

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

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

**Band:** 14 (1961)

**Heft:** 10: Colloque Ampère

**Artikel:** Influence des transitions  $m=\pm 1$  et  $m=\pm 2$  sur le temps de relaxation en résonance quadrupolaire pure

**Autor:** Buyle-Bodin, Maurice / Pissanetzky, Sergio

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739662>

#### 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:** 29.01.2026

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

# Influence des transitions $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$ sur le temps de relaxation en résonance quadrupolaire pure

par Maurice BUYLE-BODIN et Sergio PISSANETZKY<sup>T</sup>

Ecole d'Ingénieurs Electroniciens, Grenoble

## Abstract.

*On the influence of transitions  $\Delta m = \pm 1$  and  $\Delta m = \pm 2$  on relaxation time of quadrupolar resonance.*

The measures on the relaxation time  $T_1$  of Cl<sup>35</sup> in paradichlorbenzen shew a great discordance with the theories of H. Bayer and of Y. Ayant. Peculiarly these authors asses that the contribution of transitions  $\Delta m = \pm 1$  was negligible against the effect of transitions  $\Delta m = \pm 2$ . The experiments, here described, allow the greater part of the effect to transitions  $\Delta m = \pm 1$  but also verify theoretical predictions concerning the one effect of transitions  $\Delta m = \pm 2$ .

Selon une proposition de Y. Ayant [1] nous avons cherché à mettre en évidence l'influence relative des transitions  $\Delta m = \pm 1$  et  $\Delta m = \pm 2$  dans le processus de relaxation spin-milieu d'une résonance quadrupolaire en dédoublant la raie de résonance de Cl<sup>35</sup> du paradichlorobenzène sous l'action d'un champ magnétique statique.

L'oscillateur utilisé est du type autodyne à lampe [2] et on balaie la fréquence (à 50 Hertz) sur une excursion bien supérieure à la largeur de raie. Par l'introduction ou la suppression rapide du balayage de fréquence, on fait en sorte que la fréquence d'une raie se présente ou non dans le champ de fréquence de l'oscillateur. Il suffit enfin d'enregistrer l'évolution de l'amplitude de la raie irradiée, par l'intermédiaire d'un analyseur [3] qui extrait sur l'oscilloscophe d'observation le niveau du signal périodique présenté face à une « porte » de même période et position.

Nous opérons sur un monocristal de paradichlorobenzène à température de l'hydrogène liquide (20° K) afin d'obtenir des temps de relaxation de 5 à 10 secondes. Dans les conditions d'irradiation par passages périodiquement très rapprochés avec un oscillateur à bas niveau, nous pouvons décrire l'évolution de la raie de résonance vers la saturation par un temps de relaxation apparent  $\theta$  qui sera fonction d'une probabilité d'absorption  $P_R$  appa-

rente. Cette probabilité  $P_R$  apparente tient compte du niveau du champ radiofréquence et du temps relatif de passage sur une résonance. On montrerait par des détails de calcul inutiles ici qu'il suffit de raisonner comme si on observait l'évolution de la résonance sous l'effet d'une irradiation permanente en prenant pour probabilité d'absorption le terme  $P_R$  précédent.

Pour pouvoir dédoubler une raie de résonance quadrupolaire de Cl<sup>35</sup> ( $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ) selon des raies correspondant à des transitions entre des états quantiques purs, il faut placer le champ magnétique dans la direction de la liaison chimique C.Cl. Rappelons [4] que dans le paradichlorobenzène on dispose de deux directions C-Cl et nous avons choisi le cristal de telle sorte que l'une des directions (C-Cl) soit nettement plus active que l'autre. Le champ magnétique (20 oersteds) partageant en 2 raies la résonance due à la liaison C-Cl la plus active et en 4 raies la résonance la plus faible, il devenait aisément de n'opérer que sur les raies Zeeman d'une seule direction C-Cl.

Les calculs du temps de relaxation apparent  $\theta$  lors de l'évolution vers la saturation sous irradiation radio fréquence ont été fait selon une méthode classique [5].

