Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Polarisation dynamique des noyaux
Autor: Uebersfeld, J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739663

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: 10.08.2025

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

Polarisation dynamique des noyaux

par J. Uebersfeld

Université de Besançon (France)

I. Introduction

Le but du présent exposé est de décrire certains phénomènes dits de « double résonance » ou de « polarisation dynamique ». Ces phénomènes se produisent dans les systèmes contenant des moments magnétiques nucléaires et des moments nucléaires *en interaction.*

Les expériences sont caractérisées par l'application de *deux champs alternatifs* chacun d'eux ayant une fréquence voisine des fréquences de résonance magnétique électronique et nucléaire respectivement.

Généralement un de ces deux champs est *intense*; son rôle est *d'induire des transitions nombreuses* entre certains niveaux du système (saturation); l'autre champ est *faible* et son rôle est d'observer les changements de *population* des niveaux du système sous l'effet du champ intense.

Nous nous limiterons au cas de la *polarisation dynamique des noyaux* c'est-à-dire au cas où l'on sature des transitions liées à la résonance électronique et où l'on observe les populations des sous-niveaux Zeeman nucléaires.

Nous ne parlerons pas des techniques expérimentales qui sont décrites ailleurs, par exemple dans la thèse de Mme Jacubowiez [1].

II. Rappel de la définition de la polarisation nucléaire dans le cas du spin 1/2

Soit n_+ et n_- la population du niveau $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ respectivement dans un champ statique H_0 (on suppose le rapport gyromagnétique γ_n du noyau positif).

Le facteur de polarisation (ou plus simplement polarisation) p est défini par le rapport:

$$p = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-}$$

A l'équilibre thermodynamique à la température T par exemple, on aura:

$$\frac{n_-}{n_+} = exp\left(-\frac{\gamma_n \hbar H_0}{kT}\right) \simeq 1 - \frac{\gamma_n \hbar H_0}{kT}$$

(approximation des températures élevées).

Dans ce cas $p = p_0 = \dfrac{\gamma_n \hbar H_0}{2kT}$ et l'on retrouve la valeur classique de Curie pour l'aimantation totale M

$$M = N \frac{\gamma_n \hbar}{2} p_0 = \frac{N\mu^2 H_0}{3kT}$$

où μ est la valeur du moment magnétique individuel lié à un spin. N est le nombre total des spins.

Notons enfin que le signal de résonance nucléaire est toujours proportionnel à $(n_+ - n_-)$ c'est-à-dire p.

La mesure de l'intensité du signal de résonance magnétique sera donc un *moyen de mesure de la polarisation nucléaire.*

III. Différents types d'interaction entre les moments magnétiques électroniques et nucléaires

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction et comme nous le verrons plus en détail dans cet exposé, les méthodes de double résonance sont fondées sur l'existence d'interactions entre les moments magnétiques électroniques et nucléaires; nous dirons plus brièvement entre les *spins* électroniques et nucléaires.

Nous allons donc brièvement passer en revue les différents types d'interaction et préciser encore les conditions des expériences de polarisation dynamique que nous allons discuter.

L'hamiltonien d'interaction entre un spin électronique $\vec{S}$ et un spin nucléaire $\vec{I}$ peut se mettre sous la forme

$$H_i = \vec{I}\ a\ \vec{S}$$

où a représente un certain tenseur.

H_i peut s'écrire comme la superposition de deux termes H_d et H_c

$$H_i = H_d + H_c$$

H_d représente *l'interaction dipolaire* entre les spins $\vec{I}$ et $\vec{S}$.

Ce terme est l'analogue quantique de l'interaction classique entre deux dipoles magnétiques et sa valeur décroît rapidement lorsque la distance r qui sépare les deux spins augmente $\left(\text{décroissance en } \frac{1}{r^3}\right)$. Il dépend également de *l'orientation* dans l'espace des spins I et S. Dans les substances diamagnétiques contenant des impuretés paramagnétiques en concentration relativement faible ($\leqq 10^{-3}$) l'interaction entre les spins des noyaux et les spins des impuretés paramagnétiques est essentiellement dipolaire.

L'interaction H_c n'a pas d'analogue classique; c'est *l'interaction* dite « *de contact* » ou « *de Fermi* » ou encore « *scalaire* ». Elle se rencontre lorsque la fonction d'onde électronique a une valeur non nulle à l'endroit du noyau; c'est le cas de l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire d'un atome ou ion paramagnétique. C'est aussi le cas de l'interaction spin électronique — spin nucléaire dans les métaux et dans certains radicaux libres dont la raie de résonance est rétrécie par effet d'échange.

