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

**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

**Band:** 9 (1956)

**Heft:** 5: Colloque Ampère

**Artikel:** Exposé sur les travaux récents effectués au laboratoire de Pavia dans le domaine des temps de relaxation nucléaire

**Autor:** Giulotto, L.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-739040

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 14.12.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

# Exposé sur les travaux récents effectués au Laboratoire de Pavia dans le domaine des temps de relaxation nucléaire

par L. Giulotto
Institut de physique de l'Université, Pavie, Italie.

Les premières observations sur la résonance magnétique nucléaire dans la matière condensée concernent surtout les liquides; de même les théories fondamentales du phénomène, c'est-à-dire la théorie « macroscopique » de Bloch [1, 2] et la théorie « microscopique » de Bloembergen, Purcell et Pound [3, 4] sont particulièrement aptes à l'interprétation des modalités du phénomène dans les liquides. Suivant la théorie de Bloch, le phénomène peut être décrit au moyen de deux grandeurs caractéristiques, le temps de relaxation longitudinal $T_1$ et le temps de relaxation transversal $T_2$. La théorie de Bloembergen, Purcell et Pound montre comment les deux temps de relaxation dépendent des mouvements d'agitation thermique des molécules. Elle nous fait entrevoir la possibilité d'obtenir des informations sur ces mouvements, et plus en général sur la structure des liquides, au moyen du phénomène de la résonance magnétique nucléaire.

Dans ces dernières années, l'équipe de Pavie a essayé de poursuivre les recherches surtout dans cette première direction [5, 9].

## La méthode des balayages a très basse fréquence pour la mesure de $T_1$ dans les liquides

La méthode que nous avons employée pour la mesure du temps de relaxation $T_1$ dans les liquides est très simple et permet d'obtenir une bonne précision. Cette méthode se fonde sur l'observation des signaux dus à des passages rapides adiabatiques à travers la résonance. Ce type de passages a été observé et discuté par Bloch et collaborateurs. Ces passages ont lieu lorsque $T_1$ et $T_2$ sont du même ordre de grandeur, comme dans les liquides, et lorsque est vérifiée la condition

$$\frac{d\,H_0}{dt} \ll \gamma\, H_1^2\,, \tag{1}$$

où $H_0$ est le champ magnétique statique, $H_1$ le champ tournant à r.f. et

$\gamma$ le rapport gyromagnétique. Dans ces conditions la magnétisation nucléaire M se renverse à chaque passage à travers la résonance sans changer sa valeur absolue. Si l'intervalle de temps entre deux passages consécutifs est de l'ordre de $T_1$, la magnétisation tend, pendant ce temps, à la valeur $M_0$ de la formule de Curie sans toutefois la rejoindre. Si le champ magnétique statique est modulé symétriquement par rapport au champ de Larmor H* (fig. 1, *a*), les signaux qui correspondent à des passages avec champ croissant

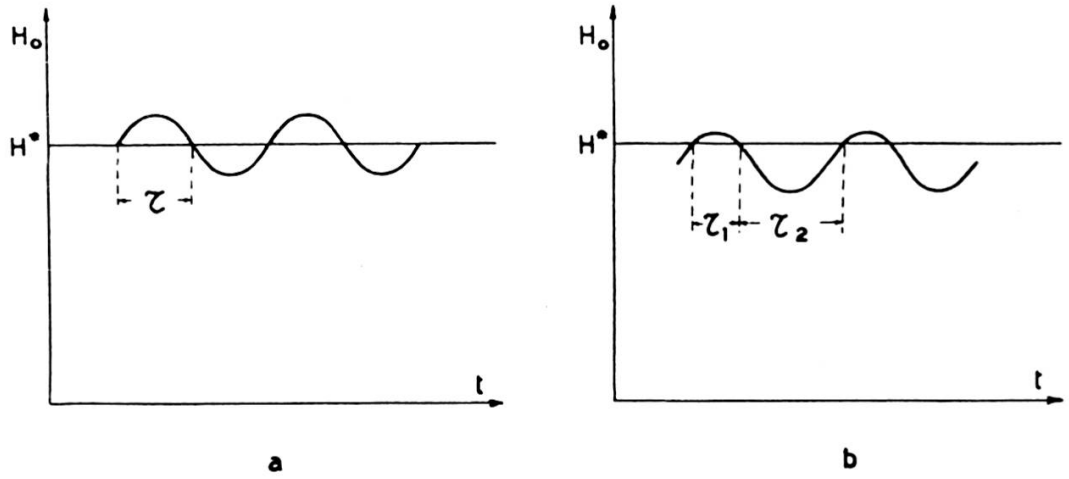



Fig. 1.
Modulation symétrique *(a)* et asymétrique *(b)* du champ statique.

et avec champ décroissant se succèdent à intervalles égaux de temps. Ils sont tour à tour positifs ou négatifs suivant le sens du passage. Après quelques passages on rejoint les conditions de la figure 2. Les amplitudes

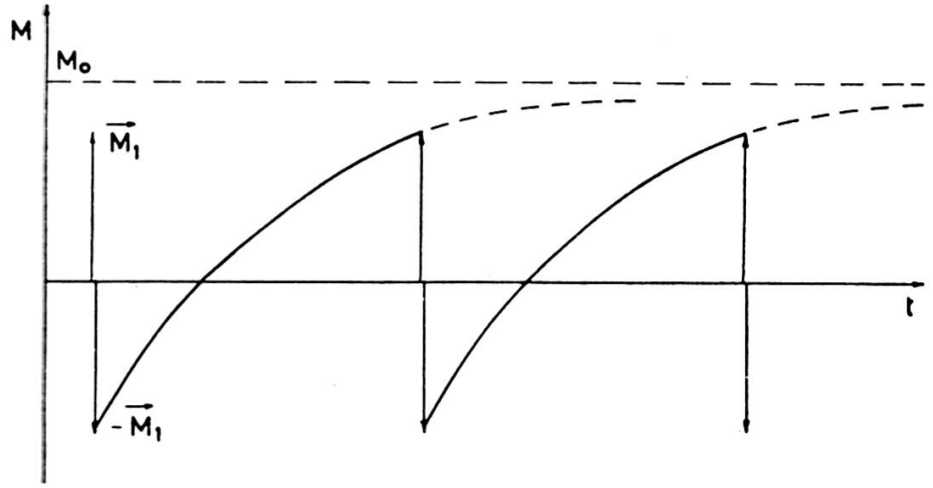



Fig. 2.
Allure de la magnétisation nucléaire en fonction du temps dans le cas du passage rapide adiabatique avec modulation symétrique du champ statique.

