

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 9 (1956)
Heft: 5: Colloque Ampère

Artikel: Quelques travaux sur la résonance paramagnétique nucléaire : effectués dans l'institut de physique de Leipzig
Autor: Lösche, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739041>

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>

Quelques travaux sur la résonance paramagnétique nucléaire effectués dans l'Institut de physique de Leipzig

par A. LÖSCHE

Physikalisches Institut Leipzig.

Dans les exposés précédents les auteurs ont rapporté déjà beaucoup de détails relatifs à la méthode de résonance paramagnétique nucléaire; en outre, ce colloque touche à sa fin. C'est pourquoi je vous donnerai un exposé très bref se rapportant seulement à quelques travaux effectués dans notre Institut de physique de Leipzig.

Nous nous occupons de cette méthode depuis 1950 avec un groupe assez nombreux de collaborateurs. Notre but était d'utiliser l'induction nucléaire pour mieux comprendre les structures des cristaux et des liquides. Pendant les premières années, la technique expérimentale nous a particulièrement occupé. Nous avons étudié les méthodes différentes de détection la résonance nucléaire (les divers schémas en pont, détecteurs autodyne, détection d'échos de spin, etc.). Il est résulté de cette époque différents travaux sur la théorie de ces détecteurs et sur les influences des imperfections des appareils. Comme il y a quelques caractères essentiels qui diffèrent fortement de ceux des radiorécepteurs habituels, je pense qu'il est utile de résumer les résultats principaux.

1. Il ne faut pas considérer le système des spins nucléaires comme indépendant des éléments électriques, mais tenir compte du couplage entre les deux systèmes.

Nous avons observé, en utilisant la méthode autodyne que les raies d'absorption deviennent parfois plus étroites que ne le laisseraient prévoir les inhomogénéités du champ magnétique. Cet effet est explicable, si l'on regarde les spins nucléaires et le circuit LC comme deux systèmes couplés. Il est connu que dans ces cas la forme des courbes de résonance est modifiée très fortement avec un couplage (fig. 1) croissant. Le cas *c*) est déterminé par l'équation $k = 1/Q$ (k = facteur de couplage, Q = qualité du circuit LC). En interprétant ces formes de courbes sur les détecteurs auto-

dyne, ce que j'ai fait avec M. Brunner [1], on arrive à une équation de la forme

$$F \cdot \chi_I \cdot T_2^2 = 1 \quad (1)$$

(χ_I = susceptibilité magnétique nucléaire, le facteur F dépend de H_1 et de la forme de la bobine). Cette équation montre qu'il est impossible de

