentielle après une inversion unique. Si nous désirons travailler avec la valeur moyenne sur plusieurs périodes, il faut renverser la polarité du signal chaque fois que  $\Delta B_z < 0$ ; nous sommes alors ramenés à la forme du signal de la méthode originale (figure III-2 du § III-2).

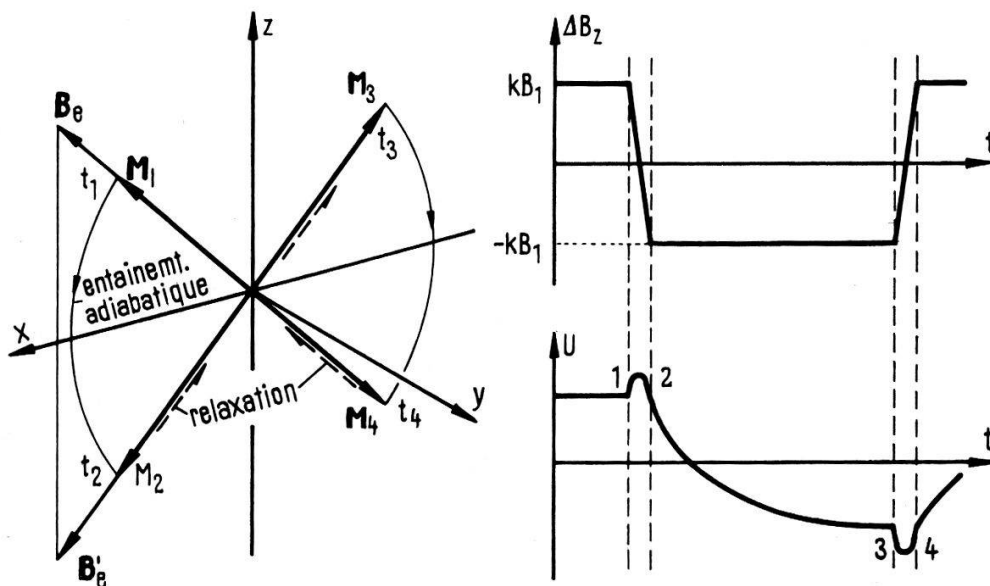


Fig. III-14

Une variante simplifiée

La condition de l'inversion adiabatique s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \Delta B_z = m \gamma B_1^2 ; \quad m \ll 1$$

et le temps  $\Delta t$  nécessaire pour passer de  $\Delta B_z = + B_1$  à  $\Delta B_z = - B_1$  est, en prenant  $m \cong 0,05$  :

$$\Delta t = \frac{2}{m \gamma B_1} \cong \frac{40}{\gamma B_1}.$$

$\Delta t$  vaut 0,2 s dans notre cas et il faut avoir  $T > 10$  s pour pouvoir négliger la relaxation pendant la transition. Nous avons utilisé cette variante pour certaines mesures sur  $\text{He}^3$  (cf. B).

### III-12. Quelques remarques générales

1° Une particularité intéressante de la méthode décrite est qu'elle exige l'enregistrement successif de deux amplitudes constantes. Si le rapport signal sur bruit est mauvais, ceci facilite la recherche visuelle ou graphique des deux valeurs moyennes.

2° Deux mesures avec des valeurs de  $k$  très différentes permettent une mesure de  $T_1/T_2$  en utilisant la formule (III-14). Ceci peut remplacer la mesure faite à l'aide de la largeur de la raie saturée.

3° Un cas particulier qui pourrait se présenter dans l'étude des corps adsorbés est celui de la présence simultanée de deux phases à temps de relaxation très différents. Lorsque les deux temps sont suffisamment longs (par exemple  $> 10$  s) ou si le signal est assez fort pour être observé sur l'oscilloscope, il sera possible de décomposer l'évolution du moment après chaque impulsion en deux exponentielles. Si par contre il faut utiliser les impulsions répétées et mesurer la valeur moyenne du signal, la méthode ne donnera qu'une moyenne des deux temps de relaxation. Toutefois, ce cas est reconnaissable au fait que l'amplitude du signal ne varie pas conformément à la figure III-4 en fonction de l'intervalle  $T_i$  entre les impulsions. Il semble même possible qu'une étude détaillée de cette variation permette, dans ce cas également, de déterminer les deux temps de relaxation en jeu.

4° Nous avons développé cette théorie à l'aide des équations de BLOCH. Remarquons que ces équations, qui se basent sur des considérations classiques, représentent bien l'évolution dans le temps des observables quantiques valeurs moyennes des composantes du moment de spin <sup>1), 5)</sup>. La seule hypothèse utilisée dans les équations de BLOCH est l'existence des deux temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  c'est-à-dire de deux phénomènes de relaxation exponentiels. On peut montrer <sup>3), 1)</sup> que dans les liquides et gaz homogènes, ces conditions sont satisfaites.

