

# Relaxation magnétique nucléaire par contact avec des surfaces solides

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

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

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

Heft VIII

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113623>

## **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.

## Relaxation magnétique nucléaire par contact avec des surfaces solides

par Piet Cornaz

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

(23 VIII 65)

*Résumé.* Une nouvelle méthode de mesure des temps de relaxation magnétique nucléaire pour signaux très faibles, développée dans un article précédent<sup>9)</sup>, est appliquée à l'étude des effets relaxateurs de surfaces solides sur des gaz. Les températures sont telles que l'adsorption est négligeable (temps d'adsorption très court). Les systèmes étudiés comprennent: CH<sub>4</sub> libre entre 2 et 8 atm; CH<sub>4</sub> en contact avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCl et un radical libre stable; He<sup>3</sup> en contact avec du verre Pyrex, NaCl et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les temps de corrélation des interactions subies par les molécules à la surface sont plus longs que les durées d'adsorption généralement admises pour ces gaz à température ambiante. Pour He<sup>3</sup> l'explication est donnée par la diffusion de ce gaz dans les solides. Le cas du CH<sub>4</sub> n'a pas pu être expliqué avec certitude.

### I. Introduction

Depuis un certain nombre d'années, la résonance magnétique nucléaire a été appliquée à l'étude des surfaces solides et des phénomènes d'adsorption.

Dans la plupart de ces travaux, on a observé la résonance nucléaire des molécules *adsorbées*. Ceci implique l'utilisation de substances adsorbantes de grande surface spécifique; de plus, il faut se placer dans un domaine de pression et de température où l'adsorption est assez importante.

Il nous a semblé intéressant d'aborder ces problèmes par une autre voie. Nous observons la résonance nucléaire du gaz (ou liquide) *libre, en tant que perturbé* par les collisions des molécules avec une paroi solide. Une surface de quelques cm<sup>2</sup> suffit souvent pour provoquer des variations sensibles des temps de relaxation nucléaire. Dans ce cas, il faut se placer dans des conditions où l'adsorption est faible et l'échange entre les molécules adsorbées et celles du gaz rapide. Cette façon de procéder est donc en quelque sorte complémentaire de la première. Elle permet d'obtenir des renseignements sur la dynamique d'échange entre les phases gazeuses et adsorbées et sur le mouvement des molécules pendant leur séjour à la surface, et cela dans des conditions de pression et température où il n'y a pas encore de couche adsorbée proprement dite.

Les gaz polyatomiques et les gaz rares se prêtent particulièrement bien à ces études, car leurs temps de relaxation propres sont très longs (respectivement quelques secondes ou quelques heures) et on peut souvent se placer dans des conditions où la presque totalité de la relaxation observée est due à la surface.

L'observation de la résonance magnétique nucléaire des gaz à temps de relaxation longs engendre toutefois des difficultés expérimentales considérables. Dans un article

---

\*) Ce travail a bénéficié de subsides du Fonds National Suisse de Recherche Scientifique (Subsides No 2412 et 2818).

précédent \*) nous avons discuté les conditions d'observation optimales pour les signaux faibles et étroits des gaz; on peut les résumer ainsi: observation de la dispersion fortement saturée et utilisation de la modulation à fréquence élevée. En champ moyen (400 Gauss; 1,4 MHz) il est alors possible de réaliser le rapport signal sur bruit théorique maximum, par exemple 15 pour 3 cm<sup>3</sup> de hélium — 3 à la pression de 5 atm., avec un temps d'intégration de 13 s et en supposant  $T_1 = T_2$ .

Dans le même article, nous avons présenté une nouvelle méthode de mesure des temps de relaxation. Aucune méthode classique n'est en effet applicable à des signaux aussi faibles. Toutes les mesures présentées ici ont été obtenues à l'aide de cette nouvelle technique.

## II. Description du montage expérimental

### II-1. Schéma bloc et description de l'installation

Ce spectrographe a été construit spécialement pour l'étude de la relaxation nucléaire des gaz.

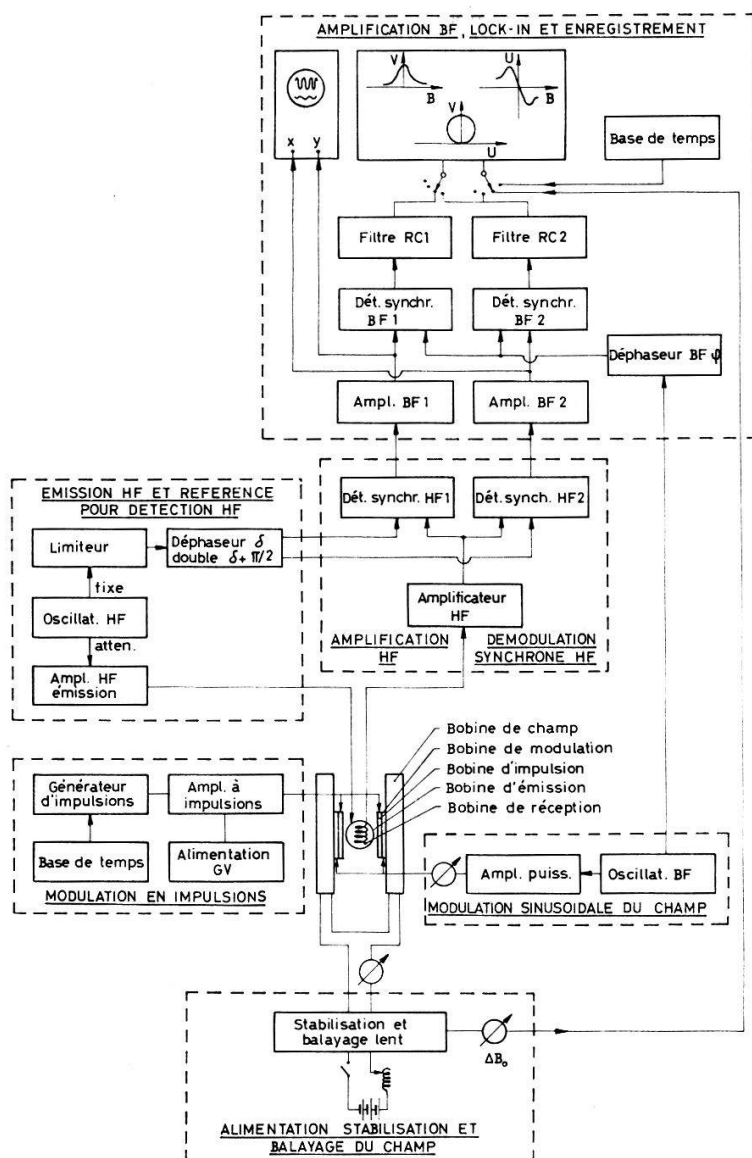


Fig. II-1

Schema-bloc du spectrographe

\*) Réf. 9), article précédent. Dans la suite, nous le noterons par « A ».

La figure II-1 donne un schéma-bloc de la partie électronique. La fréquence de travail est 1,4 MHz ce qui correspond à un champ de  $329 \cdot 10^{-4}$  Wb/m<sup>2</sup> pour la résonance des protons et de  $433 \cdot 10^{-4}$  Wb/m<sup>2</sup> pour le He<sup>3</sup>. Ce champ est produit par une paire de bobines de HELMHOLTZ, alimentées par une batterie d'accumulateurs à travers un stabilisateur de courant. La stabilité temporelle est de  $3 \cdot 10^{-6}$ /h et l'homogénéité de  $\pm 1,7$  mG à 329 G sur un volume de 10 cm<sup>3</sup>.

Pour la détection, nous avons choisi le principe des bobines croisées, lequel est supérieur aux ponts en ce qui concerne la suppression du bruit d'émetteur<sup>25</sup>).

Cette installation comporte quelques particularités intéressantes. La démodulation haute fréquence (HF) est assurée par deux détecteurs *synchrones* travaillant à la fréquence de Larmor de 1,4 MHz («détection homodyne» double). Le déphaseur HF fournit deux tensions de référence, l'une de phase réglable  $\delta$ , l'autre de phase  $\delta + \pi/2$ . Comme il a été montré dans *A*, la phase  $\delta$  fixe la direction d'observation ou de projection dans le référentiel tournant; si  $\delta$  est réglé pour observer la dispersion  $U$  (ou sa modulation), le canal  $\delta + \pi/2$  donnera le signal d'absorption  $V$ , respectivement sa modulation. Toute l'amplification basse fréquence (BF) et la détection synchrone BF est réalisée en double. Cela permet d'enregistrer simultanément  $U$  et  $V$  sur les deux axes d'un enregistreur  $x - y$  et d'obtenir ainsi la composition  $F = U + iV$ . La forme de cette courbe permet de distinguer facilement, même avec un mauvais rapport  $S/B$ , une raie lorentzienne d'une raie gaussienne, la première donnant un cercle ou une ellipse (figure II-2), la deuxième une courbe très aplatie à l'origine.