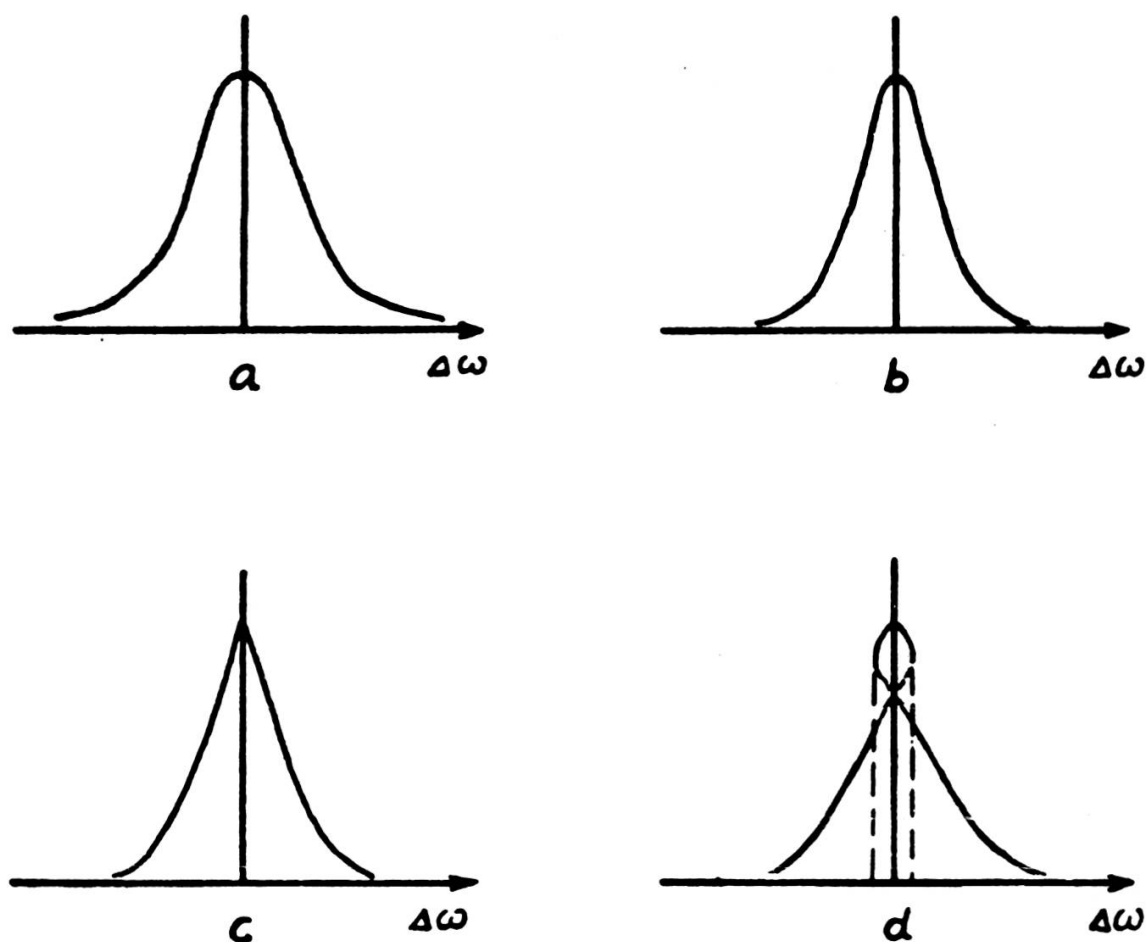


Fig. 1.

mesurer des temps de relaxation T_2 quelconques avec des appareils autodynes. Si T_2 dépasse un temps défini, on tombe sur le cas d) (fig. 1), c'est-à-dire que les oscillations autodynes s'arrêtent. Cet effet est observable dans des champs magnétiques suffisamment homogènes. Dans d'autres cas, cet effet peut être très utile pour augmenter la précision de mesure des champs magnétiques avec la méthode d'induction nucléaire. Ce modèle a été vérifié par les calculs du D^r Pfeifer [2]; ils montrent que le couplage ne joue pas de rôle dans les divers ponts.

2. L'influence des inhomogénéités du champ magnétique sur la forme du signal obtenu en passage lent n'est pas explicable dans tous les cas par un temps de relaxation T_3 simple.

D'après les calculs et les expériences du Dr Dolega [3], on ne peut écrire

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_3 \quad (2)$$

que dans le cas de probes sphériques. En général, il y a des relations variées entre T_2 et T_3 . Par exemple, avec des échantillons cylindriques et dans un champ magnétique de symétrie cylindrique, on a

$$(1/T_2^*)^2 = (1/T_2)^2 + (1/T_3)^2. \quad (3)$$

Dans d'autres cas, des lignes d'absorption nucléaire peuvent être très asymétriques et ne sont plus exprimables par un temps de relaxation T_3 simple. Il est important de savoir les limites de validité de la relation (2) parce qu'il est possible de chercher d'autres causes expliquant les formes trouvées expérimentalement.

Les influences des inhomogénéités de H_1 sur la forme des lignes ont été étudiées par le Dr Pfeifer [4]; cependant ces effets sont beaucoup plus petits et négligeables en beaucoup de cas.