## IV. Conclusion

Afin d'étudier la relaxation nucléaire des gaz et les effets relaxateurs des parois, nous avons défini les conditions optima pour l'observation de la résonance nucléaire lorsque le signal est particulièrement faible et étroit. Il ressort de cette étude qu'il faut observer la dispersion fortement saturée et utiliser la méthode de modulation à fréquence élevée qui donne un rapport signal sur bruit maximum. Cette méthode a été analysée en détail, en donnant beaucoup d'importance aux interprétations

physiques. Contraints de travailler avec des raies saturées et une grande constante de temps d'intégration ( $\tau \cong 10$  s) afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant, nous ne pouvons utiliser les méthodes classiques pour la mesure des temps de relaxation. La nouvelle méthode exposée au chapitre III utilise une irradiation radiofréquence continue et des impulsions de champ continu parallèles à  $B_z$ . Elle consiste à inverser périodiquement le moment à partir de sa position stationnaire correspondant à un extremum de la dispersion. On observe la valeur moyenne du signal résultant au moyen d'un détecteur de phase de très grande constante de temps, ce qui assure un bon rapport signal sur bruit. On trouve alors une relation entre  $T_1$  et  $T_1/T_2$ . Le rapport  $T_1/T_2$ , lui, peut être déterminé indépendamment à l'aide de la largeur de la raie saturée en fonction de l'intensité  $B_1$  du champ HF.

Différents tests ont prouvé la validité de cette méthode. Moyennant une petite adjonction à un spectrographe classique travaillant en ondes continues, elle donne des résultats qu'un spectrographe à écho de spin ne pourrait fournir qu'en lui adjoignant un appareil du type «Mnémotron». Dans un second article <sup>8)</sup> nous appliquons cette méthode à l'étude des gaz adsorbés.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J.-P. BOREL de l'intérêt encourageant avec lequel il a suivi ce travail, ainsi que Monsieur H. RIEBEN et avec lui toute l'équipe de l'atelier de leur précieuse collaboration.

## Appendice A

### La modulation à fréquence élevée

#### A-1. Le mouvement du moment dans le référentiel tournant

Considérons le référentiel tournant autour de  $Oz$  – direction de  $B_0$  – avec la vitesse angulaire  $\omega = -\omega_0 \gamma / |\gamma|$  où  $\omega_0$  est la pulsation (positive) du champ HF transversal  $2 B_1 \cos \omega_0 t$  (cf. figure A-1). L'une des composantes tournantes,  $B_1$ , de ce champ reste sur l'axe  $x$ . Soient  $U = M_x$ ,  $V = M_y$  et  $M_z$  les projections sur les axes  $x, y, z$  du moment magnétique  $M$  de l'échantillon,  $M_0$  le moment d'équilibre parallèle à  $Oz$ ,

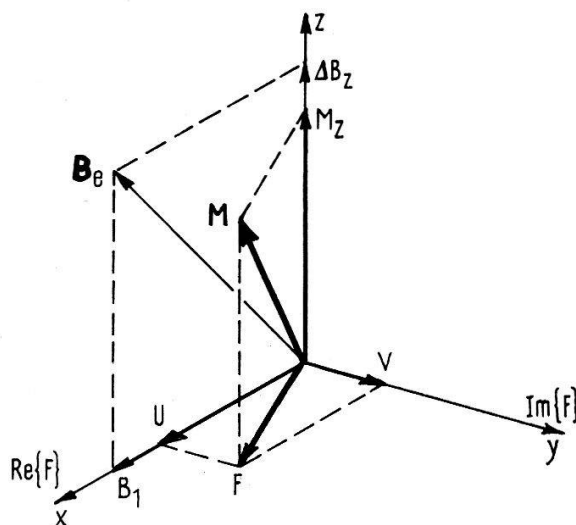


Fig. A-1

Le moment dans le référentiel tournant

$T_1$  et  $T_2$  les temps de relaxations longitudinale et transversale et  $\Delta B_z$  l'écart entre le champ et sa valeur de résonance  $B_0 = \omega_0 / |\gamma|$ . En posant \*)

$$F = U + iV = M_x + iM_y \quad (\text{A-1})$$

les équations de BLOCH pour le mouvement de  $\mathbf{M}$  s'écrivent <sup>1)</sup>:

$$\frac{d}{dt} F = - \left( \frac{1}{T_2} + i\gamma \Delta B_z \right) F + i\gamma B_1 M_z \quad (\text{A-2})$$

$$\frac{d}{dt} M_z = -\gamma B_1 V - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (\text{A-3})$$

La solution sous forme intégrale s'obtient par une méthode de variation des constantes <sup>3)</sup>:

$$F(t) = i\gamma B_1 \int_{-\infty}^t M_z(t') e^{-\frac{t-t'}{T_2}} \cdot e^{-i \int_{t'}^t \gamma \Delta B_z(t'') dt''} dt' \quad (\text{A-4})$$

$$M_z(t) = M_0 - \gamma B_1 \int_{-\infty}^t V(t') e^{-\frac{t-t'}{T_1}} dt'. \quad (\text{A-5})$$