des signaux sont proportionnelles à la magnétisation $M_1$ qu'on rencontre à chaque passage. $M_1$ dépend de la fréquence du balayage et il est donné par la formule

$$M_1 = M_0 \frac{1 - e^{-\tau/T_1}}{1 + e^{-\tau/T_1}}, \tag{2}$$

où $\tau$ est l'intervalle entre deux passages consécutifs. Deux enregistrements avec deux différentes fréquences de balayage nous permettent de calculer le temps de relaxation $T_1$. Dans la figure 3 sont reproduits trois enregistre-

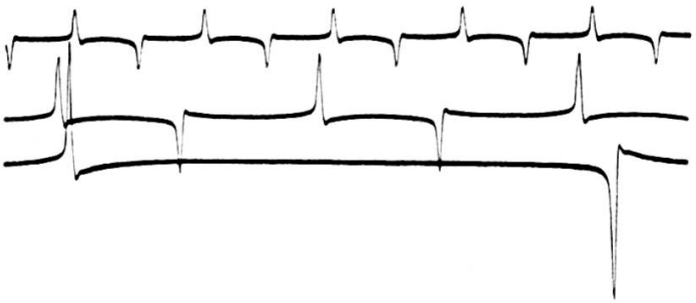


Fig. 3.

Signaux nucléaires correspondants au cas de figure 2.

ments de signaux de l'eau obtenus avec modulation symétrique du champ statique et avec des périodes de balayage de 3.45 sec, 6.8 sec et 28.9 sec.

Une modification de cette méthode consiste à effectuer seulement un enregistrement avec une modulation asymétrique par rapport au champ de Larmor H* (fig. 1, *b*). Dans ce cas les intervalles entre les passages à travers la résonance ne sont pas égaux, les valeurs $M_1$ et $M_2$ de la magnétisation qu'on trouve au moment de la résonance sont différents suivant que $H_0$ est croissant ou décroissant et par conséquent les signaux sont tour à tour d'amplitude différente. Les amplitudes des signaux sont proportionnelles à

$$\begin{aligned} M_1 &= M_0 \frac{1 + e^{-\frac{\tau_1+\tau_2}{T_1}} - 2\, e^{-\frac{\tau_2}{T_1}}}{1 - e^{-\frac{\tau_1+\tau_2}{T_1}}} \\ M_2 &= M_0 \frac{-1 - e^{-\frac{\tau_1+\tau_2}{T_1}} + 2\, e^{-\frac{\tau_1}{T_1}}}{1 - e^{-\frac{\tau_1+\tau_2}{T_1}}} \end{aligned} \tag{3}$$

où $\tau_1$ et $\tau_2$ sont les intervalles de temps entre les passages. Ce cas est illustré dans la figure 4 et correspond à l'enregistrement de la figure 5, obtenu avec modulation asymétrique (période de balayage de 4,88 sec).

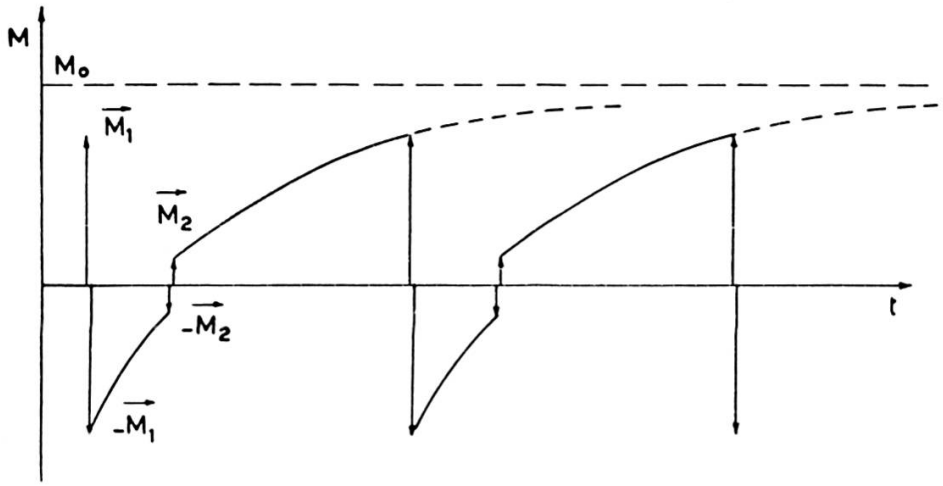



Fig. 4.
Allure de la magnétisation nucléaire en fonction du temps dans le cas du passage rapide adiabatique avec modulation asymétrique du champ statique.

Fig. 5.
Signaux nucléaires correspondants au cas de figure 4.

Pour obtenir une bonne précision avec la première méthode, il est nécessaire qu'une des deux périodes de balayage soit de l'ordre de $T_1$ et que l'autre soit plusieurs fois plus grande; avec la deuxième méthode il faut que la période soit de l'ordre de $T_1$ ou un peu plus grande.

Le dispositif expérimental que nous avons employé est dérivé de celui de Bloch.

Puisque $T_1$ pour les liquides purs peut être de l'ordre de quelques secondes, il faut moduler le champ statique avec des fréquences très basses et réglables à volonté. Un artifice qui permet de résoudre facilement ce problème est représenté à la figure 6. Il s'agit d'un pont dont deux côtés sont formés par une cellule électrolytique avec trois électrodes. L'électrode centrale est formée par une lame métallique qui tourne excentriquement dans l'électrolyte.