### I. RAIE DE RÉSONANCE SANS CHAMP MAGNÉTIQUE

Nous n'avons que deux niveaux  $\pm 1/2$  et  $\pm 3/2$  et la relaxation s'opère selon les probabilités  $P_1$  pour  $\Delta m = \pm 1$  et  $P_2$  pour  $\Delta m = \pm 2$  et on sait que l'atteinte vers l'équilibre à saturation se fait avec le temps caractéristique  $\theta_0$  tel que:

$$1/\theta_0 = 2(P_1 + P_2 + P_R) \quad (0)$$

Ce temps a été ici de 4,43 à 5,15 secondes (dépendant des conditions expérimentales par  $P_R$ ) calculé à partir d'une exponentielle quasi parfaite (valeur moyenne 4,7 secondes). On voit que selon les conditions expérimentales  $P_R$  peut fluctuer de 0,016 au maximum. Par ailleurs, en raison des conditions expérimentales, et la suite le confirmera, on peut estimer  $P_R$  petit devant  $P_1 + P_2$  ce qui donne un temps de relaxation vrai  $T_1$  tel que:

$$P_1 + P_2 = 1/2T_1 \approx 0,1$$

II. RÉSONANCE DÉDOUBLÉE PAR EFFET ZEEMAN:  
UNE SEULE RAIE IRRADIÉE

Supposons les niveaux d'énergie selon le schéma ci-contre et illuminons la seule raie  $1/2 \rightleftarrows 3/2$ . Le processus de relaxation compensant l'absorption radiofréquence a lieu:

- directement selon  $3/2 \rightarrow 1/2$  avec la probabilité  $P_1$ ;
- par l'intermédiaire de  $-1/2 \rightarrow -3/2$  faisant intervenir les probabilités  $P_1$  et  $P_2$ .

On n'a pas à prendre en considération la relaxation entre les états  $1/2$  et  $-1/2$ . En effet, l'écart entre ces niveaux est négligeable (moins de 10 kHz) comparé à l'écart entre les niveaux  $\pm 1/2$  et  $\pm 3/2$  (34 MHz environ) et l'équilibre thermique est indifférent des populations relatives des états  $+1/2$  et  $-1/2$ .

Désignant, par  $n$  l'excès de population de  $+1/2$  par rapport à  $+3/2$ , par  $n^*$  l'excès de population de  $-1/2$  par rapport à  $-3/2$ , et par  $n_0$  et  $n_0^*$  leurs valeurs à l'équilibre, on obtient la loi d'évolution de  $n$  par l'ensemble des équations différentielles:

$$\begin{aligned} dn/dt &= -n(2P_1 + 2P_R + P_2) - n^*P_2 + n_0(2P_1 + P_2) + n_0^*P_2 \\ dn^*/dt &= -n^*(2P_1 + P_2) - nP_2 + n_0^*(2P_1 + P_2) + n_0P_2. \end{aligned}$$

La solution de ce système donne pour  $n$  (et pour  $dn/dt$ ) une loi d'évolution composée de deux exponentielles de temps caractéristiques

$$1/\theta_1 = 2P_1 + P_2 + P_R + \sqrt{P_2^2 + P_R^2} \quad (1)$$

$$1/\theta'_1 = 2P_1 + P_2 + P_R - \sqrt{P_2^2 + P_R^2}. \quad (1')$$

Ce processus de relaxation a été étudié à l'aide de deux expériences:

- l'une (1a) à faible  $P_{Ra}$ :  $\theta_{1a} = 4,68$  s  $\theta'_{1a} = 6,97$  s
- l'autre (1b) à fort  $P_{Rb}$ :  $\theta_{1b} = 3,81$  s  $\theta'_{1b} = 6,27$  s

Une comparaison rapide entre les résultats de 1a selon les équations (1) et (1') et les résultats de la mesure I donne les ordres de grandeur:

$$P_1 \sim 0,07 \quad P_2 \sim 0,03.$$

Par un calcul uniquement à partir des expériences 1a et 1b on élimine  $P_{Ra}$  et  $P_{Rb}$  pour obtenir:

$$\underline{2P_1 + P_2 = 0,173}$$

Comparé au résultat de I, on retrouve l'accord avec les seuls résultats de 1a. Cependant, il faudrait pouvoir obtenir  $P_2$  par une méthode éliminant les conditions expérimentales.