Nous supposerons désormais que les systèmes de spins sont placés dans un champ magnétique statique *fort* H_0 de telle sorte que l'interaction entre spins électroniques et nucléaires est *faible* devant *l'énergie Zeeman électronique* ($\gamma_e \hbar H_0$ où γ_e est le rapport gyromagnétique du spin électronique).

Deux cas sont alors à distinguer suivant que l'énergie d'interaction est forte ou faible devant *l'énergie Zeeman nucléaire* ($\gamma_n \hbar H_0$). Nous nous limiterons dans l'exposé qui suit au cas où l'énergie d'interaction est faible devant l'énergie Zeeman nucléaire. Dans ces conditions l'hamiltonien principal du système est l'hamiltonien Zeeman des deux systèmes de spins et l'énergie d'interaction peut être considéré comme une perturbation. Le cas où l'énergie d'interaction est plus grande que l'énergie Zeeman nucléaire est essentiellement celui où la raie de résonance présente une structure hyperfine (cas des ions paramagnétiques par exemple). Ce cas est très intéressant mais ne donne lieu à aucun phénomène nouveau par rapport aux cas étudiés ici. C'est pourquoi nous ne le considérons pas ici.

IV. Effet de l'interaction sur les états propres des systèmes de spin Classification des méthodes de polarisation dynamique

A. *Etats propres et énergie Zeeman des spins*

Nous considérons un spin électronique S et un spin nucléaire I placé dans un champ magnétique statique fort H_0. L'hamiltonien de ce système s'écrit

$$H = -\gamma_e \hbar \vec{H}_0 \vec{S} - \gamma_n \hbar \vec{H}_0 \vec{I}$$

Nous supposerons que les nombres quantiques de spins sont tous deux égaux à $\frac{1}{2}$ que γ_e est négatif et γ_n positif (cas du proton par exemple).

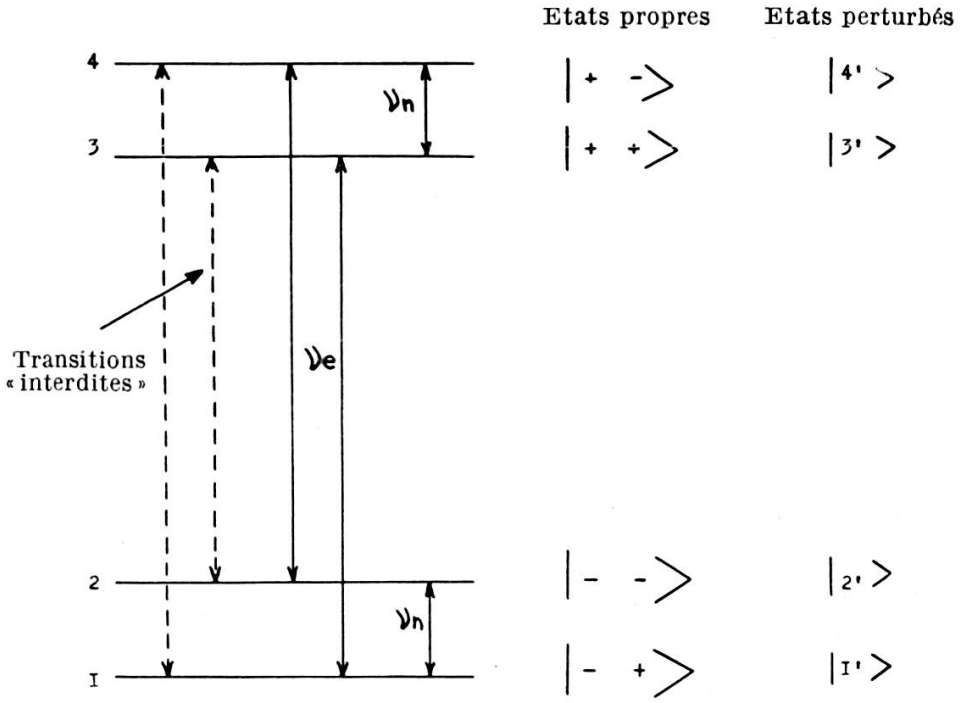

Fig. 1.

Dans ces conditions les niveaux énergétiques et les états propres sont montrés sur la figure 1. L'état $|+-\rangle$ par exemple représente l'état caractérisé par $S_z = +\frac{1}{2}$ et $I_z = -\frac{1}{2}$ (le premier signe concerne le spin électronique, le deuxième le spin nucléaire); S_z et I_z sont les composants de $\vec{S}$ et $\vec{I}$ sur la direction du champ H_0.

