Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 13 (1960)

Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Phénomènes de diffusion en double résonance magnétique dans le cas où la raie de résonance électronique est inhomogène

Autor: Motchane, Jean-Loup / Uebersfeld, Jean

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738650

Phénomènes de diffusion en double résonance magnétique dans le cas où la raie de résonance électronique est inhomogène

par Jean-Loup MOTCHANE et Jean UEBERSFELD

Ecole Supérieure de Physique et Chimie de Paris
et Faculté des Sciences de Besançon

On considère un solide paramagnétique poreux, entouré par un fluide contenant les noyaux que l'on veut polariser par « double effet » [1].

On utilise un modèle moléculaire qui a été exposé dans une communication antérieure [2].

On suppose que les pores du solide sont constitués par des sphères creuses de volume V et de rayon R qui contiennent le fluide, et que les centres paramagnétiques sont situés à la surface de ces sphères. On fait de plus l'hypothèse qu'il existe au voisinage de cette surface une couche de fluide adsorbé.

Soit ν'_e et ν'_N les fréquences de résonance électronique et nucléaire correspondant au champ magnétique constant appliqué H_0, on peut classer les centres paramagnétiques en deux groupes. Le premier contiendra les centres paramagnétiques dont les fréquences de résonance ν'_e sont telles que $\nu'_e + \nu_N$, $\nu'_e - \nu_N$ ou ν_e' soit égal à la fréquence ν de la transition induite par le champ magnétique tournant appliqué, d'intensité H_1. Le deuxième groupe renferme les autres centres paramagnétiques.

On appellera V_p le volume occupé par les noyaux de la couche du fluide adsorbé qui sont liés par une interaction dipolaire statique aux centres paramagnétiques du 1er groupe et V_s le volume occupé par les noyaux de cette couche qui ne sont pas compris dans V_p, et l'on distinguera 3 régions dans le fluide:

— Les régions 1 et 2 qui comprendront respectivement les noyaux occupant les volumes V_p et V_s.

— La région 3 dans laquelle les noyaux par suite de leur mouvement rapide ne sont soumis à aucune interaction statique par les centres paramagnétiques.

— Les molécules du fluide passent constamment de la région 3 aux régions 1 et 2 et réciproquement.

— On désignera respectivement par τ_p et τ_s (temps d'accrochage) les temps pendant lesquels une molécule venant de la région 3 reste dans l'une des régions 1 et 2.

— L'équation d'évolution de la polarisation nucléaire I'_z en fonction du temps, en présence de diffusion moléculaire (Equation de Torrey et de Bloch [3]) s'écrit dans la région 3.

$$\frac{dI'_z}{dt} = D\,\Delta I'_z - \frac{I'_z - I_0}{T'_1} \tag{1}$$

où $\frac{1}{T'_1}$ est la contribution des régions 2 et 3 au taux de relaxation total dans la région 3 et D la constante de diffusion.

Si la diffusion est assez rapide, la polarisation nucléaire I'_z est une constante, en régime permanent. I'_z est alors relié à $\bar{I}_z$ polarisation nucléaire moyenne dans la région 1 par la condition:

$$\frac{I'_z - I_0}{T'_1} + \frac{V_p}{V}\,\frac{I'_z - \bar{I}_z}{\tau_p} = 0 \tag{2}$$

I_0 est la polarisation des noyaux soumis au champ magnétique constant H_0, à l'équilibre thermodynamique.

$\bar{I}_z$, à cause du caractère inhomogène de la raie de résonance électronique, est donné par l'expression

$$\bar{I}_z = \int_0^{\infty} I_z(\nu'_e)\, G(\nu'_e)\, d\nu'_e \tag{3}$$

où $I_z(\nu'_e)$ représente la polarisation des noyaux en interaction statique avec les spins électroniques dont la fréquence de résonance est ν'_e.
$G(\nu'e)$ est la fonction de répartition des fréquences ν'_e.