3. L'amplitude de l'écho primaire dans la méthode de Hahn fut calculée par des auteurs différents pour le cas de la résonance, c'est-à-dire la fréquence de H_1 , ω égale à $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$. Nous nous sommes intéressés au cas: $\Delta\omega = \omega - \omega_0 \neq 0$. En premier lieu, nous nous attendons à une diminution du signal avec $\Delta\omega$ croissant. Mais comme les calculs du Dr Pfeifer [5] le montrent, c'est seulement exact si la condition de maximum $\gamma H_1 \cdot t_w = 2\pi/3$ est remplie. Mais cette condition peut être aussi de la forme $\gamma H_1 \cdot t_w = 2\pi/3 + n \cdot 2\pi$; ensuite, l'amplitude de l'écho ne diminue pas de façon monotone avec $\Delta\omega$ croissant, mais il y a encore un second maximum pour un $\Delta\omega$ distinct qui dépend de n (fig. 2). Ce résultat surprenant est en accord avec nos expériences; il montre qu'il faut examiner non seulement la fréquence mais encore l'amplitude et la durée des impulsions de radiofréquence.

De plus, pour compléter la liste de nos travaux, je mentionnerai les investigations suivantes: apparition d'autres signaux par la méthode des échos [6]; mesure des champs magnétiques inhomogènes par une bobine double [7]; étude d'amplificateurs du type « Lock-in » [8]. Les expériences sur la mesure du champ magnétique de la terre par une méthode différentielle [9], sur les influences de modulations aux basses fréquences [10] et la

stabilisation des champs magnétiques à l'aide de la résonance paramagnétique du proton finissent cette énumération des travaux préparatoires.

En raison de ces expériences, nous avons construit plusieurs spectromètres à induction nucléaire qui ont été équipés en partie d'électro-aimants, en partie d'aimants permanents. C'est avec eux qu'on fait en ce moment des expériences dans trois directions principales.

MM. Lippmann et Weber explorent différents modèles de cristaux liquides — ils ont pu confirmer les différentes espèces de « splitting » de

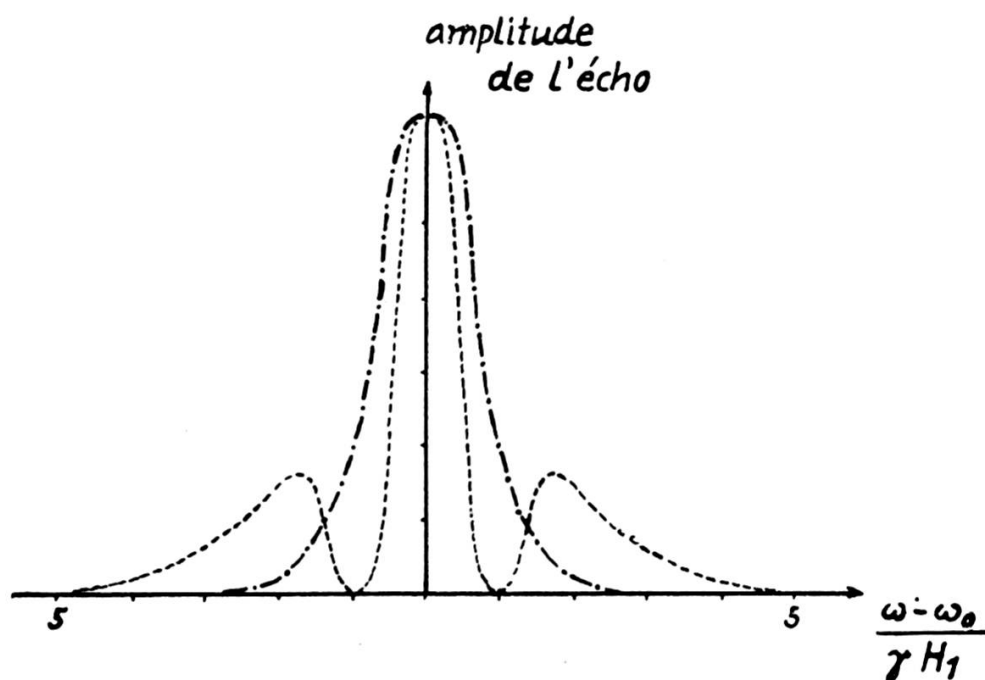


Fig. 2.

$$\text{---} \quad \gamma H_1 t_w = \frac{2\pi}{3}$$

$$\text{---} \quad \gamma H_1 t_w = \frac{2\pi}{3} + 2\pi$$

raies aux signaux de protons de la phase nématique comme elles ont été trouvées pour la première fois par Mosses, Jain, Spence; de plus ils sont parvenus à observer la saturation des protons dans les divers groupements et le mécanisme d'orientation des cristaux cristallins-liquides dans les champs magnétiques; quelques publications sont en préparation.