### III. RÉSONANCE DÉDOUBLÉE PAR EFFET ZEEMAN: LES DEUX RAIRES IRRADIÉES

Le diagramme des échanges entre niveaux comporte l'adjonction sur le précédent d'une transition  $P_R$  de  $-1/2$  vers  $-3/2$  et la résolution de l'équation différentielle d'évolution donne les temps caractéristiques  $\theta_2$  et  $\theta'_2$  tels que:

$$1/\theta_2 = 2P_1 + 2P_2 + 2P_R$$

$$1/\theta'_2 = 2P_1 + 2P_R .$$

Des valeurs de deux expériences:

$$\theta_{2a} = 4,85 \text{ s} \quad \theta_{2b} = 4,64 \text{ s}$$

$$\theta'_{2a} = 6,50 \text{ s} \quad \theta'_{2b} = 6,39 \text{ s}$$

on déduit la valeur de  $P_2$  à 0,026 ou 0,029, la valeur la plus proche de la réalité étant la plus faible selon les conditions expérimentales.

On trouve donc finalement les valeurs:

$P_1 = 0,073$	et	$P_2 = 0,026$
---------------	----	---------------

Il est intéressant de noter que ces valeurs (à moins de 10% près) se confirment quand on prend parmi toutes les expériences celles donnant les temps  $\theta$  les plus longs donc celles pour lesquelles  $P_R$  devient négligeable:

$$\theta_0 = 5,15 \text{ s} \text{ donne directement } P_1 + P_2 = 0,097$$

$$\theta'_{1a} = 6,97 \text{ s} \text{ donne directement } P_1 = 0,072 \text{ d'où } P_2 = 0,025 .$$

L'ensemble de ces résultats est donc cohérent et on peut admettre pour le rapport  $P_2/P_1$  la valeur: 0,35.

#### IV. CONCLUSION

Il subsistait un désaccord important entre les prévisions théoriques de Y. Ayant et les mesures de D. Dautreppe [6] concernant le temps de relaxation à basse température du paradichlorobenzène.

Posant, à la suite des calculs de Bayer et des mesures de Dean sur d'autres composés chlorés [7] qu'à ces basses températures le terme de densité spectrale  $J_2$  de  $\theta_2$  ( $\theta$  angle de libration de la liaison C-Cl), responsable des transitions  $\Delta m = \pm 2$ , était très largement prépondérant devant le terme  $J_1$  de  $\theta$ , responsable des transitions  $\Delta m = \pm 1$ , Y. Ayant calculait que, à 20° K, on devait observer le temps de relaxation  $T_1$  tel que:

$$1/T_1 = A \left[ 3J_1 + \frac{3}{4}J_2 \right] \# \frac{3}{4} AJ_2 = \frac{1}{36} s^{-1} .$$

Or, l'expérience donne un temps  $T_1$  entre 5 et 10 secondes selon la façon d'opérer la mesure.

Si nous reprenons nos résultats de  $P_2/P_1 = 0,35$ , nous tirons  $J_2/J_1 = 1,4$  et on constate qu'on ne peut plus négliger le terme  $J_1$  responsable des transitions  $\Delta m = \pm 1$  dans le cas du paradichlorobenzène. On aurait alors théoriquement  $P_2 = 0,014$  et  $P_1 = 0,040$ , ce qui donnerait un temps de relaxation de la raie non décomposée de 9,2 secondes en très bon accord avec les résultats expérimentaux de nombreux chercheurs et justifiant le modèle du réseau utilisé par Ayant.

Les résultats ci-dessus confirment ceux de Weber (*J. Chem. Phys. Solids* 17 (1961) qui a obtenu, par une méthode d'échos, à 300°K:  $P_2/P_1 \sim 6$  et à 77° K:  $P_2/P_1 \sim 1$ .

#### REFERENCES

1. AYANT, Y., *Ann. de Physique*, 10 (1955).
2. BUYLE-BODIN, M.. *J. Physique Rad.* 20, 159 A (1959).
3. BUYLE-BODIN, M. et J. ROSSET, *J. Physique Rad.*, 20, 32A (1959).
4. BUYLE-BODIN, M., *Ann. Physique*, 10, 533 (1955).
5. ANDREW, E. R., "Nuclear Magnetic Resonance", Cambridge University Press., N. Y. (1955).
6. DAUTREPPE, D., Thèse Grenoble (1956).
7. DAS, T. P. et E. L. HAHN, *Solid State Physics*, Suppl. No. 1, « Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy », Academic Press, N. Y. (1958).