La fréquence très basse du balayage rend nécessaire l'emploi d'un amplificateur à c.c. après la rectification. Pour avoir une bonne réception des signaux, il est nécessaire de pouvoir régler l'amplitude et la phase du fond à h.f. dans la bobine réceptrice. Dans notre dispositif, une première réduction du fond est obtenue en réglant l'orientation de la bobine réceptrice par rapport aux bobines émettrices. Un réglage ultérieur de l'amplitude et de la phase du fond est possible au moyen du dispositif à pont de la

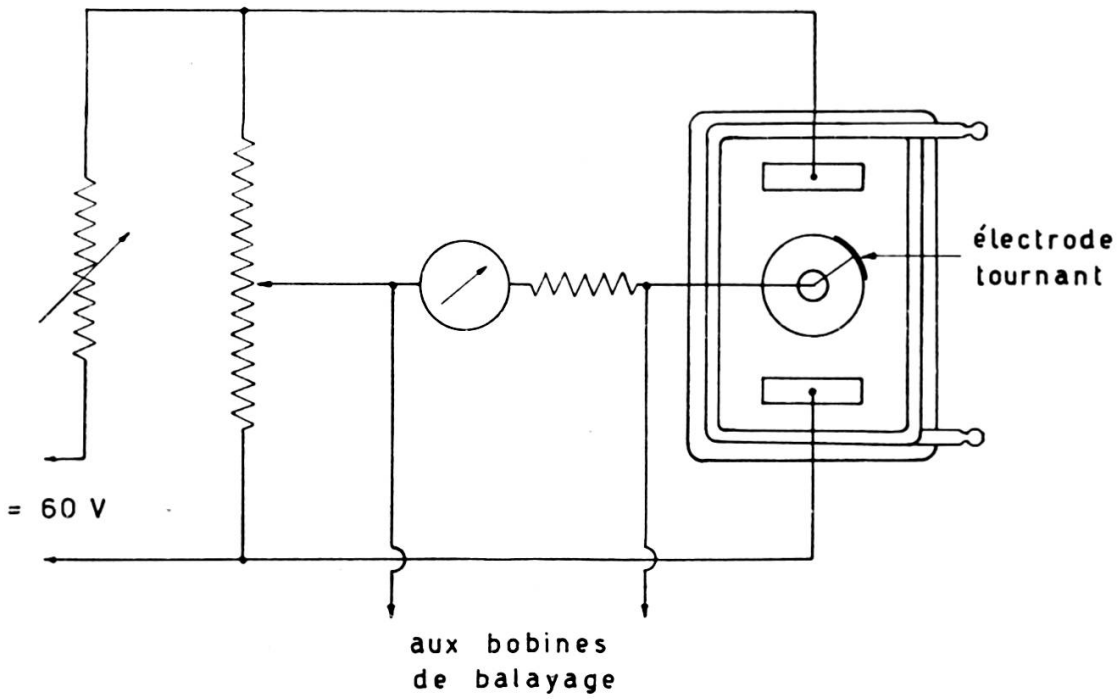


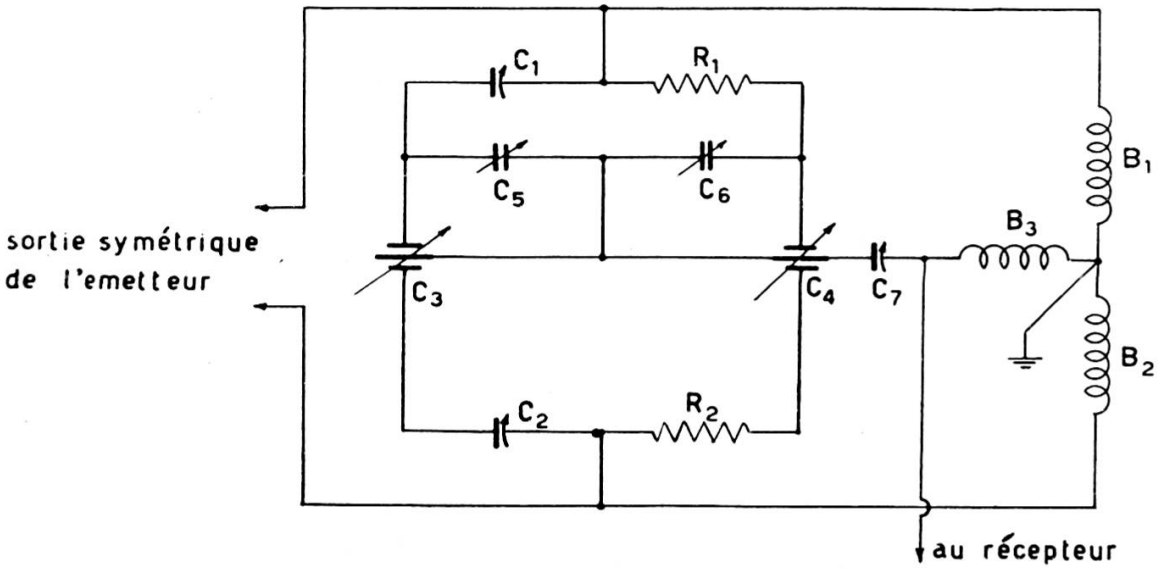

Fig. 6.
Dispositif pour le balayage à très basses fréquences.

figure 7, qui permet de réduire de façon stable la tension h.f. dans la bobine réceptrice jusqu'à des valeurs de l'ordre de $1/10^7$ de la tension aux bornes des bobines émettrices. Il faut toutefois éviter de réduire l'amplitude du fond h.f. dans la bobine réceptrice à des valeurs de l'ordre de l'amplitude des signaux, parce que dans ces conditions les signaux qui en résultent sont altérés. Un cas de ce genre est montré dans la figure 8.

Pour l'enregistrement des signaux, on peut employer un oscillographe cathodique ou un galvanomètre rapide; l'enregistrement est obtenu sur papier sensible enroulé sur un cylindre tournant.

## Résultats obtenus sur des liquides purs.

Nos mesures ont été effectuées avec une fréquence du champ oscillant de 7 MHz (champ de résonance 1650 Oersted). Nous avons observé que




$C_1, C_2 = 3-30$ pF. $C_3, C_4 = 50+50$ pF. $C_5, C_6, C_7 = 2-10$ pF. $R_1, R_2 = 2500\ \Omega$

$B_1, B_2$ = Bobines émettrices $B_3$ = Bobine réceptrice

Fig. 7.

Dispositif pour le réglage de l'amplitude et de la phase du fond dans la bobine réceptrice ($C_3$, $C_4$: réglage grossier; $C_5$, $C_6$: réglage fin).

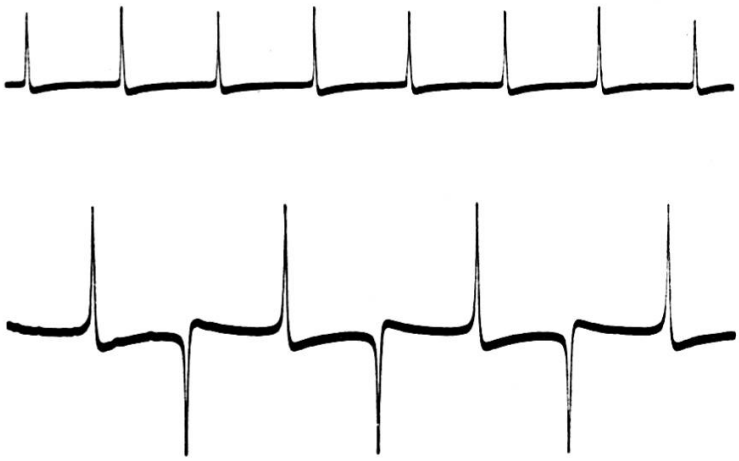


Fig. 8.

