

Forme et structure des raies de résonance magnétique dans les liquides aux très basses fréquences

Autor(en): **Béné, G.J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **33 (1960)**

Heft VIII

PDF erstellt am: **19.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113108>

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.

Forme et structure des raies de résonance magnétique dans les liquides aux très basses fréquences

par **G. J. Béné**

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Genève

La résonance magnétique aux basses fréquences est étudiée au laboratoire de spectroscopie hertzienne de l'Université de Genève depuis l'automne 1954. En gros, le domaine étudié recouvre les bandes de fréquences:

150–60 kc/s pour la résonance électronique,

150–2 kc/s pour la résonance des noyaux.

Nous décrirons brièvement ci-dessous les principaux problèmes abordés et les résultats obtenus. Les travaux en cours seront également discutés et nous esquisserons les projets immédiats de notre groupe.

I. Effets de la modulation basse fréquence sur la forme des raies de résonance magnétique nucléaire. L'étude générale de ce phénomène requiert un pouvoir de résolution suffisant pour que la largeur de la raie en cycles soit petite par rapport à la fréquence de modulation. J. M. ROCARD a, en particulier, pu analyser de façon précise l'effet du «Lock in» sur la forme de la résonance.

Les effets limites de ce phénomène sont bien connus:

1. lorsque H_m (amplitude du champ de modulation) $\ll \Delta H$ (largeur de raie) le lock-in permet d'observer la dérivée du signal de résonance. J. M. ROCARD a montré qu'une seconde condition est en outre nécessaire

$$\Omega \text{ (pulsation de la modulation)} \ll \gamma \Delta H$$

γ rapport gyromagnétique du noyau étudié; ΔH largeur de raie

2. Si au contraire, on a la relation $\Omega \gg \gamma \Delta H$ on observe alors les fréquences latérales. Le nombre de termes observables aux fréquences $\omega_0 \pm k\Omega$ (k entier, ω_0 = fréquence de Larmor), l'amplitude et la forme des résonances satellites, sont les solutions de l'équation classique de BLOCH:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = (\gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{H}) - \frac{M_x}{T_2} \mathbf{i} - \frac{M_y}{T_2} \mathbf{j} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{k}$$

et dans ce cas, les composantes u (en phase avec la magnétisation) et v (composante en quadrature) sont des fonctions de la pulsation Ω et s'expriment à l'aide des fonctions de Bessel d'argument $\gamma H_m / \Omega$.

3. Le cas intermédiaire $\Omega \approx \gamma \Delta H$ a été étudié dans notre laboratoire, et J. M. ROCARD a montré que dans ce cas, (1) la courbe de résonance unique n'a plus l'allure d'une dérivée d'absorption ou de dispersion, mais

s'interprète comme courbe limite du cas précédent pour lequel les phases du champ haute fréquence φ et de la modulation ψ seraient identiques entre elles et en outre accordées avec celle de la magnétisation des noyaux. Ces cas sont schématisés ci-dessous :

- a) Fréquences latérales si $\varphi = \psi = 0$ pour $\Omega \gg \gamma \Delta H$ (courbe 1),
- b) résonance unique pour $\Omega \cong \gamma \Delta H$ (courbe 2)
- c) courbe pour $\Omega \ll \gamma \Delta H$ (courbe 3).

La courbe b) est de la forme $z = -4x/(H + X^4)$ tandis que c) $-2x/(1 + x^2)$ (dérivée d'absorption).

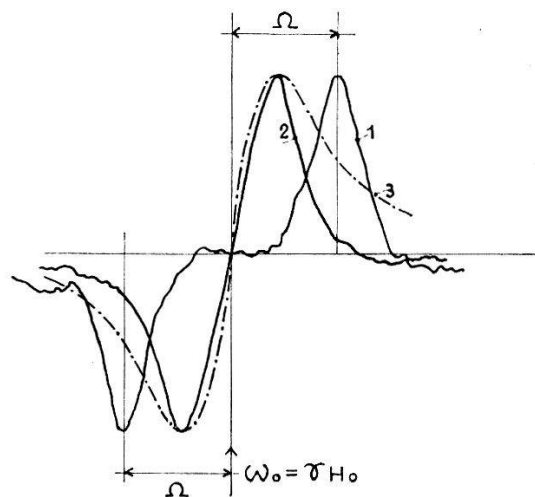


Fig. 1

II. Forme des raies de résonance lorsque les temps de relaxation sont de l'ordre de grandeur de la fréquence de Larmor – autrement dit lorsqu'on ne peut plus négliger l'absorption propre de relaxation.