Cette solution possède une interprétation assez simple. En effet, si à l'instant  $t'$  il existe une composante  $M_z(t')$ , elle tournera autour de  $B_1$  avec la vitesse angulaire  $-\gamma B_1$  engendrant après le temps  $dt'$  la contribution transversale  $dF = i\gamma B_1 M_z(t') dt'$ . Dans son mouvement ultérieur, cette contribution décroît selon l'exponentielle exp.  $[-(t-t')/T_2]$  et elle tourne autour de  $\Delta B_z$  d'un angle:

$$\alpha(t) = - \int_{t'}^t \gamma \Delta B_z(t'') dt''.$$

A l'instant  $t$  elle vaudra donc:

$$dF(t; t') = i\gamma B_1 M_z(t') e^{-\frac{t-t'}{T_2}} \cdot e^{-i \int_{t'}^t \gamma \Delta B_z(t'') dt''} dt'.$$

$F(t)$  est simplement la somme de  $t' = -\infty$  à  $t' = t$  de ces contributions. Une interprétation semblable peut être donnée pour l'équation (5).

La modulation à fréquence élevée satisfait aux hypothèses énoncées au § II-2, équation (II-1), soit:

$$\Delta B_z = B_z - B_0 = b + B_m \cos \omega_m t, \quad (\text{A-6})$$

$$\omega_m T_1 \gg \omega_m T_2 \gg 1, \quad (\text{A-7})$$

$$\frac{\omega_m}{\gamma B_1} \gg 1. \quad (\text{A-8})$$

Comme la modulation est périodique, la solution le sera également, posons donc:

$$V = \sum_{-\infty}^{+\infty} V_n e^{in\omega_m t}, \quad (\text{A-9})$$

\*) On notera la différence entre nos notations et celles de BLOCH:  $u = U$ ,  $v = -\gamma / |\gamma| \cdot V$ ,  $f = v + iu$ .

ce qui permet d'intégrer (5); on trouve:

$$M_z = M_0 - \gamma B_1 T_1 \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{V_n}{1 + i n \omega_m T_1} e^{i n \omega_m t}.$$

Les hypothèses (7) et (8) entraînent, avec une bonne approximation,

$$M_z = M_0 - \gamma B_1 T_1 V_0 = \text{const.} \quad (\text{A-10})$$

On peut alors intégrer (4) en tenant compte de (6) et (10). L'intégrale dans le deuxième exposant devient  $\gamma b (t - t') + (\gamma B_m / \omega_m) (\sin \omega_m t - \sin \omega_m t')$ , ce qui permet d'écrire, en introduisant le taux de modulation:

$$z = \frac{\gamma B_m}{\omega_m}; \quad (\text{A-11})$$

$$F(t) = i \gamma B_1 e^{-[(1/T_2) + i \gamma b]t} \cdot e^{-iz \sin \omega_m t} \cdot M_z \int_{-\infty}^t e^{[(1/T_2) + i \gamma b]t'} \cdot e^{iz \sin \omega_m t'} dt'.$$

En utilisant le développement

$$e^{iz \sin \omega_m t} = \sum_{-\infty}^{+\infty} J_k(z) e^{ik \omega_m t},$$

où  $J_k(z)$  est la fonction de BESSEL de première espèce d'ordre  $k$ , et en effectuant l'intégrale, il vient (pour simplifier nous écrivons  $J_k$  à la place de  $J_k(z)$ ):

$$F(t) = i \gamma B_1 M_z \sum_{k, l = -\infty}^{+\infty} J_l J_k \frac{T_2 - i(\gamma b + k \omega_m) T_2^2}{1 + (\gamma b + k \omega_m)^2 T_2^2} e^{i(k-l)\omega_m t}. \quad (\text{A-12})$$

Pour calculer  $M_z$  nous avons besoin de  $V_0$ ; c'est la partie indépendante du temps de la composante imaginaire de  $F(t)$ . On l'obtient en faisant  $k = l = p$ . Le résultat, introduit dans (10), permet de tirer  $M_z$ :

$$M_z = M_0 \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \sum_{p = -\infty}^{+\infty} \frac{J_p^2}{1 + T_2^2 (\gamma b + k \omega_m)^2}}. \quad (\text{A-13})$$

Par hypothèse on a  $\omega_m T_2 \gg 1$ ;  $F(t)$  sera alors très petit sauf pour  $\gamma b + k \omega_m \cong 0$ , c'est-à-dire pour  $b \cong b_k$ , avec

$$b_k = -k \frac{\omega_m}{\gamma}; \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \text{ etc.} \quad (\text{A-14})$$

On obtient une série de raies bien séparées. Si  $b$  est proche d'une des valeurs (14) il suffit de retenir le terme  $p = k$  dans (13), les autres termes étant négligeables. En introduisant (13) dans (12), en posant  $l - k = n$  et en simplifiant par  $1 + T_2^2 (\gamma b + k \omega_m)^2$  nous obtenons:

$$F(t) = \sum_{k = -\infty}^{+\infty} M_0 \frac{i \gamma B_1 T_2 [1 - i(\gamma b + k \omega_m) T_2]}{1 + (\gamma b + k \omega_m)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 J_k^2} J_k \cdot \sum_{n = -\infty}^{+\infty} J_{k+n} e^{-in \omega_m t}. \quad (\text{A-15})$$