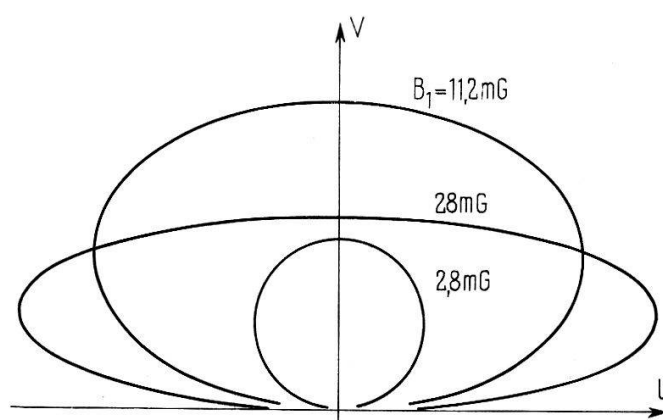


Fig. II-2

Courbes  $F = U + iV$  obtenues sur un enregistreur  $x - y$  pour des valeurs croissantes de  $B_1$  (eau dopée avec ions Fe<sup>+++</sup>)

Naturellement l'installation permet aussi l'enregistrement séparé et successif de la dispersion  $U$  et de l'absorption  $V$  en fonction de  $B_z$  et cela sans toucher à aucun réglage; il suffit en effet de commuter l'enregistreur sur l'un ou l'autre des canaux. Cette détection dédoublée rend la séparation entre  $U$  et  $V$  particulièrement stable et simple à régler.

La sensibilité des détecteurs synchrones HF est indépendante de l'intensité et de la phase de la porteuse HF (tension de fuite des bobines croisées). Cette propriété est très utile dans les mesures de saturation progressive où le niveau d'émission varie d'un facteur 10 ou 100. On peut notamment annuler entièrement la tension de fuite des bobines croisées ce qui permet d'utiliser une amplification HF très élevée.



Il en découle qu'il est également possible de travailler sans modulation ; on branche alors l'enregistreur directement sur la sortie continue des détecteurs synchrones HF en intercalant les filtres RC. La tête de résonance a été étudiée spécialement en vue de garantir la stabilité exceptionnelle nécessaire dans ce cas.

Elle est construite en verre assemblé par collage. Mécaniquement et électriquement très symétrique, elle possède un blindage électrostatique entre bobines d'émission et de réception. Ce blindage est constitué par une couche de fils fins isolés, connectés entre-eux et à la masse par leur milieu. Cette couche entoure entièrement la bobine de réception (figure II-3). Le couplage selon les deux phases est réglé par deux groupes de palettes, les unes formées de plaquettes métalliques et de spires court-circuitées, les autres de plaquettes de graphite et de spires résistives. Le découplage

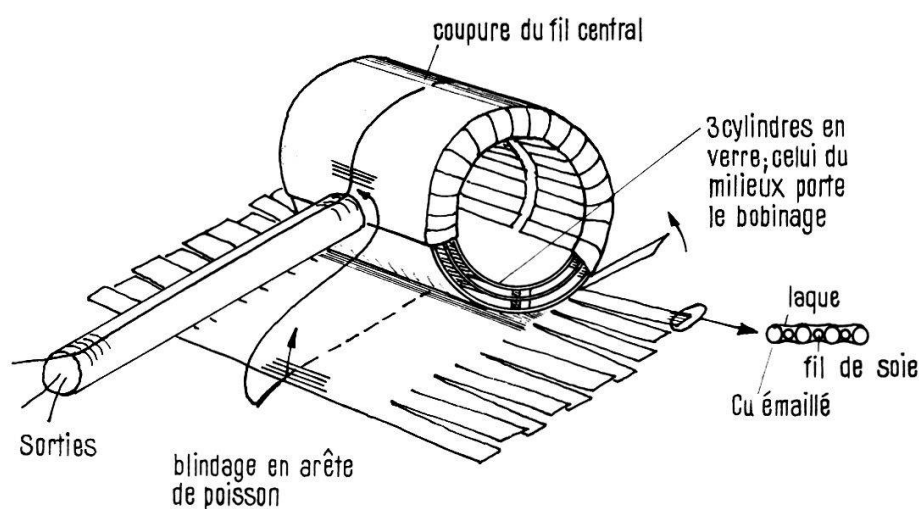


Fig. II-3

Construction de la bobine de réception. Elle est collée entre deux plaques parallèles qui portent les bobines d'émission

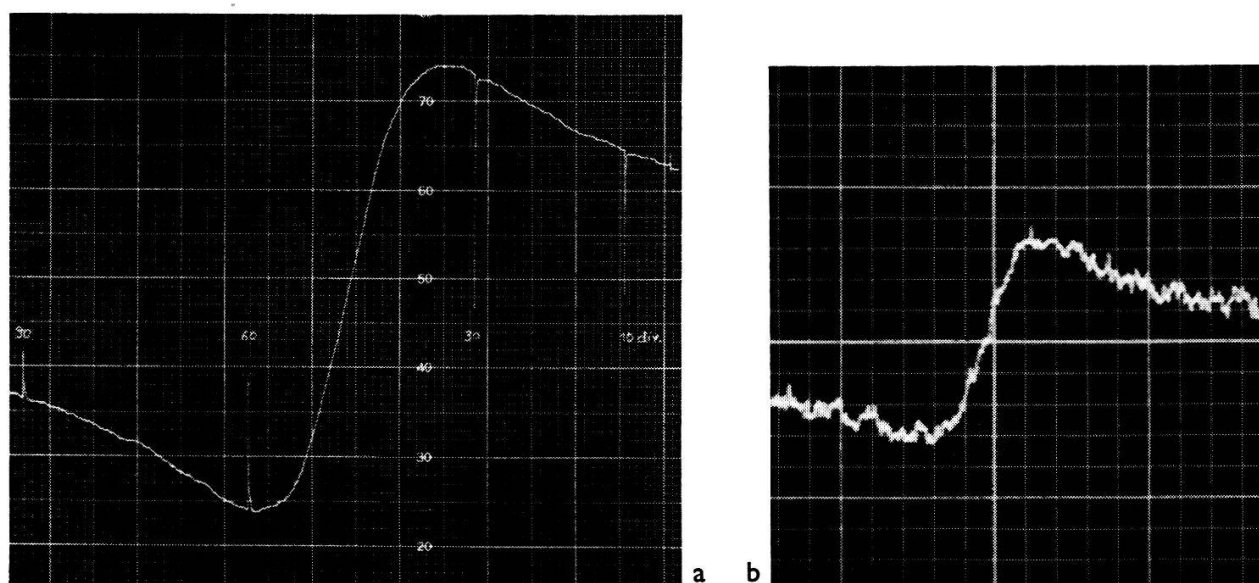


Fig. II-4

a) Signal de  $\text{CH}_4$  à 8 atm.; temps d'intégration  $\tau = 3$  s.

b) Signal de  $\text{He}^3$  à 8 atm.; temps d'intégration  $\tau = 3$  s.

entre bobine d'émission et de réception atteint 240 *db*; sa stabilité est de  $10^{-10}$  pendant quelques minutes.

Pour la modulation basse fréquence du champ on a le choix entre la fréquence de 36 Hz pour les raies larges et 5880 Hz, à forte amplitude, pour les raies étroites étudiées par la technique «des bandes latérales». Les canaux BF sont munis de deux accords correspondants et d'une position à large bande 20 Hz à 100 kHz pour les observations sur l'oscilloscope de signaux intenses.

La modulation en impulsions est utilisée pour la technique de mesure des temps de relaxation exposée dans A. (Durée, amplitude et période réglables, resp. env. 0,6 ms 0,1 G et 0,01 à 100 s.)

Le rapport signal sur bruit (S/B) est entièrement déterminé par le bruit thermique de la bobine de réception. La figure II-4 montre deux enregistrements pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{He}^3$  à la pression de 8 atm. et avec un temps d'intégration du détecteur synchrone de  $\tau = 3$  s. Nous avons souvent travaillé avec  $\tau = 13$  s, ce qui améliore le rapport S/B d'un facteur 2.

## II-2. Techniques de mesure et étalonnages

Les techniques de mesure ont été décrites en détail dans l'article A. Rappelons simplement que l'on observe la dispersion saturée avec le procédé de modulation à fréquence élevée. La mesure des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  utilise des impulsions de champ continu parallèles à  $B_0$  pour renverser périodiquement le moment. Cette méthode nécessite la connaissance des largeurs de raies, ainsi que de l'intensité du champ tournant haute fréquence  $B_1$  et du champ de modulation  $B_m$ .

*Etalonnage du balayage  $\delta b$ .* Celui-ci a été effectué de deux manières:

1. à l'aide d'une faible variation relative du courant alimentant les bobines de HELMHOLTZ, cette variation étant mesurée par un potentiomètre d'opposition.
2. par l'enregistrement des raies latérales de modulation, distantes de  $\Delta b = \omega_m/\gamma$  où  $\omega_m$  est la fréquence de modulation, connue avec précision.

*Etalonnage de l'amplitude  $B_1$  du champ tournant HF.* Une première mesure a été faite avec une bobine d'induction à 1 spire, étalonnée à plus basse fréquence; mais la précision est estimée à 8% seulement.

Une valeur plus précise est obtenue en mesurant la fréquence de nutation du moment nucléaire autour du champ  $B_1$  (cf. A). Dans le référentiel tournant et au centre de la résonance le champ efficace coïncide avec  $B_1$ . Si dans ces conditions on applique brusquement  $B_1$  on observe une précession amortie du moment  $\mathbf{M}$  autour de  $B_1$ . Elle se traduit par une modulation BF du signal HF dont on peut mesurer la fréquence  $\omega_1 = \gamma B_1$  (par exemple à l'aide de figures de LISSAJOU transitoires). A la place d'une application brusque de  $B_1$  toute perturbation rapide dont l'état final est caractérisé par  $B_{\text{efficace}} = B_1$  peut être utilisée; nous nous sommes servis des impulsions périodiques parallèles à  $B_0$  employées aussi pour la mesure des temps de relaxation.