Signaux de l'eau obtenus avec modulation symétrique du champ statique. Dans l'enregistrement inférieur, l'amplitude du fond est beaucoup plus grande que l'amplitude des signaux; dans l'enregistrement supérieur, l'amplitude du fond est beaucoup plus petite que l'amplitude des signaux.

l'oxygène en solution peut exercer une remarquable influence sur le temps de relaxation des liquides. En conséquence, il a été nécessaire d'effectuer nos mesures sur des échantillons fermés en fioles après ébullition dans le vide. Par exemple, nous avons trouvé $T_1 = 2{,}7$ sec pour le benzène en présence d'air et $T_1 = 19$ sec pour le benzène libéré de l'oxygène en solution.

Les valeurs de $T_1$ que nous avons trouvées pour quelques liquides à une température d'à peu près 20° C sont portées dans le tableau I.

TABLEAU I.

| Liquide | Temps de relaxation Secondes | Liquide | Temps de relaxation Secondes |
|---|---|---|---|
| Eau . . . . . | 3,5 | Benzène . . . . . | 19 |
| Alcool éthylique . . | 3,5 | Chlorobenzène . . . | 15 |
| Alcool méthilique . . | 8 | Nitrobenzène . . . . | 6,5 |
| Ether éthylique . . | 14,5 | Aniline. . . . . | 2,4 |
| Acétone . . . . . | 15 | Toluène . . . . . | 12,5 |
| Cyclohexane . . . . | 6,5 | Glycérine . . . . . | 0,025 |
| Acide acétique . . . | 3,8 | Acide formique . . . | 8 |

Ces valeurs sont en général plus grandes que les valeurs trouvées par d'autres auteurs qui ont accompli leurs mesures sur des liquides en présence d'air.

Il peut être pour cela intéressant de confronter nos résultats avec les valeurs de $T_1$ qu'on peut prévoir suivant la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound. Cette comparaison pourrait donner des indications sur la validité des hypothèses adoptées dans la théorie. La théorie considère un noyau particulier qui est soumis aux champs magnétiques locaux variables créés par les noyaux voisins. La relaxation thermique nucléaire est déterminée par l'intensité du carré du champ local, à la fréquence de Larmor et à une fréquence double. Pour évaluer le spectre du carré du champ local, on identifie les mouvements d'agitations thermique d'une molécule avec les mouvements browniens d'une sphère rigide de rayon $a$ dans un milieu de viscosité $\eta$. Le calcul a été fait par Bloembergen, Purcell et Pound pour la molécule d'eau. Les contributions à la relaxation des mouvements de rotation et de translation sont évaluées séparément. Pour évaluer la

contribution de la rotation, on considère seulement le champ créé par l'autre proton de la même molécule. Le spectre du carré du champ local provoqué par la rotation de la molécule est semblable à celui de la figure 9 et peut être décrit au moyen du temps de corrélation $\tau_c$. L'intensité est constante pour $\nu \ll \frac{1}{\tau_c}$ et tend vers zéro pour $\nu \gg \frac{1}{\tau_c}$.

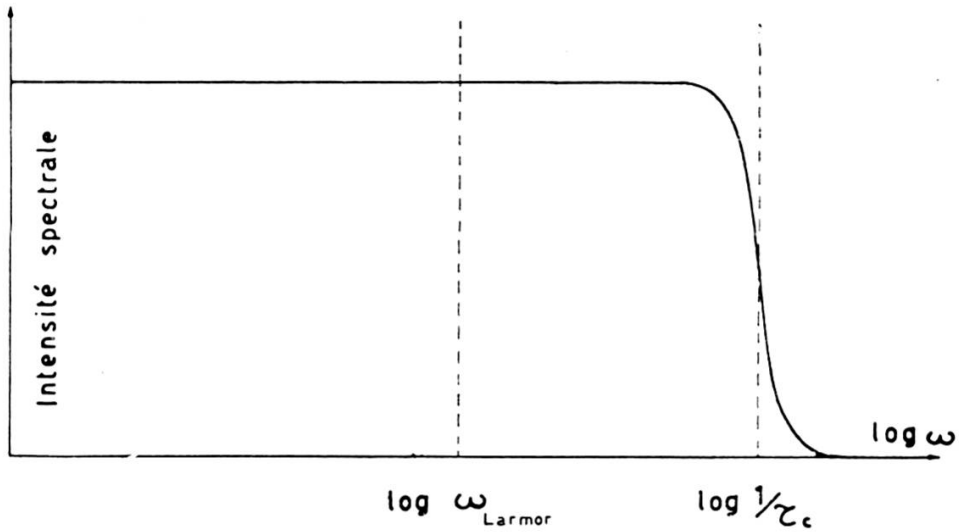



Fig. 9.
Spectre du carré du champ local.

Pour les molécules qui, comme celles de l'eau, possèdent seulement deux noyaux doués de moment magnétique, on trouve:

$$\tau_c = \tau/_3 = 4\,\pi\eta\,a^3/3\,\mathrm{KT} \tag{4}$$

où $\tau$ est le temps de relaxation qui paraît dans la théorie de Debye sur la dispersion et l'absorption aux radiofréquences et dans l'infra-rouge lointain. Dans le cas de l'eau, la contribution apportée à la relaxation des protons par la rotation est:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\mathrm{rot}} = 0{,}9\,\gamma^4\,\hbar^2\,b^{-6}\,\tau_c \tag{5}$$

où $\gamma$ est le rapport gyromagnétique et $b$ est la distance entre les deux protons de la molécule.

Pour évaluer la contribution des mouvements de translation à la relaxation, on considère comme temps de corrélation pour deux molécules qui sont à une distance $r$ le temps employé par une molécule pour parcourir la

même distance. Avec cette hypothèse, après avoir intégré sur tout l'espace, on trouve

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{trans} = 9\,\pi^2\,\gamma^4\,\hbar^2\,\eta\,N/5\,KT \tag{6}$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume. Si on introduit les valeurs numériques dans (5) et (6) on trouve $(T_1)_{rot} = 5{,}2$ sec et $(T_1)_{trans} = 10$ sec.