Introduisons les notations suivantes :

$$e_k = (\gamma b - k \omega_m) T_2 = (b - b_k) \gamma T_2 \quad (\text{A-16})$$

= mesure du désaccord à partir du centre de la raie  $k$  non saturée, rapportée à la demi-largeur  $1/\gamma T_2$ ,

$$s = \gamma B_1 \sqrt{T_1 T_2} \quad (\text{A-17})$$

= paramètre mesurant la saturation,

$$e'_k = \frac{e_k}{\sqrt{1 + s^2 J_k^2}} = (b - b_k) \frac{\gamma T_2}{\sqrt{1 + s^2 J_k^2}} \quad (\text{A-18})$$

= désaccord relatif pour la raie  $k$  rapportée à la demi-largeur  $\sqrt{1 + s^2 J_k^2}/\gamma T_2$  de la raie saturée et modulée.

Avec ces substitutions il vient, après quelques calculs :

$$F(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \left[ \frac{s J_k}{\sqrt{1 + s^2 J_k^2}} \frac{e'_k}{1 + e'^2_k} + i \frac{s J_k}{1 + s^2 J_k^2} \frac{1}{1 + e'^2_k} \right] \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_{k+n} e^{-in \omega_m t}, \quad (\text{A-19})$$

$$M_z = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} M_0 \left( 1 - \frac{s^2 J_k^2}{1 + s^2 J_k^2} \frac{1}{1 + e'^2_k} \right). \quad (\text{A-20})$$

Pour la discussion de ce résultat on remarquera tout d'abord que si l'on supprime la modulation on retrouve bien la solution statique; en faisant  $B_m = 0$  d'où  $z = 0$ ,  $J_0(0) = 1$  et  $J_{n \neq 0}(0) = 0$ , il vient en effet, en laissant tomber l'indice  $k = 0$ :

$$F = M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \left[ \frac{s}{\sqrt{1 + s^2}} \frac{e'}{1 + e'^2} + i \frac{s}{1 + s^2} \frac{1}{1 + e'^2} \right] \quad (\text{A-21})$$

$$M_z = M_0 \left( 1 - \frac{s^2}{1 + s^2} \frac{1}{1 + e'^2} \right), \quad (\text{A-22})$$

qui est bien la solution statique des équations de BLOCH. On peut montrer que  $F$  décrit une ellipse et que  $\mathbf{M}$ , composé de  $F$  et de  $M_z$  se déplace sur un ellipsoïde fixé au système d'axes tournants. La figure A-2 rappelle ces faits.

Passons maintenant à la solution correspondant au cas avec modulation. Nous avons vu que  $F = 0$  sauf au voisinage des valeurs  $b_k = k \omega_m / \gamma$ . Nous allons étudier le mouvement de  $\mathbf{M}$  au voisinage d'une de ces valeurs  $b_k$ .

Chaque terme  $k$  de l'équation (19) se compose de deux facteurs. Le premier, qui comprend  $M_0 \sqrt{T_2/T_1}$  et la paranthèse carrée est identique au résultat d'un passage quasi statique (21) dans lequel on aurait fait  $s_{\text{stat}} = s J_k$  c'est-à-dire

$$B_{1\text{stat}} = B_1 J_k. \quad (\text{A-23})$$

Le deuxième facteur dans chaque terme de (19) est la somme sur  $n$ . Ce n'est autre chose que le développement de

$$e^{i(k \omega_m - z \sin \omega_m)t}, \quad (\text{A-24})$$

qui représente une rotation irrégulière à module constant du vecteur  $F$  autour de l'axe  $Oz$  (rotation plus oscillation). Pour la raie centrale  $k = 0$  ce terme représente une



avec, en écrivant  $J_k$  au lieu de  $J_k(z)$ :

$$A = M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{s J_k}{\sqrt{1+s^2 J_k^2}} (J_{k-1} + J_{k+1}) \right] \cdot \left( \frac{e_k}{1+e_k'^2} \right), \quad \text{forme disp.} \quad (\text{A-27})$$

$$B = M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \sum_k \left[ \frac{s J_k}{1+s^2 J_k^2} (J_{k-1} + J_{k+1}) \right] \cdot \left( \frac{1}{1+e_k'^2} \right), \quad \text{forme abs.} \quad (\text{A-28})$$

$$C = M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \sum_k \left[ \frac{s J_k}{1+s^2 J_k^2} (J_{k-1} - J_{k+1}) \right] \cdot \left( \frac{1}{1+e_k'^2} \right), \quad \text{forme abs.} \quad (\text{A-29})$$

$$D = M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \sum_k \left[ \frac{s J_k}{\sqrt{1+s^2 J_k^2}} (J_{k-1} - J_{k+1}) \right] \cdot \left( \frac{e_k'}{1+e_k'^2} \right), \quad \text{forme disp.} \quad (\text{A-30})$$

Les fonctions  $1/(1+e_k'^2)$  et  $e_k'/(1+e_k'^2)$  sont les fonctions absorption et dispersion de LORENTZ centrées sur les valeurs de champ  $b_k$ . Chaque terme  $A, B, C, D$  représente une série de raies d'une seule forme dont l'amplitude dépend de  $k, s$  et  $B_m$  (par  $J_k(z)$ ) selon les coefficients en paranthèses carrées.