Une troisième mesure a été faite à l'aide de la largeur d'une raie saturée. Elle est en effet donnée par (voir A, § II-2, équation (II-3)):

$$\delta b = 2 J_0(z) \sqrt{T_1/T_2} \cdot B_1$$

où  $J_0(z)$  est une fonction de BESSEL,  $z = \gamma B_m/\omega_m$  et  $B_1$  l'amplitude du champ tournant. Dans une solution d'alun ammoniacal de fer, on a  $T_1 = T_2$  (surtout dans les champs faibles<sup>10</sup>). Faisons alors  $z \rightarrow 0$  d'où  $J_0(z) \rightarrow 1$ , nous aurons  $B_1 = 1/2 \delta b$  où  $\delta b$  peut être mesuré avec précision. Cette mesure nous donne exactement la même valeur que la nutation, soit :

$B_1 = 28,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-7}$  Wb/m<sup>2</sup> pour 0,1 V à la sortie du générateur HF; la tension maximum de ce dernier est de 1 V.

*Étalonnage de l'amplitude de modulation  $B_m$ .* Un étalonnage par bobine d'induction peut ici se faire de façon plus précise (basse fréquence). Mais la formule pour  $\delta b$ , mentionnée ci-dessus, permet également de déterminer  $z$  et  $B_m$ . En effet,  $\delta b$  est fonction de  $z$  et si on a  $T_1 = T_2$ , on aura  $\delta b = 2 B_1$  pour  $z = 0$  et  $\delta b = B_1$  pour  $z = 1,52$  ( $J_0(1,52) = 0,5$ ). On augmente donc  $z$  jusqu'à ce que  $\delta b$  soit diminuée de moitié; on sait alors que  $z = \gamma B_m/\omega_m = 1,52$ .

### II-3. Manipulation des gaz

Pour la manipulation des gaz rares ( $\text{He}^3$ ) nous avons construit une pompe à piston spéciale à très faible volume mort. Son taux de compression est de 100, de sorte qu'on peut vider un récipient à 50 Torr et comprimer le gaz aspiré à 6 atm. Ceci est important pour la récupération du gaz. La pompe est munie d'une vanne spéciale à quatre voies permettant son utilisation dans les deux sens. L'étanchéité du piston et des soupapes est assurée par des «O-Ring».

Le schéma du système de manipulation du gaz rare est représenté dans la figure II-5. Le  $\text{He}^3$  est stocké dans son récipient d'origine (Monsanto Research Corporation). De la pompe, il passe à travers une conduite en cuivre de 2 mm d'ouverture dans un

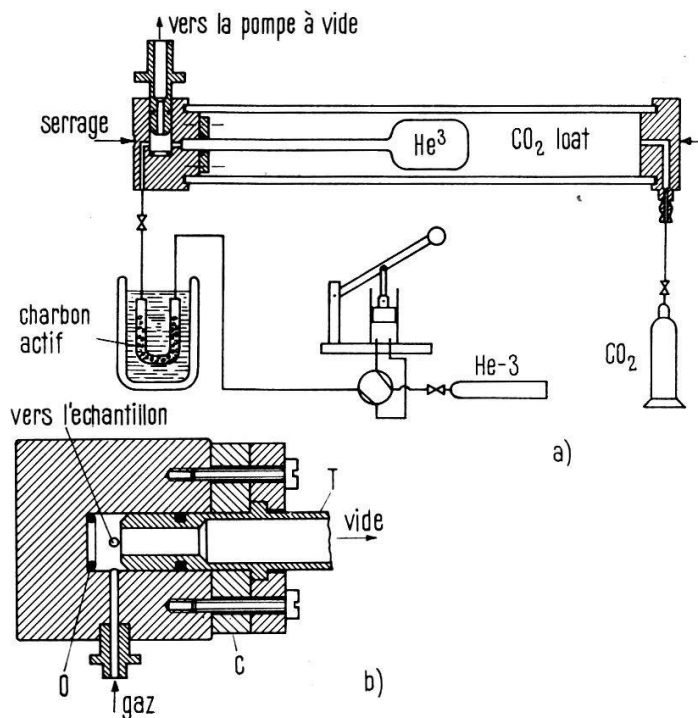


Fig. II-5

a) Système de manipulation des gaz rares. b) Détail du robinet étuvage-admission.

piège à charbon actif et de là, par un robinet spécial au récipient de mesure en verre Pyrex. Nous utilisons aussi des récipients en téflon. Le récipient de mesure ne supporte pas les pressions utilisées; c'est pourquoi il est entouré d'un tube d'alumine qui est rempli de  $\text{CO}_2$  avec une pression légèrement supérieure à la plus grande pression utilisée dans l'échantillon (10 atm.).

Le robinet spécial est monté dans l'un des bouchons de fermeture du tube d'alumine. Dans la position ouverte représentée dans la figure II-5b, la pompe à vide est connectée sur l'échantillon et sur la conduite à gaz jusqu'à la pompe à piston. Si l'on enlève les cales  $C$  et qu'on enfonce la pièce  $T$  pour l'appuyer sur le joint  $O$ , la conduite à vide est isolée. La gaz peut alors être admis dans l'échantillon, le volume de gaz situé dans le robinet étant minime. Un robinet Edwards placé sur la conduite de gaz à l'entrée du robinet spécial permet d'isoler la conduite et le piège lors des changements d'échantillon.

### III. Relaxation nucléaire par des surfaces solides

#### III-1. Généralités

*Relaxation nucléaire dans les gaz.* Les caractéristiques essentielles de la résonance nucléaire des gaz monoatomiques sont: un signal très faible dû à la faible densité des noyaux et des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  égaux, inversement proportionnels à la pression et très grands ( $10^3$  à  $10^4$  s à 10 atm). Ce dernier résultat peut être expliqué qualitativement en remarquant que la relaxation ne peut avoir lieu que pendant les collisions, de sorte que le taux de relaxation ( $1/T$ ) est faible et proportionnel à la pression.

Un calcul théorique de ces temps n'existe que pour les gaz avec moments quadripolaires nucléaires<sup>11)12)</sup>. Dans ce cas, la relaxation est relativement forte ( $T_1 \cong 1$  s). Pour les noyaux sans moment quadripolaire (spin 1/2) la théorie devrait sans doute se baser sur l'idée d'une molécule diatomique existant pendant le choc de deux atomes; ceci permettrait d'envisager le couplage des spins avec le moment de rotation de cette «molécule». L'interaction dipolaire simple ne suffit en effet pas à expliquer les résultats expérimentaux. La relaxation par les parois joue un rôle important dans les mesures expérimentales; elle sera étudiée dans un paragraphe ultérieur.

Dans les gaz polyatomiques les temps  $T_1$  et  $T_2$  sont encore égaux, mais proportionnels à la pression et plus petits (de  $10^{-3}$  s pour  $\text{H}_2$  à quelques secondes pour les molécules plus lourdes<sup>1)13)14)15)16)</sup>). Les mécanismes essentiels de relaxation sont l'interaction spin-spin intramoléculaire (c-à-d. dans la même molécule) et le couplage magnétique entre les spins et le moment de rotation de la molécule. Les collisions modulent ces interactions avec une période moyenne de l'ordre de grandeur du temps moyen du libre parcours.

On sait<sup>1)</sup> qu'une interaction devient un mécanisme de relaxation lorsqu'elle est modulée. On est amené à étudier la densité spectrale de FOURIER des éléments de matrice de l'Hamiltonien exprimant l'interaction. Certaines fréquences dans ce spectre sont responsables de la relaxation longitudinale  $T_1$ , d'autres, et en partie les mêmes, de la relaxation transversale  $T_2$ .

On montre que si la densité spectrale est constante jusqu'à des fréquences très élevées, on a  $T_1 = T_2$ <sup>1)2)</sup>. Mais si le spectre est moins étendu, il peut ne plus contenir



la pulsation la plus élevée  $\omega_A + \omega_B$  nécessaire pour la relaxation ( $\omega_A$  et  $\omega_B$  sont les pulsations de LARMOR des deux spins en interaction). Les taux de relaxation  $1/T_1$  et  $1/T_2$  sont alors diminués et comme  $1/T_1$  et  $1/T_2$  dépendent d'une manière différente de cette fréquence particulière, on obtient  $T_1 \neq T_2$ .

En général la densité spectrale est approximativement constante jusqu'à une fréquence de coupure  $\omega_c$ . Celle-ci est liée au temps de corrélation  $\tau_c$  de la modulation aléatoire de l'interaction par la relation  $\omega_c \cong 1/\tau_c$  (22) (23) (24). L'étude des temps de relaxation permet donc de déterminer  $\tau_c$  et par là d'obtenir des renseignements sur les interactions responsables de la relaxation et sur le mouvement des particules en interaction.