Pour le temps de relaxation des protons de l'eau, on trouve

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{(T_1)_{rot}} + \frac{1}{(T_1)_{trans}} \tag{7}$$

$$T_1 = 3{,}4 \text{ sec}$$

Pour l'eau, la valeur de $T_1$ prévue par la théorie concorde entre les limites de l'erreur avec la valeur que nous avons trouvée expérimentalement (3,5 sec). L'accord est peut-être meilleur qu'on ne pourrait l'espérer. Toutefois cet accord pourrait être au moins en partie fortuit.

Par conséquent, une comparaison entre les résultats expérimentaux et les prévisions de la théorie pour le cas d'autres liquides serait très opportune. Mais dans le cas de molécules plus compliquées que celles de l'eau, le calcul devient en général très difficile. Nous avons tâché d'évaluer $T_1$ pour le benzène avec les simplifications suivantes: le proton en question est supposé aligné avec les deux protons plus proches; l'action des autres protons de la molécule est considérée comme négligeable. Avec ces simplifications, le problème devient identique à celui de la molécule de l'eau. On trouve $(T_1)_{rot} \simeq 8$ sec; $(T_1)_{transl} \simeq 20$ sec et par conséquent $T_1 \simeq 6$ sec. On peut s'attendre à ce qu'un calcul exact de $T_1$ ne donne pas une valeur très différente. Par conséquent, il semble que dans le cas du benzène, il y ait un réel désaccord avec la valeur expérimentale ($T_1 = 19$ sec). Il est raisonnable de penser que des éventuels désaccords entre les valeurs théoriques et expérimentales de $T_1$ dans les liquides dérivent du modèle particulier adopté pour la description des mouvements d'agitation thermique.

On sait que, si l'on introduit dans la théorie de Debye la correction de Onsager, les résultats expérimentaux sur la dispersion et l'absorption de liquides polaires aux radiofréquences donnent en général pour $\tau$ des valeurs de l'ordre de celles qu'on peut évaluer suivant la formule (4). Le modèle adopté par Debye pour décrire les mouvements d'agitation thermique des molécules dans les liquides représente donc en beaucoup de cas une assez

bonne approximation. Toutefois une déviation de ce modèle peut être provoquée par les causes suivantes:

1) *L'existence, dans le liquide, de champs orientateurs.* — Cette hypothèse a été introduite par Debye dans un perfectionnement ultérieur de sa théorie. A cause des champs orientateurs, le liquide présente localement une structure quasi cristalline. Les molécules peuvent accomplir des oscillations angulaires autour de la direction du champ orientateur avec des fréquences beaucoup plus grandes que la fréquence de Larmor. Le spectre du carré du champ local pourrait en conséquence se trouver un peu différent de celui de la figure 9, c'est-à-dire plus intense ou plus étendu aux hautes fréquences et par conséquent moins intense à des fréquences de l'ordre de la fréquence de Larmor. L'existence de champs orientateurs dans le liquide pourrait par conséquent provoquer une augmentation du temps de relaxation en comparaison de la valeur de $T_1$ qui est à prévoir suivant le modèle de Debye.

2) *La présence d'associations moléculaires.* — On sait que certains liquides présentent des phénomènes d'association moléculaire. Si on néglige les mouvements relatifs des molécules dans l'intérieur du complexe, on peut penser que chaque molécule se meut comme une sphère de rayon égal au rayon du complexe. Le temps de corrélation pour la rotation est alors augmenté, avec une diminution correspondante du temps de relaxation nucléaire.

3. *L'effet de la micro-viscosité.* — La formule de Stokes qui donne la valeur du coefficient de frottement pour la rotation et la translation d'une sphère qui se meut dans un milieu visqueux est valable seulement si le rayon de la sphère est beaucoup plus grand que les rayons moléculaires. Avec des considérations géométriques, Gierer et Wirtz [10] ont montré que pour une sphère de dimensions moléculaires, la viscosité dans les formules de Stokes doit être multipliée par un coefficient de micro-viscosité $f < 1$. En particulier, si la sphère a le même rayon que les molécules qui l'environnent, Gierer et Wirtz trouvent $f_{rot} = 0{,}15$, $f_{transl} = 0{,}57$. Ces corrections portent à une diminution du temps de corrélation et par conséquent à une augmentation du temps de relaxation nucléaire.

En conclusion, des trois causes qui peuvent provoquer une déviation du modèle de Debye, 1) et 3) provoquent une augmentation du temps de relaxation, 2) une diminution. Ces trois causes ne sont toutefois pas indépendantes. Probablement les causes 1) et 2) dans un liquide pur peuvent être

concomitantes et agir dans deux sens opposés. D'autre part, il n'est pas aisé de savoir comment la correction pour la micro-viscosité peut être appliquée à un liquide à structure quasi cristalline ou associé. Il nous semble toutefois raisonnable de conclure que les causes 1) ou 3) sont prépondérantes dans les cas où la valeur expérimentale du temps de relaxation est plus grande que la valeur prévue par la théorie.