La réponse du détecteur synchrone BF s'obtient en multipliant (A-25) par la tension de référence  $V_R \cos(\omega_m t + \varphi)$  de ce dernier. Avec  $\varphi$  on choisit entre partie en phase et partie en quadrature avec la modulation BF (termes en  $\cos \omega_m$  ou en  $\sin \omega_m t$ ), tandis que  $\delta$ , la phase HF, détermine la direction d'observation ou de projection dans le système d'axes tournant et permet de choisir entre partie réelle et partie imaginaire de  $F_1(t)$ .

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

1. chaque raie, séparée de ses voisines de  $\Delta b = \omega_m/\gamma$  est une composition de dispersion et d'absorption. Cette composition dépend: 1) de la phase de détection HF (choix entre partie réelle et partie imaginaire de (26); et 2) de la phase de détection BF (choix entre composante en phase et composante en quadrature avec  $\cos \omega_m t$ ). Au § II-2 nous discutons le cas particulièrement simple de la raie centrale dont la forme ne dépend que de  $\delta$  car  $A_0 = B_0 \equiv 0$  pour  $k = 0$ .
2. malgré la saturation et la modulation, les raies restent lorentziennes. La largeur à demi-hauteur d'absorption (ou entre extrema de la dispersion) s'obtient en faisant  $e' = \pm 1$ . Soit  $\delta b_k'$  la largeur de la raie  $k$ ; avec (18) et (16) il vient:

$$\delta b_k' = \frac{2}{\gamma T_2} \sqrt{1+s^2 J_k^2(z)}, \quad (\text{A-27})$$

relation valable lorsque  $\delta b_k'$  est supérieur à la largeur due à l'inhomogénéité du champ. L'élargissement par saturation dépend donc de l'ordre  $k$  et du taux de modulation  $z$ . Au § II-2 il est montré que cette relation permet de mesurer le rapport  $T_1/T_2$ , l'intensité  $B_1$  du champ tournant HF, et l'intensité  $B_m$  du champ de modulation.

3. l'amplitude des signaux dépend (équation (27) à (30):
  - du type de la courbe (absorption ou dispersion)
  - du taux de saturation  $s$
  - du taux de modulation  $z$
  - de l'ordre  $k$  de la raie.

Hormis les facteurs fixes ( $J_{k-1} \pm J_{k+1}$ ) et la substitution  $s J_k \rightarrow s_{stat}$  la variation des amplitudes en fonction de  $s$  (saturation) est la même que dans le cas non modulé, équation (21); elle est rappelée dans la figure A-3. La variation avec l'intensité de modulation  $z$  et l'ordre  $k$  n'est donnée habituellement que pour le cas faiblement saturé  $s \cong 0$ . Les figures A-4 et A-5 montrent que pour  $s \gg 1$  les variations sont souvent très différentes du cas  $s \cong 0$  et on observe parfois des variations extrêmement rapides avec  $z$ . Il en résulte des conditions optimales pour l'observation des raies saturées toutes différentes de celle des raies non saturées (voir aussi: MÜLLER-WARMUTH et PARIKH<sup>19</sup>).

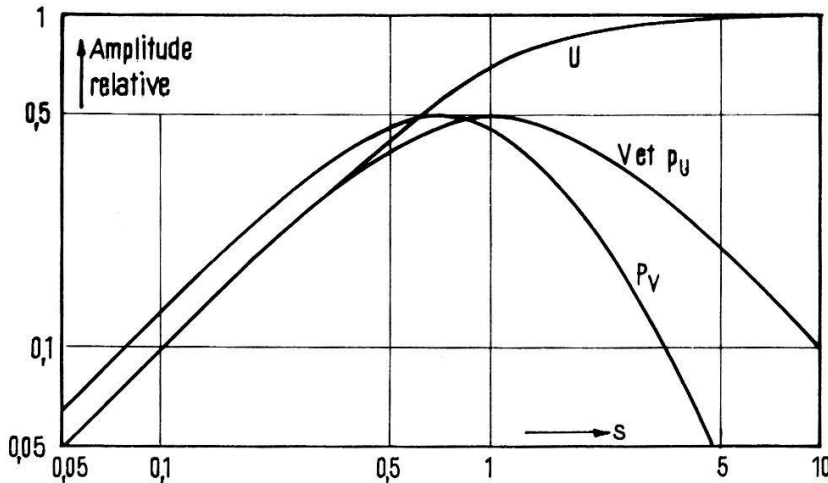


Fig. A-3

Saturation de la dispersion  $U$ , absorption  $V$  et leurs dérivées  $p_u$  et  $p_v$