Nous pouvons maintenant comprendre l'augmentation de  $T_1$  et  $T_2$  avec la pression dans un gaz polyatomique. Le temps de corrélation  $\tau_c$  des interactions intramoléculaires est de l'ordre de grandeur du temps moyen d'un libre parcours. Si la pression augmente, celui-ci diminue, donc aussi  $\tau_c$ , et le spectre de FOURIER des interactions s'étend sur l'échelle des fréquences. Comme ce spectre est normé, la densité spectrale doit diminuer. Or les taux de relaxation  $1/T_1$  et  $1/T_2$  sont précisément proportionnels à cette densité spectrale pour certaines fréquences; ils diminueront donc si la pression augmente et on a  $T_1 = T_2 \sim p$ .

On rencontre fréquemment les deux types d'interaction suivants<sup>1)</sup>:

1. l'interaction magnétique dipolaire du spin considéré avec un autre spin, nucléaire ou électronique;
2. l'interaction scalaire, dite aussi interaction de contact, du spin considéré avec un spin électronique voisin.

On montre<sup>1) 8)</sup> que pour avoir  $T_1$  très différent de  $T_2$  dans un cas d'interaction *dipolaire* (avec un spin nucléaire aussi bien qu'avec un spin électronique) il faut avoir  $\omega_c < \omega_{\text{noyau}}$ , soit  $\tau > 10^{-6}$  s dans nos expériences à champ faible. Dans le cas d'interaction scalaire, on a  $T_1 \neq T_2$  dès que  $\omega_c < \omega_{\text{électr.}}$ , c'est-à-dire  $\tau > 10^{-9}$  s. Cette différence permet quelquefois de distinguer entre les deux types d'interaction, surtout si  $\tau_c$  peut encore être estimé à partir d'autres données.

*Adsorption*<sup>5) 6) 7)</sup>. On distingue entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Dans la première les énergies d'adsorption sont faibles (0,1 à 5 kcal/mole ou 0,005 à 0,2 eV/particule, généralement de type Van der Waals). Dans l'adsorption chimique par contre, elles sont fortes (10 à 100 kcal/mole) et il se forme en général une véritable liaison chimique. Dans ce qui suit, nous ne nous intéressons qu'à l'adsorption physique.

Il existe une relation étroite entre la durée moyenne d'adsorption et l'énergie d'adsorption par molécule  $Q_d$ . La statistique de BOLTZMANN donne une relation du type

$$\tau_a = \tau_0 e^{Q_d/kT}. \quad (\text{III-1})$$

Il y a actuellement beaucoup de discussion autour du facteur  $\tau_0$ . Selon FRENKEL<sup>27)</sup>  $\tau_0$  est de l'ordre de grandeur de la période de vibration de la molécule adsorbée, soit environ  $10^{-13}$  s. Différentes études de désorption dans l'ultra-vide semblent donner des valeurs supérieures de plusieurs puissances de  $10^*$ ). Certains de nos résultats pourraient également être interprétés dans ce sens. La figure III-1 donne les durées

\*) L. PETERMANN, Institut Battelle, Genève, communication privée.

d'adsorption en fonction de l'énergie d'adsorption pour quelques valeurs de la température et en admettant  $\tau_0 = 10^{-13}$  s. Elle met en évidence l'influence énorme de la température.

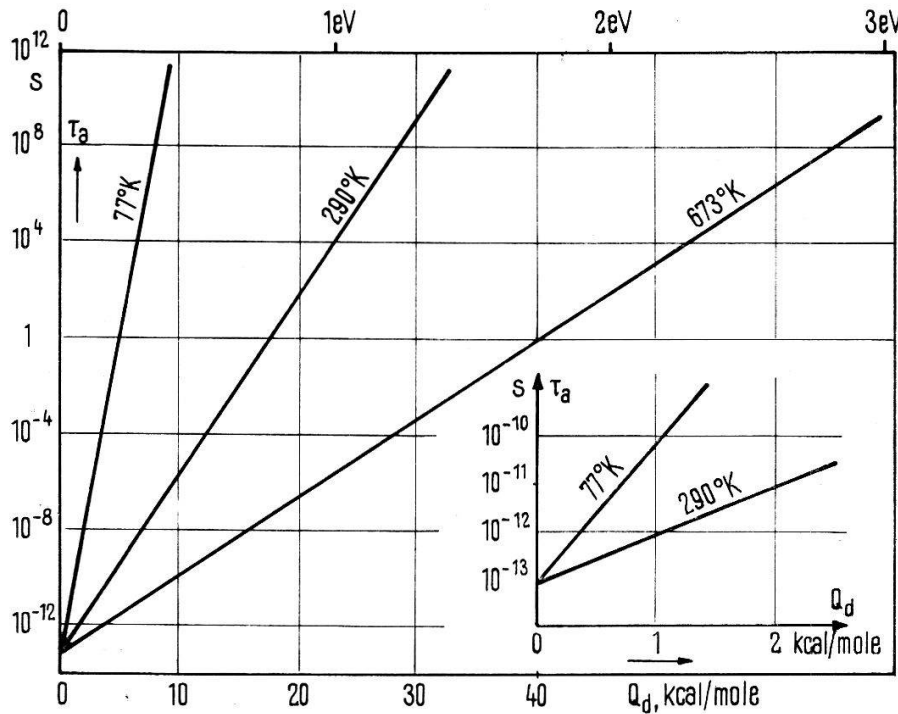


Fig. III-1

Durée d'adsorption  $\tau_a$  en fonction de l'énergie d'adsorption  $Q_d$  et de la température

Pendant le séjour à la surface, les molécules adsorbées se trouvent dans les champs locaux des atomes de celle-ci. Selon le type, l'intensité et le temps de corrélation de cette interaction magnétique, la relaxation spin-réseau ( $1/T_1$ ) peut augmenter ou diminuer par rapport à la relaxation existant au sein du gaz. La relaxation transversale ( $1/T_2$ ) peut être affectée d'une manière plus forte que la relaxation longitudinale ( $T_1 \neq T_2$ ).

Dans ces mesures, on a affaire à des échantillons inhomogènes où sont en présence plusieurs «phases» (régions) de temps de relaxation très différents. Pour qu'on puisse attribuer un temps de relaxation unique à un tel échantillon, il faut remplir les conditions suivantes<sup>17)18)19)</sup>.

a) Pendant un laps de temps comparable au temps de relaxation moyen mesuré, toutes les molécules de l'échantillon doivent avoir passé plusieurs fois dans toutes les phases présentes (conditions de l'échange rapide).

b) La durée de passage dans chacune des phases doit être courte par rapport au temps de relaxation nucléaire dans ces phases (conditions de «collision faible»).

Dans ces conditions, on a pour le taux de relaxation moyen

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \sum_i \frac{p_i}{T_{i,1,2}} \quad (\text{III-2})$$

où  $p_i$  sont les probabilités (ou proportions du temps) d'une particule de se trouver dans la phase  $i$  de temps de relaxation  $T_i$ .

### III-2. Relaxation dans l'eau en contact avec du $Fe_2O_3$

BONERA et coll.<sup>28)</sup> ont donné les résultats d'une étude de relaxation de l'eau à la surface du verre et de micelles d'un colloïde (colle forte). La présence de ces surfaces réduit les temps de relaxation et entraîne  $T_1 \neq T_2$ .

Nous avons obtenu des résultats semblables avec de l'eau se trouvant dans les interstices que des billes de verre recouvertes d'une couche de  $Fe_2O_3$  laissent entre elles.

Dans l'eau pure déminéralisée, puis désoxygénée par le passage d'un courant d'argon, nous avons trouvé à 31 °C:

$$T_1 = 3,73 \text{ s} \quad T_2 = 2,83 \text{ s} \quad \frac{T_1}{T_2} = 1,38 .$$

Ensuite, nous avons rempli l'échantillon avec des billes recouvertes de  $Fe_2O_3$ , de 0,4 mm de diamètre\*). Elles avaient été séchées dans l'air à 200 °C; il est donc possible qu'elles aient apporté dans l'échantillon un peu d'oxygène adsorbé. La présence de ces billes modifie considérablement les valeurs de  $T_1$  et  $T_2$ ; à 31 °C également, nous trouvons

$$T_1 = 0,82 \text{ s} \quad T_2 = 0,27 \text{ s} \quad \frac{T_1}{T_2} = 3,06 .$$

Cette mesure montre que l'étude de l'adsorption peut se faire avec des corps non poreux, donc dans des cas où le nombre de noyaux dans la couche adsorbée serait probablement trop petit pour obtenir une intensité suffisante du signal.

L'interprétation des résultats fait intervenir le nombre relatif des molécules adsorbées et libres<sup>17)28)</sup>. Si l'on répète l'expérience avec des billes de diamètre différent, la proportion des molécules adsorbées varie; il est alors possible de déterminer leur nombre ainsi que la relaxation qu'elles subissent pendant l'adsorption. Cette idée est à la base d'un travail intéressant de WINKLER<sup>19)</sup> qui a étudié l'eau dans les micro- et macropores de  $Al_2O_3$  contenant des impuretés de  $Fe_2O_3$  (< 0,1%).

Dans notre échantillon, le temps moyen que met une molécule pour diffuser du centre d'un interstice vers une surface est d'environ 0,1 s. Cette valeur n'est pas très différente de  $T_2$ ; la condition d'échange rapide n'est donc pas bien satisfaite. Nous trouvons en effet une relaxation qui n'est pas exponentielle.

