Saturation et relaxation en résonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire) : temps et modes de relaxation en relaxation paramagnétique

Autor(en): **Lurçat, François**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 5: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739032

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Saturation et relaxation en résonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire). Temps et modes de relaxation en relaxation paramagnétique

par François LURÇAT.

La relaxation de nombreux systèmes physiques n'obéit pas à une loi exponentielle simple, mais est représentée par une somme d'exponentielles. Autrement dit, il existe un spectre de temps de relaxation. Les temps qui interviennent dans ce spectre ne dépendent que des propriétés du système. Mais leurs poids, ou leurs importances respectives (donc la forme du spectre, ou la forme de la courbe de relaxation) dépendent également de la grandeur dont on étudie la relaxation, et des conditions initiales imposées au système.

L'évolution du système est décrite par une équation différentielle (« équation de Boltzmann »):

$$\frac{df}{dt} = \mathrm{L}f$$

f caractérise le système au point de vue microscopique: en mécanique statistique, c'est la fonction de distribution (mécanique statistique classique) ou la matrice de densité (mécanique statistique quantique); si on étudie le système par la méthode des probabilités de transition, f est le vecteur dont les composantes sont les populations des niveaux. L est un opérateur qu'on suppose *linéaire*. Soient f_i les fonctions propres ou modes de relaxation (supposées orthonormées), $-\lambda_i$ les valeurs propres de L:

$$\mathrm{L}f_i = -\lambda_i f_i$$

Il y a toujours au moins une valeur propre nulle, $\lambda_0 = 0$, qui correspond à la fonction propre f_0 représentant l'équilibre du système: $\mathrm{L}f_0 = 0$. Les autres λ_i sont positives, et les temps de relaxation sont [réf. 1]:

$$\tau_i = \frac{1}{\lambda_i} \quad (i = 1, 2, \ldots n)$$

Si on étudie *l'état stationnaire* du système résultant des actions opposées d'une « force » extérieure et de la relaxation, on peut définir le *poids* p_i du

temps τ_i. Soit Q la grandeur macroscopique dont on mesure la valeur de régime. Elle dépend linéairement de f, soit $Q = (q, f)$

$$P_i = \frac{|(q, f_i)|^2}{(q, q)} \qquad \left(\sum_1^n P_i = 1\right)$$

(on a défini Q de telle sorte que sa valeur d'équilibre soit nulle: $(q, f_0) = O$). Si on étudie le *mouvement libre* du système, initialement hors d'équilibre, Q est représentée par une somme d'exponentielles. Soit $f(O)$ la valeur de f à l'instant initial:

$$Q(t) = (q, f(t)) = \sum_{i=1}^{n} (q, f_i)\,(f_i, f(o))\, e^{-\lambda_i t}$$

Application à la résonance nucléaire: temps de relaxation, saturation.

On étudie la relaxation spin-milieu par la méthode des probabilités de transition. f est ici le vecteur N dont les composantes sont les populations N_m des niveaux. L est la matrice A dont les éléments non diagonaux sont les probabilités de transition entre les niveaux. On obtient les résultats suivants: si la relaxation est d'origine magnétique dipolaire, il y a un seul temps de relaxation spin-milieu pour la résonance magnétique [2]. Si la relaxation est due aux interactions quadrupolaires, soient:

$$A_{n,n\pm 1} = W_1 \left| < n \pm 1 \right| I_z I^{\pm} + I^{\pm} I_z \left| n > \right|^2$$

et

$$A_{n,n\pm 2} = W_2 \left| < n \pm 2 \right| (I^{\pm})^2 \left| n > \right|^2$$

les probabilités de transition. Si $W_1 = W_2 = W$, il y a encore un seul temps de relaxation spin-milieu pour la résonance magnétique. C'est le cas lorsque la relaxation est isotrope (par exemple, dans les liquides pas trop visqueux [3]). Si $W_1 \neq W_2$, il y a, suivant que I est entier ou demi-entier, I ou I + ½ temps de relaxation différents pour la résonance magnétique [4,6]. Par exemple si I = 1, il y a un seul temps

$$T_1^m = \frac{1}{2\,(W_1 + 4\,W_2)} = \frac{1}{A_{1,0} + 2\,A_{1,-1}}$$

Si I = 3/2, il y a deux temps

$$T_1^m = \frac{1}{24\,W_1} = \frac{1}{2\,A_{3/2,\,1/2}} \quad \left(\text{poids } \frac{1}{5}\right)$$

$$T_1'^m = \frac{1}{24\,W_2} = \frac{1}{2\,A_{3/2,\,-1/2}} \quad \left(\text{poids } \frac{4}{5}\right)$$

On obtient des résultats analogues pour la résonance quadrupolaire. La saturation de la résonance magnétique [6] obéit *approximativement* à la loi classique [2]:

$$\frac{\chi''(H_1)}{\chi''(o)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{8}\gamma^2 H_1^2\, g(\nu)\, T_1}$$

à condition de remplacer T_1 par le *temps de relaxation moyen* (temps de saturation) défini par:

$$\frac{1}{\theta} = \Sigma \frac{P_i}{\tau_i} = \frac{2}{5}(2\,I - 1)(2\,I + 3)(W_1 + 4\,W_2)$$

Application à la relaxation paramagnétique.

Gorter et ses collaborateurs [7] ont cherché à expliquer le désaccord de leurs expériences avec la théorie thermodynamique de Casimir et du Pré par une distribution continue de temps de relaxation, due aux imperfections cristallines. Mais, même dans un cristal parfait, la théorie thermodynamique ne serait en général pas vérifiée. Elle repose en effet sur la notion de température de spin, et on peut montrer que celle-ci suppose qu'un seul mode de relaxation est excité.

De Kronig [8] avait déjà montré, sur un cas particulier, qu'il peut arriver que la susceptibilité ne soit pas représentée par une courbe de Debye unique, mais par une superposition de plusieurs courbes de Debye. On peut montrer de façon générale, que s'il existe plusieurs temps de relaxation τ_k, de poids p_k, la susceptibilité est donnée par:

$$\chi - \chi_\infty = (\chi_0 - \chi_\infty)\, \Sigma \frac{p_k}{1 + i\omega\tau_k}$$

(χ_0 et χ_∞ susceptibilités statique et adiabatique respectivement)

Il est possible que l'existence de plusieurs temps de relaxation explique, ou contribue à expliquer, le désaccord entre les mesures de temps de relaxation par saturation de la résonance paramagnétique et par relaxation paramagnétique [9]. La première méthode mesure en effet le temps moyen défini plus haut, alors que la seconde mesure, si la fréquence est assez basse ($\omega\tau \ll 1$), un temps moyen défini d'une autre façon à partir des τ_i [10].

RÉFÉRENCES

1. MEIXNER, *Kolloïd Zeits.*, *134*, 3 (1950).
2. BLOEMBERGEN, thèse, Leyde (1948).
3. AYANT, *C. R.*, *238*, 1876 (1954).
4. LURÇAT, *C. R.*, *240*, 2402 (1955).
5. LURÇAT, *C. R.*, *240*, 2517 (1955).
6. LURÇAT, *C. R.*, *241*, 1932 (1955).
7. KRAMERS, BIJL, GORTER, *Physica*, *16*, 65 (1950).
8. DE KRONIG, *Physica*, *5*, 65 (1938).
9. GORTER, VAN DER MAREL, BÖLGER, *Physica*, *21*, 103 (1955).
10. BENZIE, COOKE, *Proc. Phys. Soc.*, *63* A, 213 (1950).