En l'absence d'interaction entre $\vec{I}$ et $\vec{S}$ seules sont permises dans ce système les transitions où *un seul* spin change d'orientation; ce sont d'une part les transitions de résonance ou de relaxation nucléaires entre les états 1 et 2 ou 3 et 4, de fréquence $\nu_n = \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0$, d'autre part les transitions de résonance ou de relaxation électroniques entre les états 1 et 3 ou 2 et 4, de fréquence $\nu_e = \frac{|\gamma_e|}{2\pi} H_0$.

Les transitions $1 \leftrightarrow 4$ ou $2 \leftrightarrow 3$ correspondant à renversement simultané du spin électronique *et* du spin nucléaire sont interdites.

B. *Effets de l'interaction*

L'interaction — considérée par exemple comme une perturbation — peut avoir deux effets distincts:

1) Elle modifie les états propres du système (définis en l'absence d'interaction) c'est-à-dire « mélange » les états; la fonction d'onde de chaque état devient une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des quatre états propres.

Ce « mélange » des états d'une part permet d'induire de nouvelles transitions entre les états perturbés, d'autre part ouvre de nouvelles « voies » pour la relaxation (nouvelles transitions de relaxation).

2) L'interaction ouvre simplement de nouvelles « voies » pour la relaxation.

Une première condition nécessaire — mais non suffisante — pour que l'un ou l'autre de ces effets se produise est que l'hamiltonien d'interaction ait des éléments de matrice non nuls entre certains états propres du système des spins sans interaction.

Cette condition préalable étant remplie, on obtient l'un ou l'autre des effets précédents ou pas d'effet du tout suivant la *nature* et la *variation dans le temps* de l'interaction.

Si l'interaction ne dépend pas du temps, l'effet principal de l'interaction sera de mélanger les états.

Si l'interaction dépend du temps et si cette dépendance a un temps caractéristique correct, c'est-à-dire si le spectre de l'énergie d'interaction comporte un terme non négligeable à la fréquence des transitions considérées, de nouvelles voies de relaxation seront ouvertes; les probabilités de transi-

tion de relaxation dépendent naturellement de la nature de l'interaction et de sa variation dans le temps.

C. *Classification des méthodes de polarisation dynamique*

Nous avons dit dans l'introduction que la polarisation dynamique des noyaux était obtenue lorsqu'on saturait des transitions liées à la résonance électronique.

On peut classer les méthodes de polarisation dynamique en deux catégories selon que l'on sature des transitions *permises* (ici les transitions de résonance électronique) ou des transitions *interdites* en l'absence d'interaction mais rendues permises par l'interaction (ici les transitions à renversement simultané des spins électroniques et nucléaires).

L'idée initiale de saturer des transitions permises revient à Overhauser qui a fait la théorie dans le cas des métaux [2] où l'effet fut effectivement observé.

Mais divers auteurs — entre autres F. Bloch [3] et J. Korringa [4] ont montré que l'effet n'était pas lié à la statistique de Fermi Dirac. En 1955, Abragam [5] donne une analyse théorique détaillée de l'effet Overhauser et prévoit en particulier un effet Overhauser avec renversement de la polarisation (effet Overhauser inversé) dans les solutions liquides de centres paramagnétiques et l'absence de tout effet Overhauser dans les solutions solides diluées d'impuretés paramagnétiques. L'effet Overhauser inversé a effectivement été observé en 1956 par l'équipe d'Abragam.

C'est Jeffries [6] qui en 1957 a le premier l'idée de saturer des transitions « interdites ». Il le fait avec des ions paramagnétiques, c'est-à-dire en présence de structure hyperfine. En 1958, Abragam et Proctor [7] d'une part, Motchane et moi-même [8] d'autre part, observent un nouvel effet de polarisation dynamique sur des solides ou des solutions plus ou moins visqueuses qui ne donnent pas l'effet Overhauser. Depuis cette date, de nombreuses études de polarisation dynamique ont été effectuées dans divers laboratoires; on pourra trouver des références dans le livre d'Abragam [9] ou la thèse de Motchane [10]. Nous allons maintenant analyser d'une part « l'effet Overhauser » (normal et inverse), c'est-à-dire la polarisation dynamique obtenue par saturation d'une transition permise, d'autre part le « double effet » ou encore « effet solide », c'est-à-dire la polarisation dynamique obtenue par saturation d'une transition « interdite ». Au lieu d'analyser séparément

ces différents effets, nous en donnerons un traitement unifié en utilisant l'argument statistique de Kittel [11].