MM. Pfeifer et Winkler ont développé un spectromètre à échos de spins de telle manière que l'intervalle qui sépare les trois impulsions peut être changé de manière continue; ainsi on peut immédiatement reconnaître T_1 , T_2 et les influences de diffusion dans les diagrammes enregistrés. Avec cet appareil on fait surtout des investigations de liquides, de l'influence de l'adsorption et des électrolyses.

En ce qui me concerne, j'ai fait des investigations sur l'eau de cristallisation du sel de Seignette à l'aide d'un spectromètre. La position des atomes C, K, Na, O dans un monocristal est connue par les investigations de Beevers et Hughes, mais les atomes H ne sont guère détectables par les méthodes d'interférences électroniques. Avec la méthode de résonance paramagnétique nucléaire, il est possible de déterminer la distance et la direction des lignes proton-proton.

Pour mettre en évidence cette possibilité, nous considérons un probe contenant seulement des systèmes à deux protons, c'est-à-dire dans lesquels la distance entre deux protons est plus petite que celle de tous les autres.

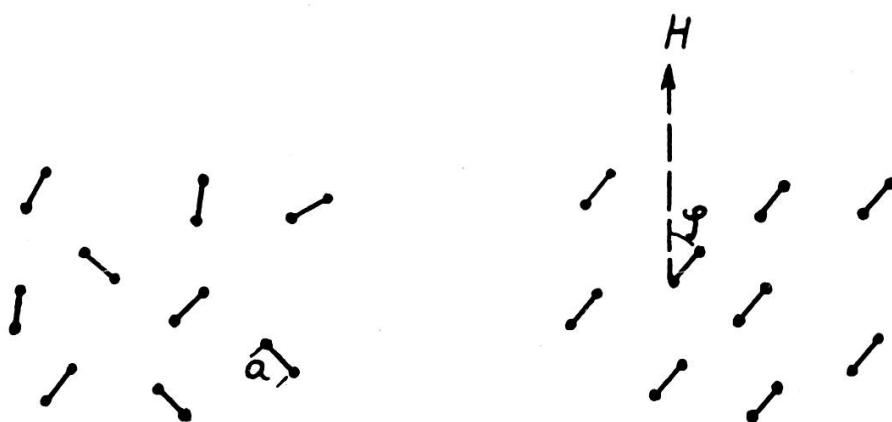


Fig. 3.

La forme du signal est alors déterminée principalement par l'interaction entre deux spins voisins.

Dans le cas d'une poudre, où les vecteurs spin-spin sont distribués symétriquement sur toutes les directions (fig. 3a), on peut calculer le second moment de la ligne d'absorption

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{9}{20} \gamma^2 h^2 \cdot \frac{1}{a^6} . \quad (4)$$

Il est donc possible de déterminer la distance proton-proton a en mesurant la largeur de la courbe d'absorption.

Lorsque toutes les directions (fig. 3b) proton-proton dans le probe sont parallèles (cas simple d'un monocristal), la ligne d'absorption se résout en un doublet et la distance des raies au centre est

$$\Delta H = \pm \alpha (3 \cos^2 \varphi - 1) . \quad (5)$$

α est déterminé par le moment magnétique nucléaire μ et la distance proton-proton a par $\alpha = \frac{3}{2} \mu \cdot a^{-3}$. φ est l'angle entre la direction du champ magnétique H_0 et la direction H-H. Remplaçant φ par δ et Φ défini par la figure 4, on obtient au lieu de (5)

$$\Delta H = \pm \alpha (3 \cos^2 \delta \cos^2 (\Phi - \Phi_0) - 1) . \quad (6)$$