En négligeant provisoirement cet effet, essayons de déterminer un ordre de grandeur de la relaxation subie par les molécules adsorbées. Dans 1 cm<sup>3</sup> de volume apparent de l'échantillon, nous avons 0,26 cm<sup>3</sup> d'eau libre, soit  $0,87 \cdot 10^{23}$  molécules. Les billes contenues dans ce volume ont une surface géométrique de 110 cm<sup>2</sup>. D'après les observations au microscope électronique, nous estimons que la rugosité du dépôt augmente cette surface de 3 fois ce qui la porte à 300 cm<sup>2</sup> environ. (Nous négligeons ici les pores éventuels que nous assimilerons à des «points très fortement relaxants».)

\*) La couche de  $Fe_2O_3$  a été déposée par pulvérisation cathodique dans une atmosphère raréfiée de 50% A-50% O<sub>2</sub><sup>29)</sup>. Pendant cette opération les billes étaient maintenues en mouvement à l'aide d'un support vibrant. L'épaisseur de la couche est de 200 Å (par pesée), la couleur jaune-brun clair avec reflet bleuâtre. Une observation au microscope électronique révèle une double structure: des gros grains d'environ 1000 Å (probablement dus à la structure du verre) séparés par des régions planes présentant une légère rugosité de 100 Å environ. Cette dernière pourrait être l'indice d'une certaine porosité de la couche.



Chaque molécule d'eau occupant environ  $12,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ , cette surface peut contenir en première couche  $2,46 \cdot 10^{17}$  molécules. Avec un échange supposé suffisamment rapide, chaque molécule est adsorbée pendant la fraction suivante du temps:  $p_{\text{ads}} = 2,46 \cdot 10^{17} / 0,87 \cdot 10^{23} = 2,8 \cdot 10^{-6}$ . On peut alors écrire selon équation (2)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1-p_{\text{ads}}}{T_{1\text{libre}}} + \frac{p_{\text{ads}}}{T_{1\text{ads}}} = \frac{1}{3,73} + \frac{2,8 \cdot 10^{-6}}{T_{1\text{ads}}} = \frac{1}{0,82}$$

d'où  $T_{1\text{ads}} = 2,94 \cdot 10^{-6} \text{ s}$

et de même  $T_{2\text{ads}} = 0,84 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ .

Dans ce résultat, il resterait encore à déterminer l'influence relative des pores. Dans ce qui précède, nous avons estimé un taux de relaxation moyen de la surface des billes, comprenant les pores.

Le temps de corrélation de l'interaction avec les ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est donné par le temps de relaxation  $T_1 \leq 10^{-9}$  à  $10^{-10} \text{ s}$  de ces derniers. Selon le paragraphe précédent tout couplage dipolaire avec ces ions doit alors donner une contribution égale à  $1/T_1$  et  $1/T_2$ . Pour expliquer la différence entre  $T_1$  et  $T_2$  on peut envisager soit un couplage scalaire entre les protons et les ions, soit surtout un couplage dipolaire entre les protons à l'intérieur même de chaque molécule adsorbée. Selon WINKLER<sup>19)</sup> le temps de corrélation de cette interaction (rotation de la molécule adsorbée) peut en effet être de l'ordre de  $10^{-7} \text{ s}$  dans la première couche adsorbée (exemple eau sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

WINKLER<sup>19)</sup> a trouvé pour les molécules d'eau adsorbées dans la première couche sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant des impuretés de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $< 0,1\%$ ):  $T_1 = 1,5 \text{ ms}$ ,  $T_2 = 0,3 \text{ ms}$ . Si nous tenons compte du rapport de concentrations de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nos valeurs de  $T_1$  et  $T_2$  semblent donc en accord avec celles de WINKLER.

### III-3. Temps de la relaxation du méthane pur et effets de relaxation de quelques surfaces solides

La figure III-2 représente nos mesures des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  dans le méthane à  $31^\circ\text{C}$  en fonction de la densité.  $T_1$  et  $T_2$  sont bien égaux entre eux et proportionnels à la densité. (L'unité Amagat s'utilise pour les densités relatives à celles ( $\rho_0$ ) existant sous conditions normales:  $0^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$ . Ainsi on dit une densité de 5 Amagats pour exprimer que  $\rho = 5 \rho_0$ .)

Nos résultats concordent, dans les limites de précision d'une extrapolation, avec ceux obtenus, à champ fort et pour des densités plus élevées, par BLOOM et coll.<sup>16)</sup>. Nous trouvons  $T_1 = 0,0215 \text{ s/Amagat} \pm 2\%$ .

Les figures III-3a et b représentent l'effet de la présence d'une poudre de Picryl-Aminocarbazyl (PAC), un radical libre très semblable au Diphenyl-Picryl-Hydrazyl<sup>30)</sup>. Ce corps est paramagnétique, ce qui provient d'un spin électronique non apparié et très libre dans la molécule. Dans le solide, la raie de résonance électronique de ce spin est très étroite (rétrécissement par échange) et les temps de relaxation sont de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ <sup>31)</sup>. Les deux figures correspondent à des finesses différentes de la poudre utilisée (diamètre moyen respectivement  $0,1$  et  $0,03 \text{ mm}$  environ), la poudre fine donnant un effet plus important. Dans les deux cas, nous trouvons  $T_1 \neq T_2$ . Pour les pressions faibles, on constate une augmentation de  $T_1$  par rapport au gaz libre, tandis

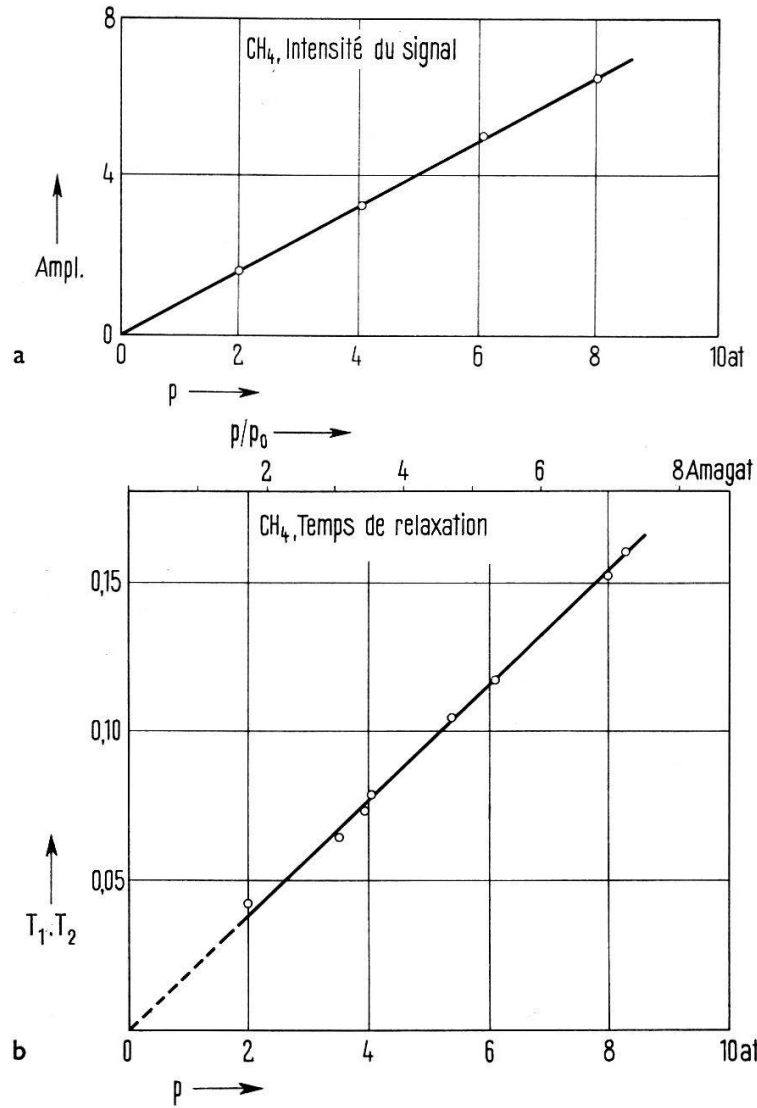


Fig. III-2

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  de  $\text{CH}_4$  en fonction de la pression à  $31^\circ\text{C}$

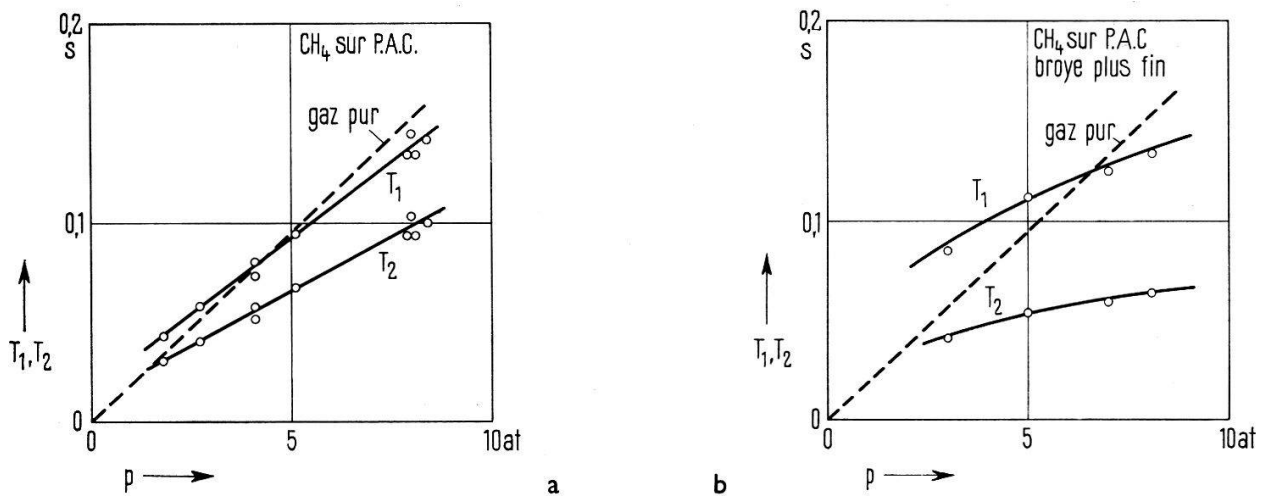


Fig. III-3

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  de  $\text{CH}_4$  en contact avec une poudre de Picryl-Aminocarbazyl.  
 a) Dimension moyenne des grains environ 0,1 mm. b) Dimension moyenne des grains environ 0,03 mm.

qu'on enregistre une diminution pour les pressions fortes. Lorsque la surface relaxante est agrandie, le rapport  $T_1/T_2$  augmente. Pour une poudre donnée et pour les pressions de 1 à 10 atm., ce rapport est constant.