V. Analyse qualitative des phénomènes de polarisation dynamique a l'aide de l'argument statistique de Kittel

A. *Argument de Kittel — Application à un cas simple*

L'argument de Kittel est le suivant: considérons tout d'abord deux niveaux d'énergie d'un système individuel appartenant à un ensemble statistique et soit E_m la valeur *algébrique* moyenne de l'énergie fournie au réseau lorsque le système passe du niveau supérieur au niveau inférieur. Le rapport des populations du niveau supérieur et du niveau inférieur est donné par $\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$ où k est la constante de Boltzmann et T la température du réseau. Ce résultat est valable dans le cas de l'équilibre thermodynamique et donne immédiatement le résultat de Boltzmann, mais il est valable *aussi* en présence d'un équilibre dynamique lorsque le système échange de l'énergie avec d'autres sources que le réseau, par exemple — et c'est le cas qui nous intéresse ici — un champ électromagnétique: mais alors si le champ électromagnétique est de fréquence convenable et est assez intense pour *saturer* une transition donnée, l'énergie mise en jeu dans la transition considérée ne doit plus être comptée dans le bilan de l'énergie moyenne fournie au réseau; le réseau en effet ne participe pas à l'échange, le champ électromagnétique intense se substituant à lui pour la transition considérée. Pour illustrer par un exemple simple cet argument, considérons à nouveau les quatre niveaux de la figure 1 et faisons les hypothèses suivantes:

a) Les spins nucléaires n'ont pas de processus de relaxation directe avec le réseau; autrement dit il n'y a pas de processus de relaxation entre les niveaux 2 et 1 ou 4 et 3.

b) Par contre les spins électroniques ont des processus de relaxation et il existe une interaction entre les spins électroniques et les spins nucléaires, qui permet à ces derniers de se relaxer.

c) L'interaction est de nature telle que seule la voie 1—4 est ouverte à la relaxation, la voie 2—3 restant interdite. Notons en passant — comme nous le reverrons au paragraphe suivant — que les hypothèses précédentes

traduisent la situation idéale dans les métaux. Utilisons l'argument de Kittel pour calculer le rapport des populations des sous-niveaux Zeeman nucléaires d'abord à l'équilibre thermodynamique. Pour qu'un noyau passe de l'état $I_z = -\frac{1}{2}$ (état supérieur) à l'état $I_z = +\frac{1}{2}$ (état inférieur), le système des deux spins doit effectuer successivement les transitions suivantes:

$4 \to 1 \qquad 1 \to 3 \qquad$ (si l'état initial est 4)

ou

$2 \to 4 \qquad 4 \to 1 \qquad$ (si l'état initial est 2)

et seules ces transitions sont possibles, compte tenu des hypothèses. Dans la transition $4 \to 1$ l'énergie *fournie* au réseau est $|\gamma_e|\hbar H_0 + \gamma_n \hbar H_0$. Dans les transitions $1 \to 3$ ou $2 \to 4$ l'énergie fournie au réseau est $-|\gamma_e| \hbar H_0$ (elle est prise).

L'énergie moyenne fournie au réseau en valeur algébrique quand un spin nucléaire passe de $I_z = -\frac{1}{2}$ à $I_z = +\frac{1}{2}$ est donc

$$|\gamma_e|\hbar H_0 + \gamma_n \hbar H_0 - |\gamma_e|\hbar H_0 = \gamma_n \hbar H_0$$

et le rapport des populations est bien comme prévu

$$exp\left(-\frac{\gamma_n \hbar H_0}{kT}\right)$$

ce qui donne une polarisation

$$p_0 \sim \frac{\gamma_n \hbar H_0}{kT}$$

Si maintenant nous saturons par un champ de fréquence et de puissance convenables les transitions $1 \leftrightarrow 3$ ou $2 \leftrightarrow 4$ (résonance électronique) l'énergie $-|\gamma_e|\hbar H_0$ ne doit plus être comptée dans l'énergie moyenne fournie au réseau quand un spin nucléaire se renverse.

Celle-ci devient donc:

$$|\gamma_e|\hbar H_0 + \gamma_n \hbar H_0 \sim |\gamma_e|\hbar H_0$$

(puisque $|\gamma_e| \gg \gamma_n$) au lieu de $\gamma_n \hbar H_0$.

La polarisation devient alors

$$p \sim \frac{|\gamma_e| \hbar H_0}{kT} = \frac{|\gamma_e|}{\gamma_n} p_0$$

La polarisation est accrue par rapport à l'équilibre dans le rapport

$$\frac{|\gamma_e|}{|\gamma_n|}.$$

L'argument de Kittel — très simple — montre dans ce cas particulier comment on peut expliquer l'accroissement de la polarisation nucléaire.