Il est donc possible de fixer aussi la direction H-H dans un monocristal. Ceci a été fait par Pake dans le cas du plâtre. Mais le cas du sel de Seignette est

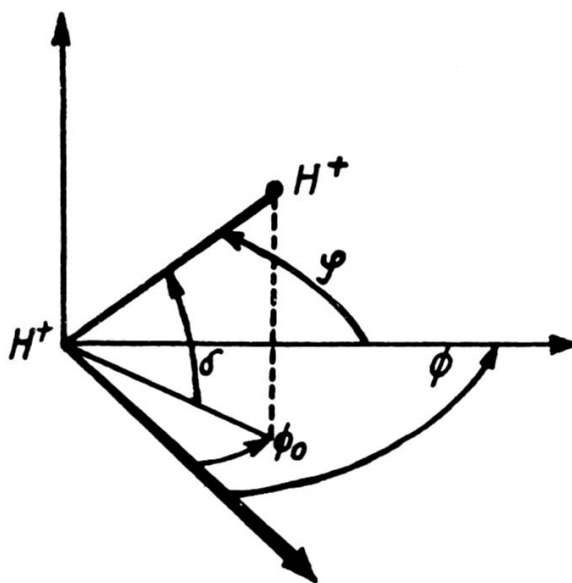


Fig. 4.

plus difficile parce qu'on a dans une cellule élémentaire du cristal seize molécules d'eau différentes.

Nous avons interprété nos résultats de la manière suivante. D'abord, il faut constater que tous les protons dans le sel de Seignette peuvent être considérés comme composant des systèmes de deux protons. L'erreur faite en négligeant les autres interactions est plus petite que 10%. Nous avons ensuite déterminé $\overline{\Delta H^2}$ de la poudre. Dans le domaine du Curie, le résultat est $18,26 \text{ G}^2$ qui correspond à une distance proton-proton dans les molécules d'eau de $1,58 \text{ \AA}$ en accord avec les autres résultats. En élevant la température au-dessus du point de Curie, on trouve seulement $15,06 \text{ G}^2$. Cette diminution n'est pas causée par une elongation des distances proton-proton; un tel effet pourrait être observé macroscopiquement; il semble plutôt que des protons commencent à osciller quand la température dépasse le point de Curie.

Nous avons ensuite examiné des monocristaux qui pouvaient tourner autour d'un axe perpendiculaire à la direction du champ magnétique. Quand cet axe est parallèle à l'axe A, B ou C du cristal, nous l'appellerons