Cet effet a été étudié en résonance magnétique électronique par R. BEELER sur des solutions de Na dans NH_3 liquide. La largeur de raie étant de 20 mg, il a été nécessaire d'étudier cette résonance pour $\omega_0 = 60$ kc/s.

C'est encore le système d'équations de Bloch qui permet d'étudier ce problème. Nous en modifions la formulation pour tenir compte des conditions expérimentales :

1. $H_1 (HF) \approx H_0$ (champ principal)
2. polarisation linéaire du champ H_1
3. comme il s'agit de liquides $T_1 = T_2 = \tau$

on a alors le système :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma' M_y H_0 - \frac{(M_x - \chi_0 H_1 \cos \omega t)}{\tau} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma' M_z H_1 \cos \omega t - \gamma' M_x H_0 - \frac{M_y}{\tau} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma' M_y H_1 \cos \omega t - \frac{(M_z - \chi_0 H_0)}{\tau} \end{aligned}$$

Nous n'écrivons pas les solutions, mais indiquons schématiquement l'évolution de la forme des courbes de dispersion et d'absorption lorsque $\omega_0 \rightarrow 1/\tau$. Non seulement R. BEELER a mis en évidence ces courbes, prévues depuis longtemps (2) mais il a analysé en détail l'influence de la puissance HF (intensité du champ H_1) sur la forme de ces courbes (3).

Nous résumons ci-dessous les résultats obtenus:

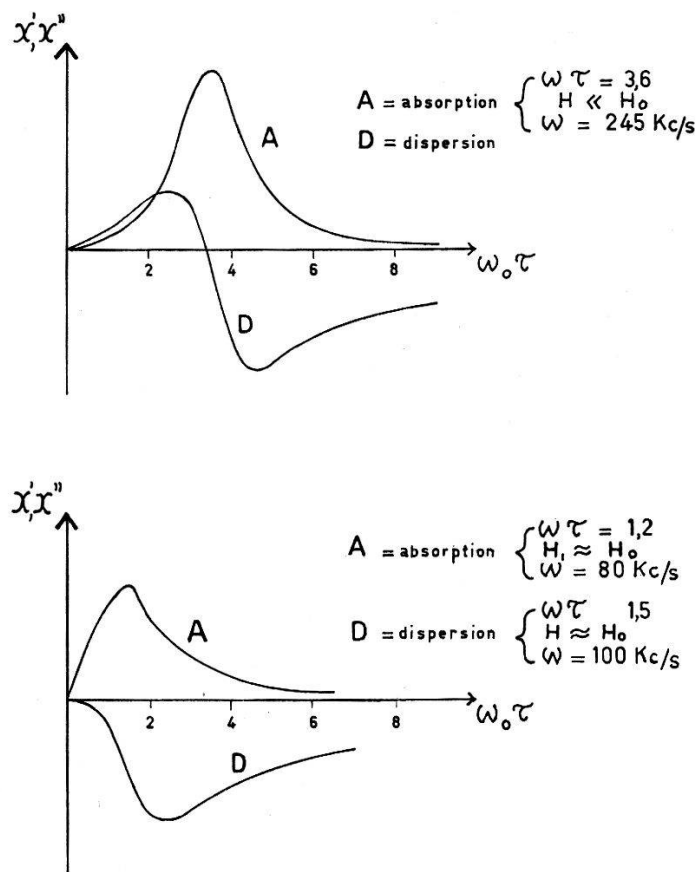


Fig. 2

Un tel effet est actuellement étudié sur la résonance magnétique nucléaire des protons en champ très faible $H_0 \approx 2$ gauss.