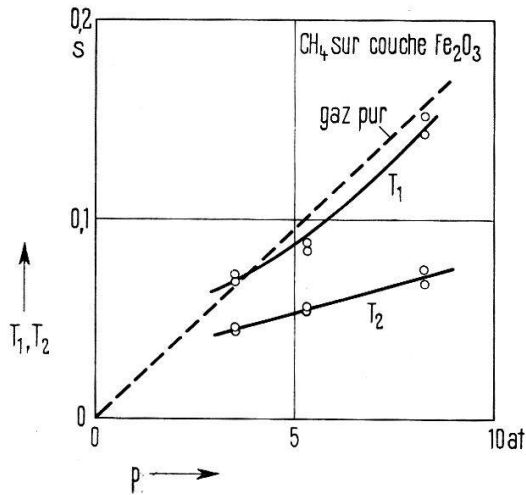


Fig. III-4

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  de  $\text{CH}_4$  en contact avec des billes de verre (diamètre 0,4 mm) recouvertes d'une couche de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

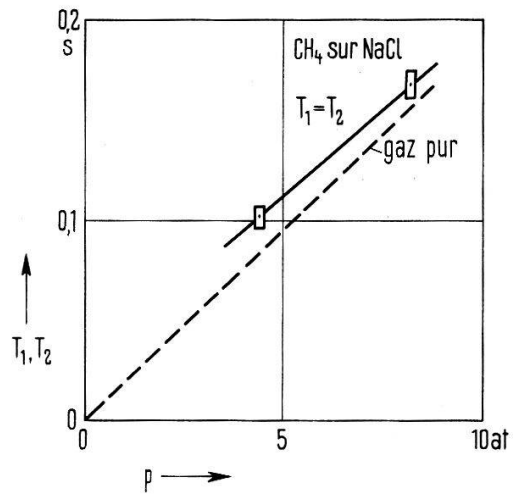


Fig. III-5

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  de  $\text{CH}_4$  en contact avec du sel  $\text{NaCl}$  purissimum; dimensions des grains environ 0,2 mm

La figure III-4 représente l'effet de la présence de billes de verre de 0,4 mm de diamètre recouvertes d'une couche de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cf. § précédent; dégazage sous vide à  $200^\circ\text{C}$ ). Le caractère général de ces résultats est le même que pour le PAC, mais  $T_1/T_2$  dépend de la pression.

Dans la figure III-5 sont représentées deux mesures faites avec du sel  $\text{NaCl}$  purissimum comme surface relaxatrice. Le sel est utilisé tel qu'il a été fourni par l'usine (SIEGFRIED). Il a été dégazé pendant 24 h à  $400^\circ\text{C}$  sous vide ( $10^{-6}$  Torr); la dimension moyenne des grains est de 0,2 mm. On constate ici  $T_1 = T_2$  et une augmentation des valeurs par rapport aux valeurs correspondantes dans le gaz libre.

### Discussion

Nous donnons dans le tableau III-1 quelques valeurs numériques, concernant l'adsorption de  $\text{CH}_4$  et la théorie cinétique de ce gaz à  $31^\circ\text{C}$ .

Envisageons le cas du  $\text{NaCl}$ . Les grains ont des dimensions variant de 0,05 à 0,3 mm; sous le microscope, leur surface apparaît extrêmement irrégulière et présente un grand nombre de défauts de cristallisation.

Les espaces vides entre les grains ont des diamètres de l'ordre de 0,04 mm. A la pression  $p$  une molécule peut les traverser par pure diffusion en un temps de l'ordre de  $t = \bar{l}^2/2D = 5,4 \cdot 10^{-5} p/p_0$  s, soit à 5 atm.,  $t = 2 \cdot 10^{-4}$  s. La condition d'échange rapide est donc satisfaite. D'autre part, la durée d'adsorption est très courte ( $10^{-11}$  s) et il est probable que la condition de collisions faibles est également satisfaite. Nos mesures indiquent en tout cas un comportement homogène.

Tableau III-1

diamètre de la molécule (viscosité):	$d = 3,82 \text{ \AA}$
surface occupée par une molécule adsorbée (à 90°K) <sup>33)</sup> :	$S_a = 18,1 \text{ \AA}^2$
nombre de molécules adsorbées par cm <sup>2</sup> en couche monomoléculaire:	$n_1 = 5,52 \cdot 10^{14} \text{ moléc./cm}^2$
chaleur de liquéfaction:	$Q_l = 1,96 \text{ kcal/mole}$
chaleur d'adsorption sur NaBr <sup>32)</sup> :	$Q_a = 2,5 \text{ kcal/mole}$
sur NaCl et autre corps (estimation):	$Q_a = 2,5-4,5 \text{ kcal/mole}$
durée d'adsorption (cf. fig. III-1):	$\tau_a = 10^{-11} \text{ à } 3 \cdot 10^{-9} \text{ s}$
vitesse moyenne $\bar{v} = 0,921 \sqrt{\bar{v}^2}$ :	$\bar{v} = 6,32 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$
densité numérique à la pression $p$ ( $p_0 = 1 \text{ atm.}$ ):	$n = 2,42 \cdot 10^{19} p/p_0 \text{ moléc./cm}^3$
nombre de molécules heurtant par seconde une surface de 1 cm <sup>2</sup> :	$n_i = 3,82 \cdot 10^{23} p/p_0 \text{ moléc./cm}^2 \text{ s}$
libre parcours moyen:	$\lambda = 2,54 \cdot 10^{-5} p_0/p \text{ cm}$
durée de vol libre $\lambda/\bar{v}$ :	$\tau = 4 \cdot 10^{-10} p_0/p \text{ s}$
coefficient de self-diffusion:	$D = 0,177 p_0/p \text{ cm}^2/\text{s}$
surface des sphères de diamètre $d$ contenues dans 1 cm <sup>3</sup> de volume apparent (empilement compact):	$S_b = 4,44 \cdot 1/d \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
volume des interstices entre les sphères:	$V_g = 0,26 V_{\text{app.}}$

En assimilant le sel à des sphères de 0,2 mm de diamètre, on obtient une surface apparente de 222 cm<sup>2</sup> par cm<sup>3</sup> de volume apparent. Pour tenir compte des pores et des fissures multiplions cette valeur par le facteur  $k \cong 5$ , ce qui porte la surface adsorbante  $S$  par unité de volume à environ 1000 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. A la température ambiante, cette surface n'est que partiellement couverte de molécules adsorbées. Soit  $\sigma$  le nombre de molécules adsorbées par cm<sup>2</sup>,  $n_1$  le nombre de molécules dans une couche monomoléculaire complète et  $\theta = \sigma/n_1$  la couverture relative. Si nous supposons la probabilité de collage égale à 1 sur la surface non couverte et égale à 0 sur la surface déjà couverte, nous aurons <sup>5)</sup>, avec  $n_i$  et  $\tau_a$  comme définis dans le tableau III-1:

$$\begin{aligned} \sigma &= \theta n_1 = (1 - \theta) n_i \tau_a \cong n_i \tau_a, \quad \text{si } \theta \ll 1 \\ &= 3,8 \cdot 10^{23} p/p_0 \cdot 10^{-11} = 3,8 p/p_0 \cdot 10^{12} \text{ moléc./cm}^2 \end{aligned}$$

or  $n_1 = 5,52 \cdot 10^{14} \text{ moléc./cm}^2$ ; d'ou effectivement  $\theta \cong 10^{-2} \ll 1$ .

Chaque cm<sup>3</sup> contient donc  $S \cdot \sigma = 3,8 \cdot 10^{15} p/p_0$  molécules adsorbées et environ  $n \cdot 0,2 = 4,8 \cdot 10^{18} p/p_0$  molécules libres dans le gaz (0,2 = fraction du volume apparent disponible au gaz). Les molécules passent donc environ un millièème de leur temps dans la couche adsorbée, la durée de chaque adsorption étant de 10<sup>-11</sup> à 10<sup>-9</sup> s.