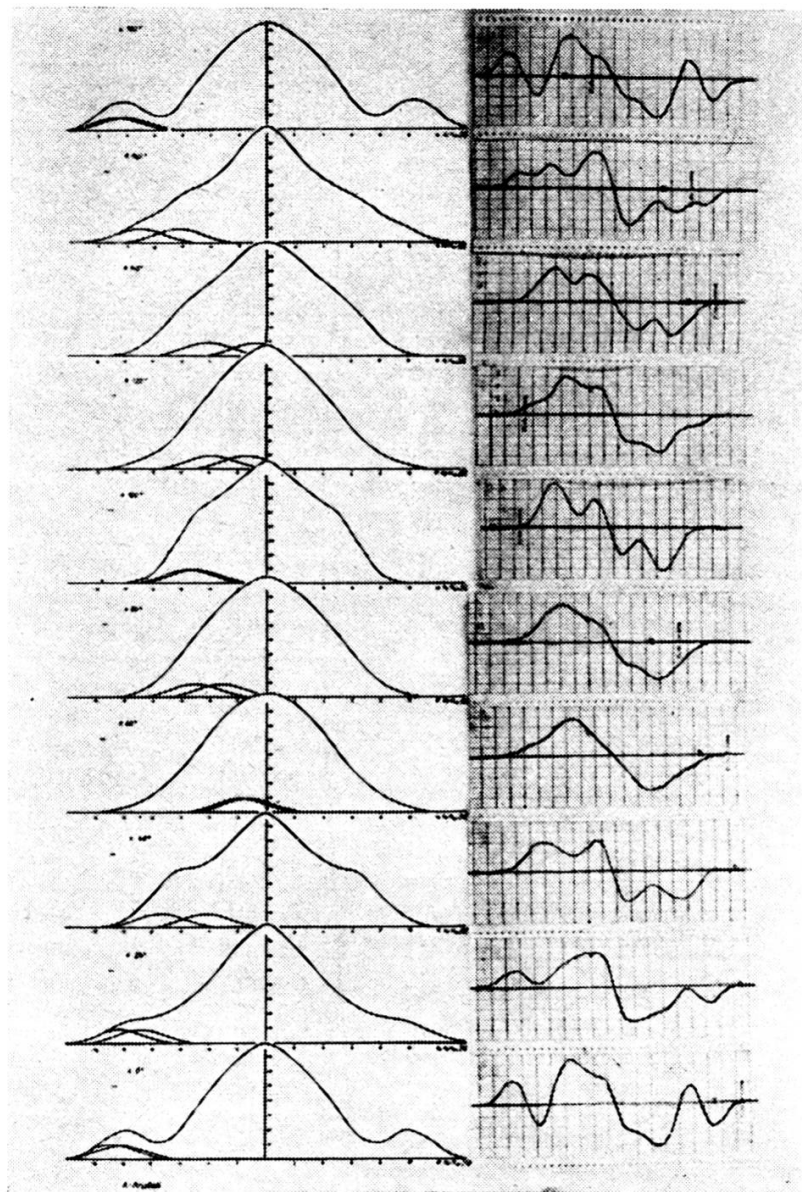


Fig. 5.

cristal A, B ou C. Les courbes que nous obtenons sont les suivantes (fig. 5, 6, 7): à droite sont les lignes enregistrées par le détecteur du type « lock-in », à gauche les courbes d'absorption. Nous voyons qu'il y a des doublets seulement en deux cas.

Ce résultat nous a tout d'abord découragé. Mais bientôt nous avons mis

au point une méthode de réduction qui permettait de détecter aussi les autres doublets qui étaient contenues dans la large ligne centrale. Quand nous avons un doublet dans un cas seulement, nous connaissons aussi