$I_z(\nu'_e)$ est donné par l'expression suivante [4]

$$I_z(\nu'_e) = f'_1(\nu'_e)\, S_0 + (2\alpha_0 + 2\gamma)\, f'_2(\nu'_e)\, I_0 + \frac{f'_2(\nu'_e)}{w\,\tau_p}\, I'_z\,. \tag{4}$$

— $f'_1(\nu'_e)$ et $f'_2(\nu'_e)$ sont des fonctions connues de la fréquence de résonance ν'_e.

— S_0 et I_0 sont respectivement les polarisations électroniques et nucléaires à l'équilibre thermodynamique.

— $w = \frac{1}{2t_1}$ et $w\gamma$ sont les probabilités de transitions purement électroniques et nucléaires.

— $w\alpha_0$ est la probabilité de transition aux fréquences $\nu'_e \pm \nu_N$.

On déduit des relations (2), (3) et (4), la valeur du coefficient ρ' de la polarisation nucléaire dans le fluide.

$$\rho' = \frac{I'_z}{I_0} = 1 + \frac{1}{d}\left[\overline{f'_1}\,\frac{S_0}{I_0} + \overline{f'_2}\,(2\gamma + 2\alpha_0 + \frac{1}{w\tau_p}) - 1\right] \qquad (5)$$

avec $$d = 1 + \frac{\tau_p}{T'_1}\,\frac{V}{V_p} - \frac{\overline{f'_2}}{w\tau_p}$$

et $$\overline{f'_i} = \int_0^{\infty} \overline{f'i}\,(\nu'_e)\,G\,(\nu'_e)\,d\nu'_e \qquad i = 1{,}2.$$

Si l'on admet que la fonction de répartition a une forme de Lorentz et si l'on pose:

$$G\,(\nu'_e) = \frac{2T_2}{1 + 4\,\pi^2\,T_2{}^2\,(\nu'_e - \nu_0)^2}$$

on obtient l'expression suivante pour le coefficient d'amplification ρ' dans le cas où $\nu = \nu_0 \pm \nu_N$

$$\rho' = 1 \mp A'\,\frac{T_2}{t_2}\,\frac{\nu_0}{\nu_N}\,a's\,(1 + a's)^{-\frac{1}{2}}\,\varnothing'(s)^{-1} \qquad (6)$$

avec

$$\varnothing'(s) = 1 + \frac{1 + 3B}{1 + B}\left(\frac{T_2}{t_2}\right)(1 + a's)^{1/2} + \frac{3B}{1 + B}\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2(1 + a's) + \frac{B}{1 + B}\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^3 (1 + a's)^{3/2}$$

$$s = \gamma_e{}^2\,t_1\,t_2\,H_1{}^2 \qquad a' = \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_0}{\alpha_0 + \gamma + \frac{t_1}{\tau_p}}\right)$$

$$A = \frac{1}{1 + B}\,\frac{V_p}{V}\,\frac{T_1}{\tau_p} \qquad B = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi T_2\nu_N}\right)^2$$

s est le paramètre de saturation électronique, γ_e le rapport gyromagnétique de l'électron, t_1 et t_2 les temps de relaxation électronique spin-réseau et spin-spin, et T_1 le temps de relaxation nucléaire spin-réseau dans le volume V.

La formule [6] montre que le caractère inhomogène de la raie électronique et l'existence d'un temps d'accrochage peuvent diminuer considérablement la valeur du coefficient d'amplification de la polarisation nucléaire.

1. ERB, E., J. L. MOTCHANE, J. UEBERSFELD, *C. R. Acad. Sc.*, *246*, 2121 (1958).
2. TORREY, H. C., J. KORRINGA, D. O. SEEVERS et J. UEBERSFELD, *Phys. Rev. Letters*, *3*, 418 (1953).
3. TORREY, H. C., *Phys. Rev.*, *104*, 563 (1956).
4. MOTCHANE, J. L. et J. UEBERSFELD, *C. R. Acad. Sc.*, Séance du 25 juillet 1960.