B. *Généralisation*

Supposons maintenant que par suite de l'interaction entre les spins électroniques et nucléaires des transitions de relaxation soient possibles entre tous les états de la figure 1.

Soit a_0, b_0 et c_0 les probabilités respectives des transitions de relaxation $4 \to 1$, $3 \to 2$ et $4 \to 3$ (ou $2 \to 1$), la probabilité de la transition de relaxation électronique ($3 \to 1$ ou $4 \to 2$) étant prise pour unité (a_0, b_0, $c_0 \ll 1$). Pour calculer l'énergie moyenne Em échangée avec le réseau lorsqu'un noyau se renverse (le système passant de l'état 4 à l'état 3 par exemple), il faut évaluer le poids statistique des différentes voies de relaxation possibles à savoir les voies

$4 \to 3$		
$4 \to 2$	$2 \to 3$	
$4 \to 1$	$1 \to 3$	
$4 \to 2$	$2 \to 1$	$1 \to 3$

Il suffit alors d'évaluer l'énergie mise en jeu dans chaque voie et de faire la moyenne compte tenu du poids statistique de chaque voie.

A l'équilibre thermodynamique on retrouvera encore $E_m = \gamma_n \hbar H_0$. Si maintenant nous saturons la résonance électronique, il faudra encore ne pas tenir compte de l'énergie mise en jeu dans les transitions $1 \leftrightarrow 3$ ou $2 \leftrightarrow 4$.

On obtient immédiatement

$$E_m = \frac{a_0 - b_0}{a_0 + b_0 + 2c_0} |\gamma_e| \hbar H_0 + \gamma_n \hbar H_o \qquad (0)$$

C. *Application à l'effet Overhauser dans divers cas*

La formule (O) permet de discuter l'effet Overhauser compte tenu de la nature de l'interaction.

1) *Interaction de contact.*

Cette interaction s'écrit $A(t)\,\vec{I}\,\vec{S}$ et peut se mettre sous la forme

$$A\left[I_z S_z + \frac{1}{2}(I_+ S_- + I_- S_+)\right]$$

où

$$I_\pm = I_x \pm i I_y$$

$$S_\pm = S_x \pm i S_y$$

I_x, I_y, I_z, S_x, S_y, S_z sont les composantes de $\vec{I}$ et $\vec{S}$.

Les propriétés classiques des opérateurs $I_\pm$ et $S_\pm$ montrent immédiatement que l'interaction de contact ne donne aucune contribution à b_0 et c_0. S'il n'y a pas de relaxation directe des spins nucléaires, on aura donc $b_0 = c_0 = 0$.

La formule (6) donne alors

$$E_m \simeq |\gamma_e| H_0$$

La polarisation nucléaire ainsi obtenue vaut alors

$$p = \frac{|\gamma_e|}{\gamma_n} p_0$$

C'est le résultat que nous avions déjà obtenu au paragraphe V. A.

La polarisation nucléaire est accrue dans le rapport $\frac{|\gamma_e|}{\gamma_n}$ (660 dans le cas du proton); expérimentalement on observe un accroissement dans le signal *d'absorption nucléaire.* C'est l'effet Overhauser proprement dit, il s'observe dans les métaux, les radicaux libres à raie de résonance électronique rétrécie par effet d'échange.

2) *Interaction dipolaire dépendant du temps.*

On peut exprimer l'interaction dipolaire en fonction des opérateurs $I_\pm$ et $S_\pm$; si l'on fait l'hypothèse d'un mouvement aléatoire et si l'on moyenne sur les angles on peut montrer que l'on a

$$\frac{a_0}{2} = \frac{b_0}{12} = \frac{c_0}{3}$$

La formule (0) donne alors immédiatement

$$E_m \simeq -\frac{1}{2} |\gamma_e| \hbar H_0$$

La polarisation nucléaire vaut alors

$$p = -\frac{1}{2} \frac{|\gamma_e|}{\gamma_n} p_0$$

La polarisation nucléaire est accrue dans le rapport $\frac{1}{2} \frac{|\gamma_e|}{\gamma_n}$ et en même temps *renversée.* Expérimentalement on observe d'abord une diminution de l'absorption nucléaire puis après annulation un signal amplifié *d'émission* nucléaire (effet maser).

C'est *l'effet Overhauser inversé;* il s'observe surtout dans les solutions très peu visqueuses d'ions paramagnétiques ou de radicaux libres.