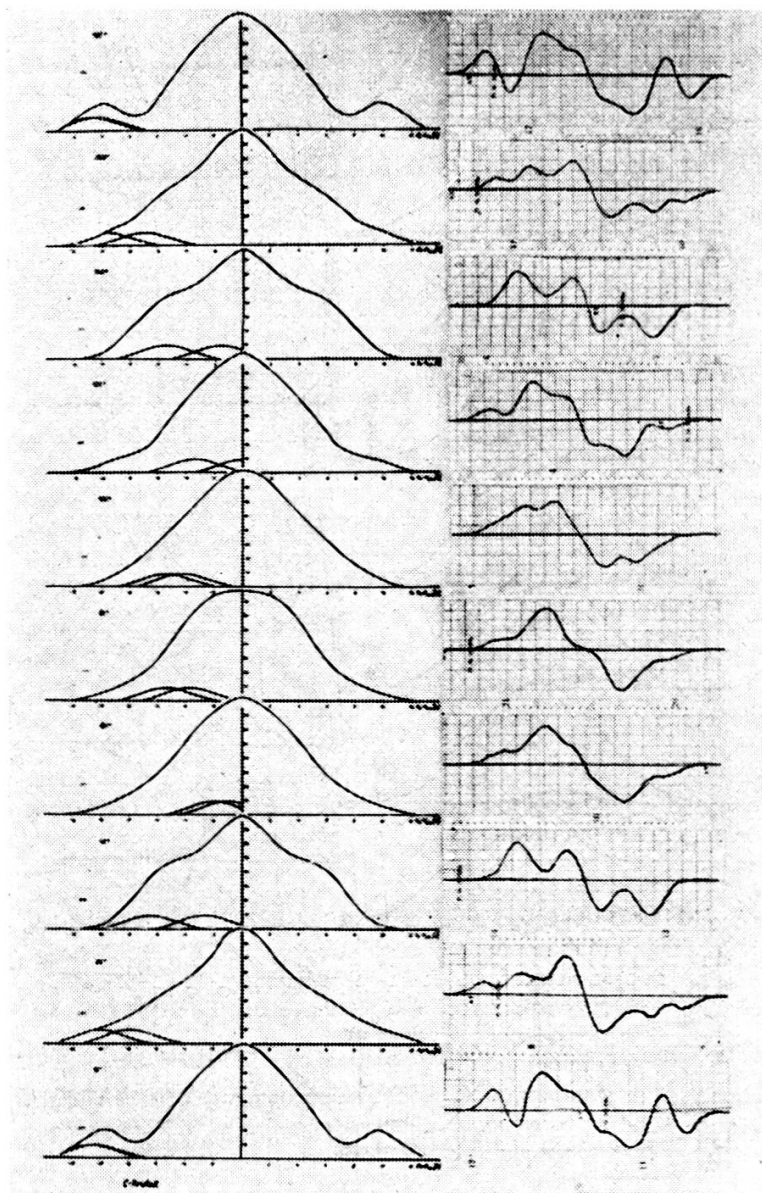


Fig. 6.

d'après l'expression (6) la situation des deux raies pour toutes les autres orientations du cristal. En regardant les relations de symétrie connues du sel de Seignette, nous avons soustrait le doublet principal de toutes les courbes et obtenu des courbes nouvelles qui montraient d'autres doublets. Ce processus fut fait deux fois et nous connaissions ensuite les directions

de tous les systèmes proton-proton des seize molécules d'eau. Voici le résultat:

| | | |
|--------|-------------------------|---------------------------|
| Nr. 7 | $\Phi_A = \pm 6^\circ$ | $\delta_A = \pm 7^\circ$ |
| Nr. 8 | $\Phi_A = \pm 65^\circ$ | $\delta_A = \pm 23^\circ$ |
| Nr. 9 | $\Phi_A = \pm 35^\circ$ | $\delta_A = \pm 33^\circ$ |
| Nr. 10 | $\Phi_A = \pm 30^\circ$ | $\delta_A = \pm 62^\circ$ |