La perturbation subie par les noyaux pendant l'adsorption sur un solide diamagnétique est du même type que pendant un vol libre: elle est due essentiellement à l'interaction entre les protons de la même molécule. La relaxation est due à la modulation de cette interaction. Les collisions supplémentaires avec la surface constituent un nouveau moyen de modulation, tant à l'impact qu'au départ de la molécule.

Pour moduler cette interaction intramoléculaire il faut modifier l'état de rotation de la molécule. Admettons que l'état de rotation d'une molécule après une collision avec la surface (suivie d'une adsorption pendant environ 10<sup>-11</sup> s) soit sans corrélation

avec l'état existant avant l'impact. Par contre, BLOOM et coll.<sup>16)</sup> ont montré que les collisions dans le gaz sont beaucoup moins efficaces en ce qui concerne la modification de l'état de rotation: dans  $\text{CH}_4$  un sixième seulement des collisions change cet état et module ainsi l'interaction dipolaire intramoléculaire.

Le nombre de collisions avec les surfaces, de toutes les molécules contenues dans  $1 \text{ cm}^3$  de l'échantillon est de  $0,38 \cdot 10^{27} p/p_0 \text{ coll./s cm}^3$ . D'autre part, le nombre de collisions dans le gaz vaut  $0,2 \cdot n \bar{v}/\lambda = 1,2 \cdot 10^{28} p/p_0 \text{ coll./s cm}^3$ , dont seul  $1/6$  intervient dans la relaxation, soit  $2 \cdot 10^{27} p/p_0 \text{ coll./s cm}^3$ . Nous voyons donc que la présence des surfaces a augmenté de 20% le nombre de collisions efficaces; ceci équivaut à une augmentation de 20% de la pression et explique celle de  $T_1$  et  $T_2$  par rapport au gaz libre. Pour les pressions plus élevées, au fur et à mesure que la première couche monoatomique se remplit, la proportion des chocs qui ont lieu sur une région déjà couverte augmente; ces collisions sont moins efficaces en ce qui concerne la réorientation des molécules et on peut s'attendre pour les pressions croissantes, à voir disparaître cette augmentation de  $T_1$  et  $T_2$ .

Ce même raisonnement doit être applicable pour les pressions faibles, au cas du PAC et du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le PAC, ayant une surface spécifique nettement plus grande, rend le phénomène plus intense. Mais, dans ces deux cas, il se superpose un autre phénomène de relaxation, celui dû à l'interaction avec les spins électroniques de la surface paramagnétique.

Si l'énergie d'adsorption est inférieure à 5 kcal/mole la durée moyenne d'adsorption est inférieure à  $10^{-9}$  s. D'autre part les temps de relaxation  $T_1$  des spins électroniques sont de  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  s pour le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $6 \cdot 10^{-8}$  s pour le PAC. Le temps de corrélation est donc de l'ordre de  $10^{-9}$  s ou plus court. Dans ces conditions seul l'interaction scalaire peut éventuellement expliquer la différence entre  $T_1$  et  $T_2$  car dans notre champ elle donne ce résultat si  $\tau_c \geq 10^{-9}$  s.

Si on veut chercher une explication de  $T_1 \neq T_2$  sur la base d'un couplage dipolaire il faut, selon la discussion du § III-1, montrer l'existence d'un temps de corrélation  $\tau_c > 10^{-6}$  s. On pourrait envisager:

a) une fixation de certaines molécules dans des lacunes ou des dislocations d'où leur désorption serait stériquement empêché (et non énergétiquement – une étude en fonction de la température permettra de le vérifier). Dans ce cas, ce serait l'interaction dipolaire entre noyaux de la même molécule  $\text{CH}_4$  qui serait lentement modulée.

b) Une autre possibilité serait d'admettre l'existence à la surface de plages ou tout au moins de centres où les spins auraient soit une orientation privilégiée («ferromagnétisme superficiel») soit au moins un temps de relaxation  $T_1$  beaucoup plus long que dans la masse. Combiné avec un temps moyen d'adsorption  $\tau_c > 10^{-6}$  s une interaction dipolaire entre les noyaux et les spins électroniques pourrait alors provoquer  $T_1 \neq T_2$ . Des temps d'adsorption de cet ordre de grandeur ne s'expliquent toutefois que par des facteurs stériques très importants.

L'influence relative entre interaction noyau – électron et noyau – noyau peut être étudiée avec des expériences de polarisation dynamique. Le signe de cette polarisation permet de déterminer le type de l'interaction prépondérante. BOREL et CORNAZ<sup>21)</sup> ont trouvé, lors d'une telle expérience, une inversion de la polarisation nucléaire dans le cas du propane en contact avec du Diphenyl-Picryl-Hydracyl (DPPH) dont la résonance électronique est saturée. Dans ce cas, selon la théorie, l'interaction dipolaire



est prépondérante. Nous n'avons pas étudié séparément les temps de relaxation nucléaire.

Il est évident que pour tester l'une ou l'autre des hypothèses émises, il faudra répéter les mesures en faisant varier plusieurs paramètres tels que la température, la surface adsorbante et la pression, dans une gamme plus grande. L'absence de telles mesures systématiques nous empêche, pour l'instant, de tirer des conclusions définitives.

#### III-4. Relaxation de $He^3$ à la surface du verre Pyrex

Pour obtenir des phénomènes d'adsorption simples, susceptibles d'être traités théoriquement, nous avons commencé à travailler avec le gaz rare  $He^3$ . Le noyau  $He^3$  a un spin  $1/2$  ce qui exclut toute relaxation par couplage quadrupolaire. Le facteur gyromagnétique élevé permet d'obtenir des signaux suffisamment intenses. Le temps de relaxation propre est de plusieurs milliers de secondes ce qui facilite l'étude de la relaxation supplémentaire due à l'interaction avec les surfaces. L'énergie d'adsorption sur une surface homogène est très faible (0,3 kcal/mole ou 0,015 eV/molécule) ce qui assure des collisions de très courte durée pour les températures supérieures à 20°K.

Nous avons mesuré – toujours avec la méthode exposée dans A – les temps de relaxation  $T_1 = T_2 = 28$  s pour le gaz pur à 4 at. contenu dans un récipient en verre Pyrex. Le volume de ce récipient est de 10 cm<sup>3</sup>, sa forme étant approximativement sphérique. Le comportement à la saturation est anormal et indique la présence de deux ou plusieurs phases de temps de relaxation très différents. Compte tenu du coefficient de diffusion élevé dans le  $He^3$  (2 cm<sup>2</sup>/s à 1 at.) il est probable que la relaxation provienne des parois. Ce résultat correspond aux constatations de CARERI et coll.<sup>34)</sup> qui ont observé un tel effet de paroi dans l'hélium – 3 liquide, mais il contraste avec les observations de BRINKMAN et coll.<sup>12)</sup> qui dans le  $Xe^{229}$  gazeux ne signalent aucun effet de paroi.

Afin d'étudier de plus près cette relaxation par le verre Pyrex, nous avons augmenté la surface de verre en introduisant successivement des morceaux de tubes de verre étirés, puis du verre pilé et finalement, pour comparaison, du NaCl. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau III-2. Ils ont déjà été publiés ailleurs<sup>20)</sup>.

*Détails des expériences N° 1 à 5:* Tous les échantillons ont été dégazés pendant 12 heures à 400°C sous un vide meilleur que 10<sup>-6</sup> Torr. Le gaz pouvait ensuite être admis à l'échantillon au moyen du système décrit au chapitre II.

*Mesure No 1:* récipient Pyrex propre, voir ci-devant.

*Mesure No 2:* le récipient est rempli de petits morceaux de tubes étirés de verre Pyrex. La distance moyenne entre deux surfaces voisines est de 0,5 mm environ et la surface totale est estimée à 350 cm<sup>2</sup> dans l'échantillon entier (10 cm<sup>3</sup>). Cet échantillon se comporte comme s'il était homogène; le temps moyen de diffusion à travers les interstices étant environ de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  s à 4 atm., la condition d'échange rapide est satisfaite. On constate une forte baisse de  $T_1$  et  $T_2$ , avec  $T_1 \neq T_2$ .

*Mesure No 3:* le récipient est rempli de verre Pyrex concassé sous atmosphère d'azote. La dimension des grains varie entre 0,01 mm et 1 mm. Dans ce cas le volume disponible au gaz est faible, les petits grains bouchant les trous entre les gros. De ce fait, le rapport signal sur bruit, et partant la précision des mesures, sont peu élevés.

Tableau III-2

No	Description voir aussi texte	$p$ kp/cm <sup>2</sup>	$T_1/T_2$	$T_1$ s	$T_2$ s	Remarques
1	Récipient vide (Pyrex)	4	1 à 1,5	28 ± 6	28 ± 6	} inhomogène val. moyennes
		8	1	25 ± 5	25 ± 5	
2	Petits tubes de Pyrex étirés	4	5,3 ± 0,3	3 ± 1	0,56 ± 0,3	} homogène
		8	4,5 ± 0,3	2,7 ± 1	0,6 ± 0,3	
3	Pyrex concassé	8	2,5 ± 1	1,6 ± 0,5	0,65 ± 0,3	homogène
4	Récipient vide avec paroi re- couverte de NaCl	4	2,2 ± 0,6	28 ± 5	12,5 ± 3	} inhomogène val. moyennes
		8	1,8 ± 0,6	20,6 ± 5	11,2 ± 3	
5	NaCl purissimum	3,9	3,9 ± 0,4	19,2 ± 3,5	4,9 ± 1	} homogène
		6	3,9 ± 0,4	19 ± 4	4,9 ± 1,3	
		8	4 ± 0,3	17 ± 3	4,25 ± 1	
		10	4 ± 0,3	20 ± 3	5,1 ± 1	

*Mesure No 4:* la surface intérieure du récipient a été partiellement recouverte de NaCl par évaporation d'une solution saturée. Nous observons de nouveau un comportement inhomogène. Le sel sur la paroi a déjà un effet important sur le rapport  $T_1/T_2$ .