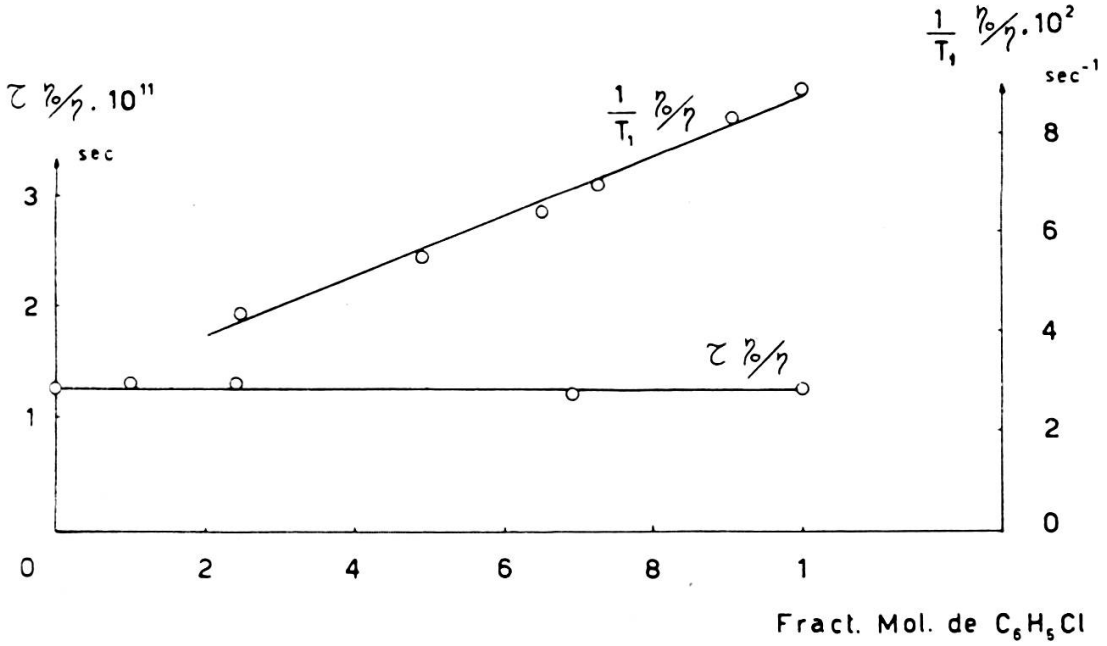



Fig. 10.

Allure de $\frac{1}{T_1}\frac{\eta_0}{\eta}$ et de $\tau\frac{\eta_0}{\eta}$ en solutions de $C_6H_5Cl$ en $CCl_4$.

## Relaxation nucléaire et association moléculaire.

L'influence que la formation d'associations moléculaires peut exercer sur la relaxation nucléaire peut être observée dans des mélanges de liquides. Dans la figure 10 est portée l'allure de $\frac{1}{T_1}\frac{\eta_0}{\eta}$ en fonction de la concentration pour des solutions de $C_6H_5Cl$ dans $CCl_4$; $\eta_0$ est la viscosité du $CCl_4$. Le facteur de correction a été introduit pour éliminer l'effet de la variation de la viscosité avec la concentration. Comme on le voit dans la figure, $\frac{1}{T_1}\frac{\eta_0}{\eta}$ augmente linéairement avec la concentration de $C_6H_5Cl$. Cette allure peut être expliquée facilement si on observe que $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{rot}\frac{\eta_0}{\eta}$ ne doit pas changer avec la concentration et que, au contraire, $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{tr}\frac{\eta_0}{\eta}$ doit décroître linéairement

avec la concentration du $C_6H_5Cl$: en effet, l'influence du solvant sur la relaxation est très petite à cause des petites valeurs des moments magnétiques nucléaires du $Cl^{35}$ et du $Cl^{37}$. Ces résultats nous permettent de conclure que dans les solutions de $C_6H_5Cl$ dans $CCl_4$ il n'y a pas d'associations moléculaires. Dans la figure 10 sont reportés aussi les résultats sur le temps de Debye obtenus par E. Fischer [11] avec des mesures sur la dispersion et l'absorption aux radiofréquences pour des solutions de $C_6H_5Cl$

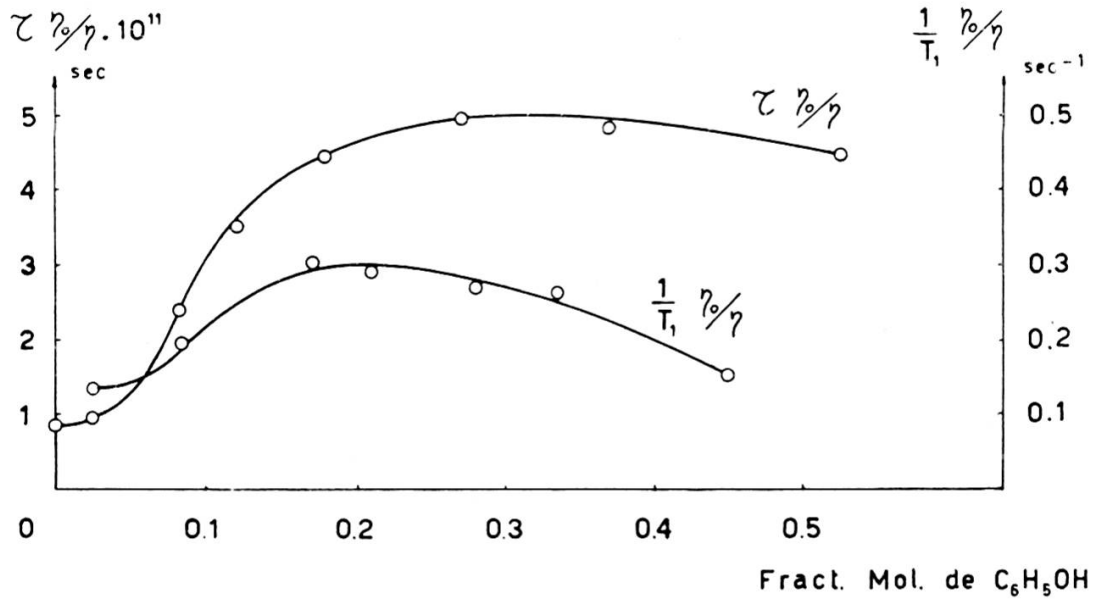



Fig. 11.

Allure de $\frac{1}{T_1}\frac{\eta_0}{\eta}$ et de $\tau\frac{\eta_0}{\eta}$ en solutions de $C_6H_5OH$ en $CCl_4$.

dans $CCl_4$. Les résultats de Fischer montrent que dans ces solutions $\tau\frac{\eta_0}{\eta}$ ne dépend pas de la concentration; cela est en accord avec les résultats que nous avons obtenus avec des mesures de temps de relaxation nucléaire.

Au contraire, les solutions de $C_6H_5OH$ dans $CCl_4$ se comportent différemment comme on peut voir dans la figure 11. Pour des dilutions assez grandes, $\frac{1}{T_1}\frac{\eta_0}{\eta}$ augmente assez rapidement avec la concentration jusqu'à un maximum pour des concentrations moléculaires de l'ordre de 0,2; par la suite, $\frac{1}{T_1}\frac{\eta_0}{\eta}$ décroît lentement. Comme on peut le voir dans la figure 11, nos résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par E. Fischer pour le temps de Debye dans les mêmes solutions et ils nous permettent de conclure que dans les solutions de $C_6H_5OH$ dans $CCl_4$ il y a la formation

d'associations moléculaires. L'allure de $\frac{1}{T_1}\frac{\eta_0}{\eta}$ peut être expliquée si on admet que les dimensions des associations augmentent avec la concentration et que, aux grandes concentrations, les associations perdent leur rigidité en permettant une certaine liberté de mouvement à chaque molécule.