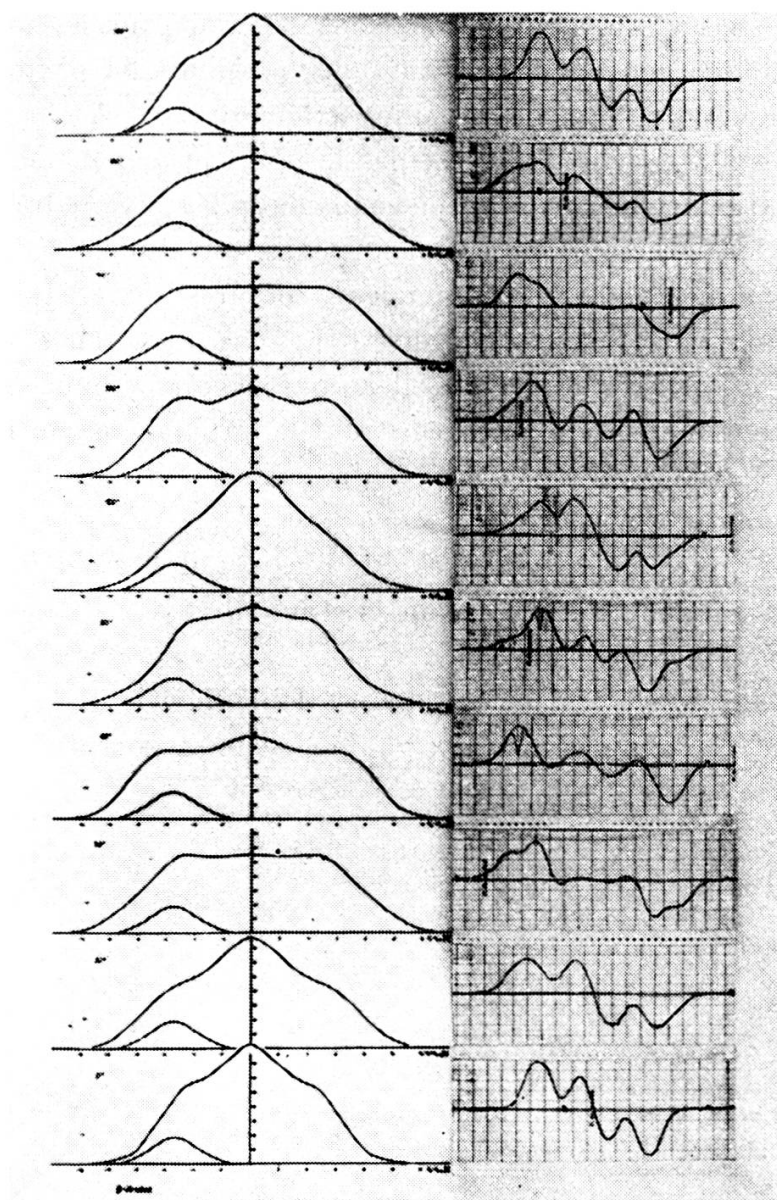


Fig. 7.

Les numéros se rapportent à la désignation de Beevers et Hughes.

Il est évident que l'exactitude des résultats obtenus à partir des doublets secondaires, est un peu plus petite que celle obtenue à partir du doublet

primaire; mais elle est encore suffisante pour déterminer des tailles nouvelles du monocristal, dans lesquelles les doublets des molécules 8, 9 et 10 apparaissent d'abord. Ces mesures sont faites en ce moment. La molécule la plus intéressante est donnée par le numéro 10, car il semble qu'elle est responsable du comportement ferro-électrique du sel de Seignette. Nous avons observé déjà l'effet d'un potentiel électrique, produisant la polarisation spontanée; le second moment varie. Nous espérons que les mesures nouvelles nous donneront les deux situations possibles de ce proton qui a jusqu'à maintenant intéressé tant d'investigateurs.

Mais ce résultat particulier n'est pas le point principal pour lequel j'ai rapporté ces travaux de façon un peu plus détaillée; avant tout je voulais montrer que la méthode d'induction nucléaire est applicable aussi en des cas très compliqués pour déterminer les structures des cristaux. D'autres applications de cette méthode concernent des recherches de produits synthétiques et des résines artificielles: par exemple, nous observons le processus de polymérisation en enregistrant la forme de la courbe d'absorption, et par cela nous avons un moyen très exact d'étudier la composition exacte de la matière artificielle.

En relation avec ces expériences, M. Bies a fait des calculs du second et quatrième moment de classes de cristaux divers en complément des calculs bien connus de Van Vleck.

Il ne m'a été possible, dans ce rapport, de ne mentionner que les points principaux, et je vous prie de bien vouloir en tenir compte.

1. LÖSCHE, BRUNNER, *Z. Physik*, 139, 569, 1954.
 2. PFEIFER, *Exp. Technik der Physik*, 2, 127, 1954; 3, 83, 1955; *Ann. Physik*, 15, 311, 1955.
 3. DOLEGA, *Exp. Technik der Physik*, 2, 22, 1954; *Ann. Physik*, 16, 153, 1955; thèse, Leipzig, 1955.
 4. PFEIFER, *Z. angew. Physik*, 7, 389, 1955.
 5. PFEIFER, *Ann. Physik*, 17, 23, 1955.
 6. — DOLEGA, WINKLER, *Ann. Phys.*, 15, 246, 1955.
 7. DOLEGA, PFEIFER, LÖSCHE, *Z. angew. Physik*, 7, 12, 1955.
 8. LIPPMANN, *Exp. Technik der Physik*, 1, 1, 1953.
 9. PFEIFER, *Nachrichtentechnik*, 3, 371, 1953.
 10. VOJTA, *Diplomarbeit*, 1953.
-