*Mesure No 5:* le récipient utilisé sous No 4 est rempli de NaCl purissimum. Mis à part le dégazage, ce sel a été utilisé tel qu'il est fourni par la fabrique (SIEGFRIED). La dimension des grains varie de 0,05 à 0,4 mm; voir paragraphe précédent. On constate une faible baisse de  $T_1$ , mais une forte baisse de  $T_2$ , d'où  $T_1 \neq T_2$ .

*Discussion:* Le verre Pyrex (marque Sovirel) contient environ 0,5% de  $Fe_2O_3$ . Cette impureté est la cause d'une partie de la relaxation constatée. A la température ambiante le temps d'adsorption de  $He^3$  est de  $10^{-12}$  s. Remarquons toutefois que le verre possède une structure superficielle très ouverte dans laquelle les atomes de  $He^3$  peuvent pénétrer (on sait en effet que l'hélium diffuse à travers le verre). Le mouvement des atomes  $He^3$ , une fois qu'il sont introduits dans cette structure, n'est plus déterminé par les forces d'adsorption, mais par les forces, beaucoup plus grandes, qui s'opposent à leur diffusion. Le temps de corrélation des champs locaux «vus» par ces atomes peut alors être très grand, ce qui explique la différence entre  $T_1$  et  $T_2$ . De ce point de vue, l'interaction la plus importante est probablement celle avec les autres *noyaux* du verre; car l'orientation des spins des ions  $Fe^{III}$  fluctue très rapidement ce qui entraîne une relaxation avec des contributions égales à  $1/T_1$  et  $1/T_2$ .

Ces considérations semblent être supportées par la mesure No 5 sur NaCl. Nous pensons que ce sel, trop rapidement cristallisé, contient un très grand nombre de joints de grains et autres défauts, dans lesquelles les atomes  $He^3$  peuvent diffuser. Comme dans ce cas la concentration en impuretés paramagnétiques est inférieure à  $5 \cdot 10^{-6}$ , il ne reste plus que la relaxation par un couplage avec les noyaux du solide. Dans le cas d'une diffusion lente, un tel couplage entraîne  $T_1 \neq T_2$ , conformément à la mesure.

En élevant la température, on doit trouver une situation où la diffusion devient suffisamment rapide pour avoir  $T_1 = T_2$ ; en même temps le mécanisme de relaxation longitudinale devient plus efficace.



Il serait intéressant de modifier l'interaction avec les noyaux du solide à l'aide d'une expérience de double résonance nucléaire; il semble possible alors de déterminer les sites privilégiés de l'atome  $\text{He}^3$  lors d'une diffusion dans un solide donné.

Nous avons essayé également de relaxer le  $\text{He}^3$  par des billes de verre tendre (billes pour peintures réfléchissantes). Aucun signal n'a pu être observé dans ce cas; nous pensons que le rapport  $T_2/T_1$ , qui intervient dans l'intensité du signal, était trop petit.

Ces mêmes billes recouvertes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (voir paragraphes précédents) et utilisées pour relaxer le  $\text{He}^3$  permettent d'observer un très petit signal, trop petit en effet pour mesurer les temps de relaxation, mais suffisant pour estimer la largeur, ce qui nous a permis de déterminer  $T_1/T_2 \cong 12$ . Dans ces deux derniers cas on constate donc un effet de relaxation transversal particulièrement fort.

#### IV. Conclusions

Grâce à une nouvelle méthode de mesure des temps de relaxation nucléaire, développée dans un article précédent et qui s'adapte facilement sur un spectromètre à ondes continues, nous avons étudié les effets relaxateurs de surfaces solides sur de l'eau et divers gaz. La particularité de ces mesures est que la relaxation de surface est mesurée par une variation du taux de relaxation global, le seul signal observé étant celui du gaz non adsorbé, mais perturbé par les collisions des molécules avec la surface. De petites surfaces peuvent déjà être étudiées et on peut travailler dans des conditions où la quantité de gaz adsorbé est négligeable.

Nous avons étudié les systèmes suivants:

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$   
 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CH}_4$   
radical libre- $\text{CH}_4$   
 $\text{NaCl-CH}_4$   
verre Pyrex- $\text{He}^3$   
 $\text{NaCl-He}^3$

Dans tous les cas, nous avons constaté une forte relaxation de surface avec  $T_1 \neq T_2$ , sauf pour  $\text{NaCl-CH}_4$  où  $T_1 = T_2$  et pour lequel la relaxation *diminue* par la présence de la surface.

Les résultats ont été discutés sur la base d'interactions dipolaires et scalaires possibles entre molécules adsorbées et adsorbantes. Mais tous les résultats n'ont pas pu être expliqués avec certitude. Il sera nécessaire d'attendre de nouvelles expériences qui devraient étudier les taux de relaxation en fonction de la température et du champ magnétique.

Je tiens à remercier ici Monsieur le Professeur JEAN-PIERRE BOREL de l'intérêt avec lequel il a suivi cette recherche, des discussions constructives et encourageantes que nous avons eues et des moyens mis à ma disposition.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur ROBERT MERCIER pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné à l'égard de mes recherches. Je

remercie aussi Monsieur HECTOR RIEBEN et toute l'équipe des mécaniciens de leur collaboration précieuse et dévouée.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance au Fonds National Suisse de Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.

### 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) A. LÖSCHE, *Kerninduktion* (Deutscher Verlag der Wissenschaften 1957).
- 4) CH. P. SLICHTER, *Principles of Magnetic Resonance* (Harper & Row, N.Y. 1963).
- 5) J. H. DE BOER, *The Dynamical Character of Adsorption* (Oxford Univ. Press, London 1953).
- 6) S. BRUNAUER, *The Adsorption of Gases and Vapors* (Oxford Univ. Press, London 1943).
- 7) J. E. GERMAIN, *Catalyse hétérogène*, Monographies Dunod (Paris 1959).
- 8) N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- 9) P. CORNAZ, *Helv. phys. Acta* **38**, 813 (1965).
- 10) I. SOLOMON, *Phys. Rev.* **99**, 559 (1955).
- 11) H. H. STAUB, *Helv. phys. Acta* **29**, 246 (1956).
- 12) D. BRINKMANN, E. BRUN et H. H. STAUB, *Helv. phys. Acta* **35**, 431 (1962).
- 13) M. BLOOM, *Physica* **23**, 237 et 378 (1957).
- 14) I. OPPENHEIMER et M. BLOOM, *Can. J. Phys.* **39**, 845 (1961).
- 15) M. LIPSICAS et M. BLOOM, *Can. J. Phys.* **39**, 881 (1961).
- 16) M. BLOOM, M. LIPSICAS et B. H. MÜLLER, *Can. J. Phys.* **39**, 1093 (1961).
- 17) J. R. ZIMMERMANN et W. E. BRITTIN, *J. Phys. Chem.* **61**, 1328 (1957).
- 18) J. R. ZIMMERMANN et J. A. LASATER, *J. Phys. Chem.* **62**, 1157 (1958).
- 19) H. WINKLER, *Z. f. Naturforschg.* **16a**, 780 (1961).
- 20) P. CORNAZ, *Phys. Letters* **7**, 123 (1963).
- 21) J. P. BOREL et P. CORNAZ, *C.R. Acad. Sci., Paris* **247**, 1988 (1958).
- 22) A. BLANCLAPIERRE et B. PICINBONO, *Propriétés statistiques du bruit de fond* (Masson, Paris 1961).
- 23) N. WAX, *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes* (Dover, N.Y. 1954).
- 24) S. O. RICE *Bell. Sept. Techn. J.* **23**, 282 (1944) et **24**, 46 (1945).
- 25) P. CORNAZ et J. P. BOREL, *Helv. phys. Acta* **32**, 445 (1959).
- 26) I. SOLOMON, *Phys. Rev.* **99**, 559 (1955).
- 27) J. FRENKEL, *Z. f. Phys.* **26**, 117 (1926).
- 28) G. BONERA, L. CHIDO, G. LANZI et A. RIGAMONTI, *Coll. Ampère* **9**, 445 (1960).
- 29) L. HOLLAND, *Vacuum Deposition of Thin Films* (Chapman & Hall, London 1956).
- 30) C. KIKUCHI et V. W. COHEN, *Phys. Rev.* **93**, 394 (1954).
- 31) N. BLOEMBERGEN et S. WANG, *Phys. Rev.* **93**, 72 (1954).
- 32) B. B. FISCHER et W. G. McMILLAN, *J. Chem. Phys.* **28**, 549 (1958).
- 33) D. J. C. YATES et N. SHEPPARD, *Proc. 2nd Int. Conf. Surf. Act.* (London 1957), p. 27.
- 34) G. CARERI, I. MODENA et M. SANTINI, *Nuovo Cimento* **16**, 782 (1960).