3) *Interaction dipolaire statique.*

Comme nous le verrons au paragraphe suivant, on a $a_0 = b_0$
D'où

$$E_m = \gamma_n \hbar H_0$$

On n'observe aucun effet Overhauser; c'est le cas des solides contenant une faible concentration d'impuretés paramagnétiques (corps irradiés, centres F, charbons, solutions solides de radicaux libres, etc.). Nous allons voir que dans ce cas un autre phénomène d'accroissement de la polarisation peut être observé.

D. « *Double effet* » *ou* « *effet solide* »

Reprenons le cas de l'interaction dipolaire statique. Nous avons vu qu'une interaction statique mélange les états. Nous allons étudier l effet de ce mélange.

1) *Mélange des états.*

Si l'on décompose l'interaction dipolaire statique en fonction des opérateurs $I_\pm$ et $S_\pm$, on s'aperçoit que cette interaction contient des termes mélangeant chaque état aux trois autres; mais comme chacun des termes a le même ordre de grandeur, seuls les états ayant entre eux une faible différence d'énergie seront appréciablement mélangés (résultat de la théorie des perturbations: les différences d'énergie entre les états apparaissent au dénominateur des coefficients du mélange).

Si $|1'>$ $|2'>$ $|3'>$ et $|4'>$ désignent les états perturbés (voir fig. 1) on pourra écrire en première et bonne approximation

$$|1'> = |-+> -q\,|-->$$
$$|2'> = |-->+q\,|-+>$$
$$|3'> = |++>+q\,|+->$$
$$|4'> = |+->-q\,|++>$$

où q est un nombre petit de l'ordre de grandeur de $\dfrac{H_e}{H_0}$

H_e étant le champ créé par l'électron à l'endroit du noyau.

2) *Probabilités de relaxation.*

L'interaction dipolaire étant statique ne crée pas par elle-même des voies nouvelles de relaxation; mais il existe un processus de relaxation pour les spins électroniques, c'est-à-dire un hamiltonien de relaxation à éléments de matrices non nuls entre les états $|-+>$ et $|++>$ et entre les états $|-->$ et $|+->$. Par suite du mélange des états cet hamiltonien sera capable d'induire des transitions de relaxation entre les états $|1'>$ et $|4'>$ et les états $|2'>$ et $|3'>$.

Si ω est la probabilité de relaxation électronique et si l'on utilise les notations du paragraphe *V.C* on peut montrer aisément que l'on a $a_0 = b_0 = 4q^2\omega$, ce qui démontre le résultat utilisé au paragraphe V. C. 3).

3) *Transitions induites par un champ de radiofréquence. Saturation des transitions interdites. Double effet.*

Considérons un champ de radiofréquence dont l'orientation est telle qu'il puisse exciter des transitions de résonance électronique. Un tel champ pourra — par suite du mélange des états — induire des transitions entre

les états $|1'>$ et $|4'>$ ou $|2'>$ et $|3'>$ à condition que sa fréquence soit respectivement $\nu_e+\nu_n$ ou $\nu_e-\nu_n$. ν_e et ν_n sont respectivement les fréquences de résonance électronique et nucléaire dans le champ appliqué.

Si l'énergie électromagnétique est suffisante on pourra donc — au moins en principe — saturer la transition $1' \leftrightarrow 4'$ ou la transition $2' \leftrightarrow 3'$.

Supposons par exemple que la fréquence du champ de radiofréquence appliqué est $\nu_e+\nu_n$ et que la transition $1' \leftrightarrow 4'$ est saturée. Nous pouvons appliquer l'argument de Kittel pour voir comment est modifiée la polarisation nucléaire. On admettra — ce qui est pratiquement toujours vérifié — que la relaxation électronique est beaucoup plus importante que la relaxation nucléaire directe.

Pour faire passer le système de l'état $|4'>$ à l'état $|3'>$ on peut utiliser trois voies différentes:

1) la voie directe $4' \rightarrow 3'$
2) la voie $4' \rightarrow 2'$, $2' \rightarrow 3'$
3) la voie $4' \rightarrow 1'$, $1' \rightarrow 3'$.

En saturant la transition $1' \leftrightarrow 4'$ on peut rendre les probabilités des voies 1) et 2) aussi petites que l'on veut devant celle de la voie 3).

L'énergie moyenne en valeur algébrique fournie au réseau sera dans ces conditions

$$E_m = -|\gamma_e|\hbar H_0$$

La polarisation dynamique obtenue vaut

$$p = -\frac{|\gamma_e|}{\gamma_n} p_0$$

La polarisation nuclaire est accrue dans le rapport $\frac{|\gamma_e|}{\gamma_n}$ et en même temps renversé. Expérimentalement on observe un signal amplifié *d'émission* nucléaire comme dans le cas de l'effet Overhauser inversé.