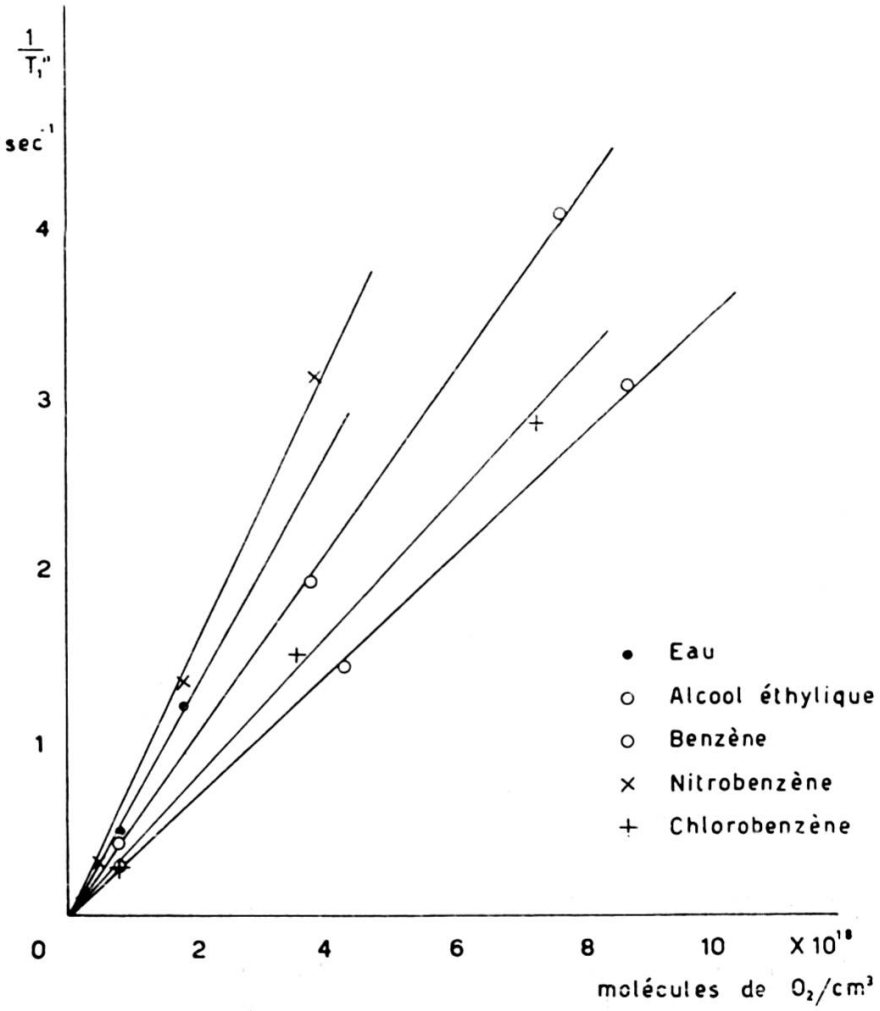



Fig. 12.

$1/T_1''$ en fonction du nombre des molécules de $O_2$ dissoutes par centimètre cube pour divers liquides.

## Influence de gaz paramagnétiques en solution.

La méthode du balayage à très basse fréquence permet aussi d'étudier sans difficulté l'influence de très petites quantités d'impuretés paramagnétiques sur le temps de relaxation des liquides. Nous avons examiné en

particulier l'influence des gaz paramagnétiques $O_2$ et NO dissous dans quelques liquides.

La contribution d'une impureté paramagnétique à la relaxation d'un liquide est donnée par

$$\frac{1}{T_1''} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'} \tag{8}$$

où $T_1$ est le temps de relaxation du liquide contenant l'impureté et $T_1'$ le temps de relaxation du liquide pur. Dans les figures 12, 13 on trouve les

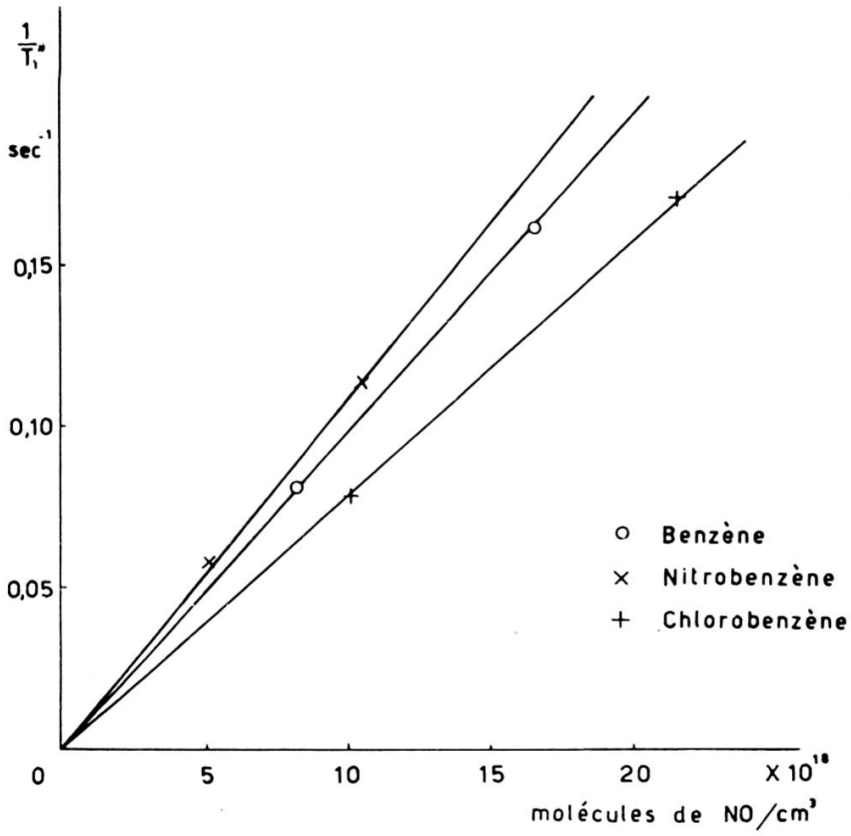



Fig. 13.

$1/T_1''$ en fonction du nombre des molécules de NO dissoutes par centimètre cube pour divers liquides.

valeurs de $1/T_1''$ pour $O_2$ et NO en fonction de la concentration du gaz dissous.