III. L'étude de la forme des raies de résonance magnétique nucléaire des liquides diamagnétiques requiert un pouvoir de résolution élevé. En effet,

protons de l'eau distillée	$\Delta H = 18 \mu\text{g}$
protons du benzène pur	$\Delta H = \sim 3 \mu\text{g}$

Un tel pouvoir de résolution est actuellement inaccessible en champ élevé. Il a pu être réalisé par G. HOCHSTRASSER dans un dispositif fonctionnant exactement à la fréquence de résonance des protons dans le champ magnétique terrestre d'une région où ce champ n'est pas perturbé

par des champs parasites inhomogènes ou variables dans le temps (4). Le pouvoir de résolution a atteint $0,1 \mu\text{g}$ et il a été possible, non seulement de mesurer pour la première fois la vraie largeur de raies très fines mais d'analyser avec précision la forme de ces raies pour des molécules de géométrie donnée. Les résultats obtenus seront rassemblés dans une thèse de doctorat à soutenir ces prochains mois.

IV. Les interactions indirectes des spins entre noyaux de nature différente sont souvent d'un ordre de grandeur assez faible ($1400 - 1 \text{ c/s}$). L'emploi d'un champ extérieur assez faible permet d'éliminer l'effet du shift chimique interne qui complique les spectres. Tant que $\Delta\omega_0 \gg J$ ($\Delta\omega_0 =$ différence des fréquences de Larmor des noyaux en interactions, $J =$ constante d'interaction) on obtient l'analogue du phénomène observé en haute résolution, pour l'interaction indirecte de noyaux de même nature lorsque $\delta \gg J$ (5).

Ceci a été vérifié par D. ROUX qui a étudié les interactions indirectes de $H_1 - P_{31}$, $H_1 - F_{19}$, $F^{19} - P^{31}$ pour $\gamma_0 \approx 150 - 50 \text{ kc/s}$. Les effets de relaxation associés à ces interactions sont actuellement étudiés par les échos de spins dans les mêmes bandes de fréquences (A. CSAKI).

Des interactions indirectes encore plus faibles peuvent être mises en évidence à de plus basses fréquences dans le champ magnétique terrestre. Une compensation des petites variations doit également permettre d'observer le shift interne dans les conditions non étudiées ou $\delta \ll J$.

Dans le même domaine de fréquences, la relation $\Delta\omega_0 \gg J$ n'est pas satisfaite et on s'attend à une dissymétrie des signaux de résonance. Cet effet a été récemment observé par A. ERBEIA qui a pu en outre, grâce au pouvoir de résolution du dispositif, analyser les effets de relaxation dus à ces interactions indirectes ainsi qu'à des croisements de résonance magnétique nucléaire de noyaux de nature différente (6).

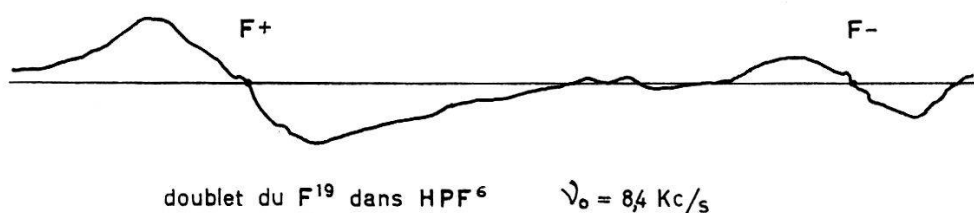


Fig. 3

Références

- 1) J. M. ROCARD, Arch. Sci. 9, 237-261 (1956).
- 2) G. BÉNÉ et R. EXTERMANN, Arch. Sci. 4, 436 (1951).
- 3) R. BEELER, Arch. Sci., Genève 10, 185-221 (1957).
- 4) G. HOCHSTRASSER, G. BÉNÉ et R. EXTERMANN, C. R. Acad., Paris 248, 218-220 (1959).
- 5) D. ROUX, Helv. phys. Acta 31, 511-541 (1958).
- 6) A. ERBEIA et G. BÉNÉ, C. R. Acad. Sci., Paris 250, 3467-3469, (1960).