AMPLITUDE DES SIGNAUX DUS A LA PARTIE REELLE DE F(t)

Les  $a_k$  et  $c_k$  représentent les parenthèses carrées de A-27 et A-29

$a_0 \cong 0$

$a_1$  forme dispersion

$c_1$  forme absorption

$c_0$  forme absorption

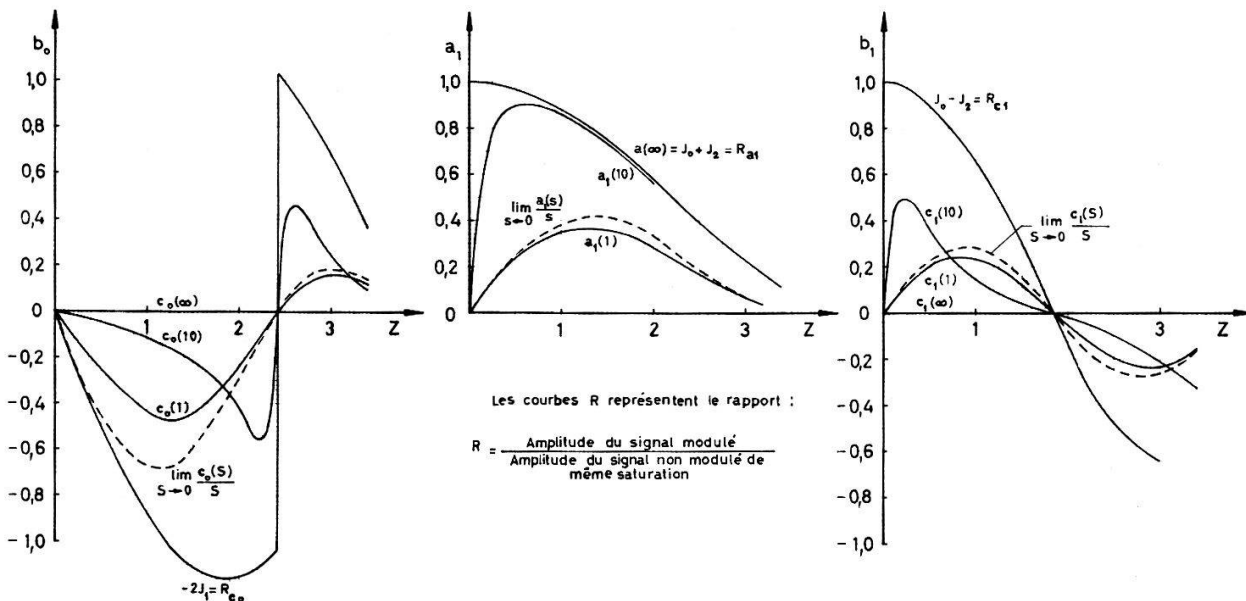


Fig. A-4

**AMPLITUDE DES SIGNAUX DUS A LA PARTIE IMAGINAIRE DE F(t)**

Les  $b_x$  et  $d_x$  représentent les paranthèses carrées de A-28 et A-30

$b_0 \cong 0$

$d_0$  forme dispersion

$b_1$  forme absorption

$d_1$  forme dispersion

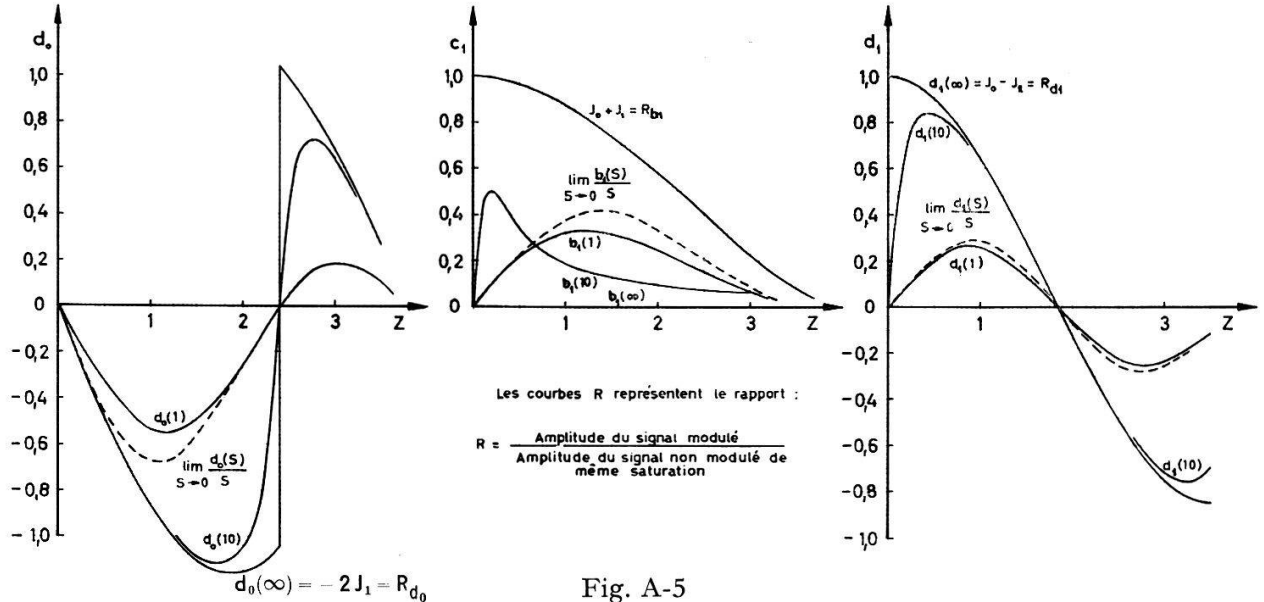


Fig. A-5

**Appendice B**

**L'évolution du système des spins après une impulsion**

(voir § III-3, méthode de mesure de  $T_1$  et  $T_2$ )

Nous partons de la solution stationnaire des équations de BLOCH qui a été donnée à l'appendice A par les équations (A-21) et (A-22). Pour une saturation très grande ( $s \gg 1$ ) elle se réduit à:

$$U = M_x = M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \frac{e'}{1 + e'^2} \tag{B-1}$$

$$V = M_y = U \cdot \frac{1}{s e'} \cong 0 \tag{B-2}$$

$$M_z = M_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + e'^2} \right) = M_0 \frac{e'^2}{1 + e'^2} \tag{B-3}$$

Or si  $s \gg 1$  on a

$$e' = \frac{\gamma b T_2}{\sqrt{1 + s^2}} \cong \frac{\gamma b T_2}{\gamma B_1 \sqrt{T_1 T_2}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \cdot k \tag{B-4}$$

avec  $b =$  écart entre le champ  $B_z$  et sa valeur de résonance  $B_0 = \omega_0/\gamma$

et

$$k = \frac{b}{B_1} \tag{B-5}$$