Un raisonnement absolument identique montrerait que dans le cas où la transition $2' \leftrightarrow 3'$ est saturée, la polarisation dynamique vaut

$$p = \frac{|\gamma_e|}{\gamma_n} p_0$$

La polarisation nucléaire est simplement accrue dans le rapport $\frac{|\gamma_e|}{\gamma_n}$, l'apparence expérimentale est celle de l'effet Overhauser proprement dit.

Ce type de polarisation dynamique est appelé « double effet » pour rappeler la possibilité d'obtenir deux polarisations nucléaires opposées. Il est souvent appelé aussi « effet solide » pour rappeler le caractère statique de l'interaction qui le rend possible.

Un exemple de double effet est montré sur la figure 2. La raie de résonance nucléaire amplifiée est celle du benzène liquide entourant un charbon paramagnétique.

Nous arrêterons ici l'analyse du phénomène de double résonance à l'aide de l'argument de Kittel.

VI. Principe d'une étude quantitative des phénomènes de polarisation dynamique

L'argument de Kittel ne donne que l'allure du phénomène et la valeur théorique maximum de la polarisation dynamique que l'on peut obtenir. En particulier les variations théoriques de la polarisation dynamique en fonction de l'intensité, et de la fréquence du champ saturant sont très intéressantes à connaître. Ce calcul peut être fait en appliquant la méthode du « bilan détaillé ». Il a été fait par Motchane dans sa thèse dans le cas du double effet. Motchane a pu montrer ainsi que l'allure (allure observée expérimentalement) des variations de la polarisation dynamique en fonction de l'intensité du champ saturant permet de savoir si la raie de résonance électronique est homogène ou inhomogène et si elle est inhomogène, de déterminer la largeur du « paquet de spin ». D'autres phénomènes — en particulier les phénomènes de diffusion — sont à prendre en considération pour l'étude de la polarisation dynamique. Ces études sont en plein développement dans divers laboratoires.

VII. Quelques applications des méthodes de polarisation dynamique

En conclusion, je voudrais indiquer quelques applications importantes des méthodes de polarisation dynamique.

1. *La polarisation dynamique permet d'obtenir des cibles polarisées.*

C'est l'application la plus évidente et elle est très importante pour les physiciens nucléaires. Les travaux les plus importants dans ce domaine ont été effectués par l'équipe d'Abragam et au Colloque Ampère de Pise,

des précisions ont été données par Borghini [12]. Des polarisations nucléaires supérieures à 20% ont pu être obtenues. Dans cet ordre d'idée les techniques du pompage optique (qui sont des techniques de double résonance) apparaissent très prometteuses [13].

2. *La polarisation dynamique est une méthode générale d'étude des interactions.*

L'existence même d'effets tels que l'effet Overhauser est une preuve de l'existence d'interaction entre spins électroniques et spins nucléaires et la nature de l'effet obtenu permet généralement de préciser la nature de l'intéraction. Mais de plus l'analyse détaillée des phénomènes de polarisation dynamique permet d'atteindre des paramètres tels que le champ local créé à l'endroit des noyaux par les impuretés paramagnétiques.

Ajoutons enfin que les phénomènes de polarisation dynamique peuvent être étudiés sur des systèmes hétérogènes, tels que des fluides entourant des solides paramagnétiques. L'analyse théorique des phénomènes [14] et les résultats expérimentaux [1] permettent de penser qu'une nouvelle méthode d'étude des surfaces est en train de se créer.

3. *La polarisation dynamique est une méthode d'étude de la relaxation nucléaire.*

L'étude de la cinétique de la polarisation dynamique permet d'étudier de manière commode les phénomènes de relaxation et par suite des phénomènes qui les conditionnent tels que les mouvements moléculaires, ou les phénomènes de diffusion (diffusion de spin dans les solides en particulier).

4. *La polarisation dynamique est une méthode d'étude de la saturation des raies de résonance électronique.*

Cette méthode de saturation présente l'avantage sur les méthodes classiques de saturation de séparer la voie « saturation » proprement dite, de la voie « mesure » et ainsi d'améliorer considérablement la précision des résultats. M. Motchane [10] et Mme Jacubowiez [1] ont ainsi démontré le caractère inhomogène des raies de résonance des charbons. La difficile question de l'effet d'échange en résonance électronique peut également être abordée par cette technique. Enfin la polarisation dynamique apporte d'utiles informations sur la « cross-relaxation » ou sur la notion de température de spin.