L'équation qui donne la valeur de la contribution des mouvements de translation à la relaxation peut être adaptée pour le cas où cette contribution est due au mouvement d'ions paramagnétiques en solution. Avec des hypothèses particulières sur la mobilité de l'ion et sur la distance minimum

d'approche entre l'ion et la molécule du solvant, Bloembergen, Purcell et Pound trouvent

$$\frac{I}{T_I''} = \frac{12}{5} \pi^2 \gamma^2 N \mu_{eff}^2 \frac{\eta}{KT} \tag{9}$$

où N est le nombre d'ions dissous dans l'unité de volume et $\mu_{eff.}$ le moment magnétique de l'ion, efficace pour la relaxation. La relation (9) peut être modifiée si on introduit explicitement le rayon des molécules du liquide

TABLEAU II.

*Moment magnétiquz efficace* ($\mu_{eff.}$) *en magnétons de Bohr.*

| Solvant | $O_2$ | NO |
|---|---|---|
| Eau . . . . . | (2,82) | |
| Alcool éthylique . . . . | 2,7 | |
| Benzène . . . . . | 2,4 | 0,50 |
| Chlorobenzène . . . . . | 2,6 | 0,38 |
| Nitrobenzène . . . . . | 2,5 | 0,29 |

et le rayon des ions ou des molécules paramagnétiques. On peut tenir compte aussi de la correction de micro-viscosité. Si on ne veut pas aborder des questions de ce genre, on peut adapter le coefficient numérique de la relation (9), de sorte que les valeurs expérimentales de $1/T_1''$ de l'oxygène dissous dans l'eau donnent pour $\mu_{eff.}$ la valeur de 2,82 magnétons de Bohr qui est la valeur qu'on trouve avec des mesures de susceptibilité dans le gaz. On trouve ainsi, pour les autres cas que nous avons examinés, les valeurs suivantes de $\mu_{eff.}$.

La valeur de $\mu_{eff.}$ pour $O_2$ est donc presque indépendante du solvant. Au contraire, la valeur de $\mu_{eff.}$ pour NO est remarquablement plus petite que dans le gaz (1,83 magnétons de Bohr); elle dépend sensiblement du solvant. Les cas examinés montrent que $\mu_{eff.}$ pur NO décroît lorsque la polarité du solvant augmente. Une explication du comportement différent de $O_2$ et de NO peut être la suivante.

L'état normal de $O_2$ est un état $^3\Sigma$ et, par conséquent, son moment est dû seulement aux spins des deux électrons non couplés. Les champs électriques locaux non uniformes qui sont présent dans le liquide n'ont par conséquent aucun effet sur le moment magnétique de la molécule.

L'état normal de NO est, au contraire, un état $^2\Pi$. Son moment magnétique est donc dû au spin et au moment orbital de l'électron non couplé. Dans ce cas, suivant Van Vleck, des champs électriques locaux non uniformes peuvent provoquer un « blocage » des moments orbitaux et aussi un « blocage » des spins au moyen du couplage spin-orbite. La dépendance de $\mu_{\text{eff.}}$ de la polarité du solvant dans le cas de NO confirme que la diminution de $\mu_{\text{eff.}}$ est due aux champs électriques locaux.

Le comportement différent de NO dans des liquides de polarité différente peut donner quelques indications sur le « blocage » dans les liquides. Le fait que, même dans le benzène, le moment efficace de NO est remarquablement plus petit que dans le gaz semble indiquer que des interactions de ce type peuvent arriver aussi dans les liquides non polaires.

## Conclusion.

Des mesures assez précises de $T_1$ comme celles obtenues par la méthode que nous avons employée, peuvent donner des indications sur la structure des liquides, et en particulier sur les phénomènes d'association moléculaire et de polymérisation.

L'observation des signaux dus à des passages rapides adiabatiques avec des fréquences de balayage très basses peut être convenable dans certains cas pour les raisons suivantes:

1) Pour obtenir des signaux de grande intensité, il n'est pas nécessaire d'ajouter un catalyseur paramagnétique;
2) L'amplitude des signaux est indépendante de l'intensité du champ oscillant, pourvu que la condition 1) soit satisfaite. Avec des fréquences de balayage assez basses et des champs oscillants pas très intenses, on peut donc obtenir des signaux d'amplitude correspondante à une valeur de la magnétisation nucléaire proche de la valeur d'équilibre $M_0$;
3) La bande passante du récepteur peut être beaucoup plus étroite que celle nécessaire pour observer les signaux avec des fréquences de balayage de l'ordre de 50 Hz. Par conséquent, le bruit peut être considérablement réduit.

Ces considérations font prévoir d'autres applications possibles de la méthode du balayage à très basse fréquence. Si on conserve constante la fréquence du champ oscillant, on peut, par exemple, comparer facilement

les magnétisations d'équilibre pour des noyaux différents contenus dans le même échantillon. Cette comparaison peut permettre de déterminer facilement un spin inconnu, ou bien d'évaluer le rapport d'abondance de deux noyaux (en particulier de deux isotopes) dont les spins et les rapports gyromagnétiques sont connus. Des déterminations précises de $T_1$ pourraient aussi permettre, dans certains cas, de confronter les moments de quadrupole de noyaux isotopes.

1. Bloch, F., *Phys. Rev.*, *70*, 460 (1946).
2. Bloch, F., W. W. Hansen et M. Packard, *Phys. Rev.*, *70*, 474 (1946).
3. Bloembergen, N., E. M. Purcell et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, *73*, 679 (1948).
4. Bloembergen, N., *Nuclear Magnetic Relaxation*, The Hague, 1948.
5. Chiarotti, G. et L. Giulotto, *Phys. Rev.*, *93*, 1241 (1954).
6. Giulotto, L., G. Chiarotti et G. Cristiani, *Journ. Chem. Phys.*, *22*, 1143 (1954).
7. Chiarotti, G., G. Cristiani, L. Giulotto et G. Lanzi, *Nuovo Cimento*, *12*, 519 (1954).
8. —— G. Cristiani et L. Giulotto, *Nuovo Cimento*, *1*, 863 (1955).
9. Giulotto, L., G. Lanzi et L. Tosca, *Journ. Chem. Phys.*, mars 1956.
10. Gierer, A. et K. Wirtz, *Z. Natuforschg.*, *8*a, 532 (1953).
11. Fischer, E., *Z. Naturforschg.*, *8*a, 168 (1953).
12. Van Vleck, J. A., *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1932, p. 287.