Fixons l'origine du temps à la fin de l'impulsion. En utilisant (4) dans les équations (1) à (3) et en changeant les signes nous obtenons les conditions initiales pour l'évolution après une impulsion:

$$U(0) = - M_0 \frac{k T_2/T_1}{1 + k^2 T_2/T_1}$$

$$V(0) = - U(0) \frac{1}{s k \sqrt{T_2/T_1}} \cong 0$$

$$M_z(0) = - M_0 \frac{k^2 T_2/T_1}{1 + k^2 T_2/T_1} \tag{B-6}$$

Afin d'avoir un signal  $U$  élevé nous choisirons  $k \cong \sqrt{T_1/T_2}$ . Cherchons la solution des équations de BLOCH sous la forme

$$U = C_1 e^{-t/T}; \quad V = C_2 e^{-t/T}; \quad M_z = C_3 e^{-t/T}. \quad (\text{B-7})$$

Introduisons-la dans les solutions de BLOCH (2) et (3); on obtient une équation caractéristique du 3e degré en  $1/T$ . En posant  $w = 1/T$ ,  $w_1 = 1/T_1$  et en utilisant la relation  $b = k B_1$  elle peut se mettre sous la forme:

$$k^2 \left( \frac{w}{w_1} - 1 \right) \left[ 1 + \frac{(w/w_1 - T_1/T_2)^2}{s^2 k^2 T_1/T_2} \right] + \left( \frac{w}{w_1} - \frac{T_1}{T_2} \right) = 0. \quad (\text{B-8})$$

Un essai avec  $w/w_1 = 1$  et  $w/w_1 = T_1/T_2$  montre qu'il y a une solution intermédiaire  $1 < w/w_1 < T_1/T_2$ . Dans ce cas, avec  $s \gg 1$  et  $k \gg \sqrt{T_1/T_2}$  le deuxième terme du crochet devient négligeable car:

$$\frac{(w/w_1 - T_1/T_2)^2}{k^2 s^2 T_1/T_2} < \frac{(T_1/T_2)^2}{k^2 s^2 T_1/T_2} \cong \frac{1}{s^2} \ll 1.$$

En négligeant ce terme il vient:

$$w = \frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} \frac{k^2 + T_1/T_2}{k^2 + 1}; \quad (s \gg 1). \quad (\text{B-9})$$

Une solution graphique de (8) montre que les deux autres solutions sont complexes conjuguées. Elles correspondent à une oscillation représentant une précession de  $\mathbf{M}$  autour de  $\mathbf{B}_e$ . (Dans la suite, nous éliminerons les solutions oscillatoires par un choix convenable de l'impulsion.) En tenant compte de la solution permanente (équation (6) changée de signe) la solution générale s'écrit:

$$\begin{aligned} U(t) &= C_1 e^{-t/T} + C'_1 e^{-t/\tau} \sin(\omega_e t + \varphi_1) + M_0 \frac{k T_2/T_1}{1 + k^2 T_2/T_1} \\ V(t) &= C_2 e^{-t/T} + C'_2 e^{-t/\tau} \sin(\omega_e t + \varphi_2) + \frac{1}{s} M_0 \frac{\sqrt{T_2/T_1}}{1 + k^2 T_2/T_1} \\ M_z(t) &= C_3 e^{-t/T} + C'_3 e^{-t/\tau} \sin(\omega_e t + \varphi_3) + M_0 \frac{k^2 T_2/T_1}{1 + k^2 T_2/T_1}. \end{aligned} \quad (\text{B-10})$$

Nous déterminons les constantes à l'aide des valeurs initiales (6) et de la condition selon laquelle il n'y a pas de composante oscillatoire. Cette dernière condition sera remplie si, selon les équations de BLOCH,  $d\mathbf{M}/dt$  est antiparallèle à  $\mathbf{M}$  ce qui exclut toute précession de  $\mathbf{M}$ . En toute rigueur (6) ne satisfait pas à cette condition, mais on peut montrer qu'il suffit d'une très petite modification de  $V(0)$ , qui est déjà presque nul, pour y satisfaire. Les équations (6) constituent donc une excellente approximation des conditions initiales pour lesquelles il n'y a pas de précession après l'impulsion. On a alors:  $C'_1 = C'_2 = C'_3 = 0$  et la solution devient:

$$U = M_0 \frac{k T_2/T_1}{1 + k^2 T_2/T_1} (1 - 2 e^{-t/T}) \quad (\text{B-11})$$

$$V = \frac{1}{s} M_0 \frac{\sqrt{T_2/T_1}}{1 + k^2 T_2/T_1} (1 - 2 e^{-t/T}) \quad (\text{B-12})$$

$$M_z = M_0 \frac{k^2 T_2/T_1}{1 + k^2 T_2/T_1} (1 - 2 e^{-t/T}) \quad (\text{B-13})$$



avec

$$T = T_1 \frac{k^2 + 1}{k^2 + T_1/T_2} \quad (\text{sic}) \quad (\text{B-14})$$

et

$$k = \frac{b}{B_1}; \quad s \gg 1.$$

C'est la solution utilisée au chapitre III, § III-4.

### Bibliographie

- 1) A. ABRAGAM, *Les principes du magnétisme nucléaire* (Presses Univ. de France, Paris 1961).
- 2) E. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance* (Cambridge Univ. Press 1956).
- 3) P. GRIVET, *La résonance paramagnétique nucléaire* (CNRS, Paris 1955).
- 4) A. LÖSCHE, *Kerninduktion* (Deutscher Verlag der Wissenschaft 1957).
- 5) CH. P. SLICHTER, *Principles of Magnetic Resonance* (Harper and Row, N. Y. 1963).
- 6) G. E. PAKE, *Nuclear Magnetic Resonance – Solid State Physics* (Seitz and Turnbull ed.) vol. 2, 1–91 (Acad. Press, N. Y. 1956).
- 7) N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- 8) P. CORNAZ, *Helv. phys. Acta* **38**, 841 (1965).
- 9) J. HAK, *Eisenlose Drosselspulen* (Verlag K. F. Koeler, Leipzig 1938). Voir aussi J. DEKKETH, *Grundlagen der Röhrentechnik*, Philips' Techn. Bibliothek 1946, Anhang.
- 10) A. CSAKI, *Helv. phys. Acta* **36**, 1021 (1963).
- 11) P. CORNAZ, C.R. Acad. Sci. Paris (en préparation).
- 12) P. CORNAZ et J.-P. BOREL, *Helv. phys. Acta* **32**, 445 (1959).
- 13) I. SOLOMON et I. EZRATHY, *Phys. Rev.* **127**, 78 (1962).
- 14) K. HALLBACH, *Helv. phys. Acta* **27**, 259 (1954).
- 15) K. HALLBACH, *Helv. phys. Acta* **29**, 37 (1956).
- 16) R. KARPLUS, *Phys. Rev.* **73**, 1027 (1948).
- 17) C. MANUS, *Arch. d. Sci., Genève*, **9**, 23 (1956).
- 18) H. PRIMAS, *Helv. phys. Acta* **31**, 17 (1958).
- 19) W. MÜLLER-WARMUTH et P. PARIKH, *Z. f. Naturforschg.* **16a**, 1063 (1961).
- 20) E. HAHN, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- 21) H. Y. CARR et E. M. PURCELL, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
- 22) G. CHIAROTTI, G. G. CRISTIANI, L. GIULOTTO et G. LANZI, *Nuovo Cimento* **12**, 519 (1954).
- 23) R. GABILLARD, C.R. Acad. Sci. Paris **232**, 1551 (1951).
- 24) P. CORNAZ, Proc. 13th Colloque Ampère, Louvain 1964, p. 102.