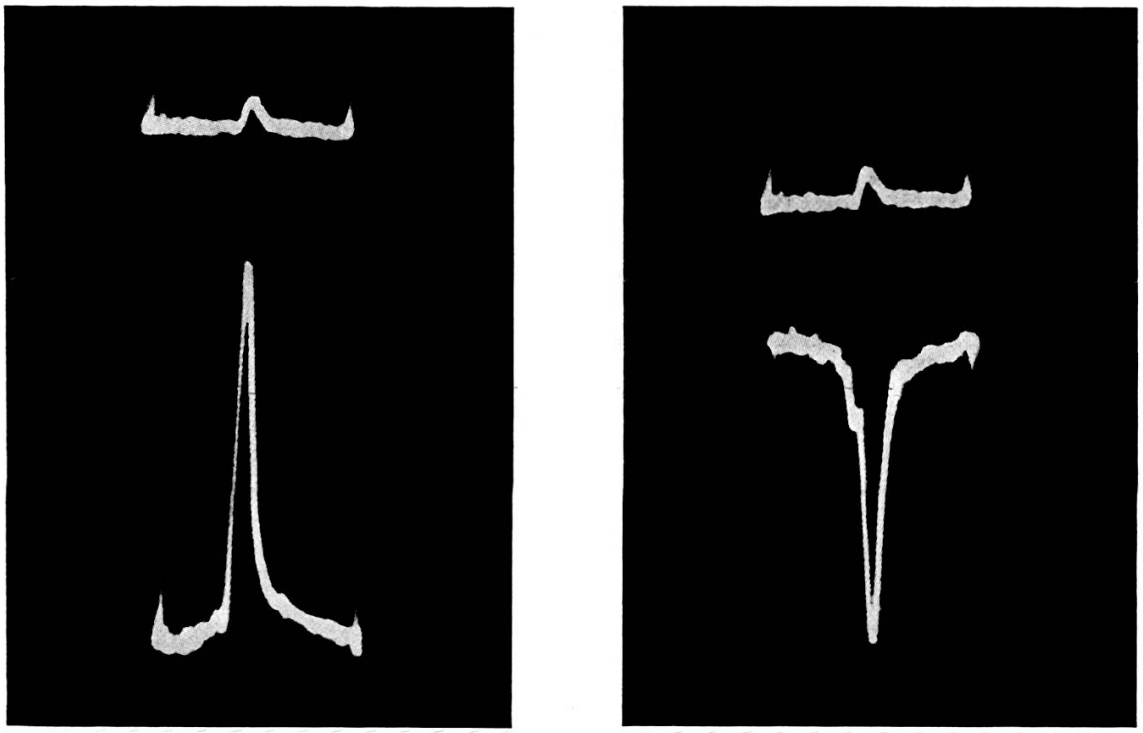

Fig. 2.
La trace supérieure montre le signal nucléaire en l'absence de double résonance.

L'exposé précédent n'a pas la prétention d'être complet et la bibliographie en particulier ne donne que quelques références importantes; mais j'ai tenté de montrer la généralité des applications possibles de la double résonance, en même temps que la grande similitude de principe de toutes les méthodes de double résonance.

Bien d'autres applications peuvent être envisagées surtout si l'on réunit sous le vocable de double résonance toutes les techniques de spectroscopie à *deux champs électromagnétiques*. Les méthodes de polarisation dynamique ne sont qu'un cas particulier des techniques de double résonance et en particulier leur fondement théorique se trouve déjà dans l'idée de pompage optique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Jacubowiez, Mme M., *Thèse*, Paris, 1961 (à paraître).
2. Overhauser, A., *Phys. Rev.*, *89*, 689, 1953; *92*, 411, 1953.
3. Bloch, F., *Phys. Rev.*, *93*, 944, 1954.
4. Korringa, J., *Phys. Rev.*, *94*, 1388, 1954.

5. Abragam, A., *Phys. Rev.*, *98*, 1729, 1955.
6. Jeffries, C. D., *Phys. Rev.*, *106*, 164, 1957.
7. Abragam, A. et W. G. Proctor, *Comptes Rendus Acad. Sc.*, *246*, 2253, 1958.
8. Erb, E., Motchane J. L., Uebersfeld J., *Comptes Rendus Acad. Sc.*, *246*, 2121, 1958; *246*, 3050, 1958.
9. Abragam, A., Principles of nuclear magnetism Oxford Press, 1961; Les principes du Magnétisme nucléaire, Paris, P.U.F., 1961.
10. Motchane, J. L., *Thèse*, Paris, 1961 (à paraître *Annales de Physique*).
11. Kittel, C., *Phys. Rev.*, *95*, 554, 1954.
12. Borghini, M., Compte rendu du 9e Colloque Ampère, 664, 1960.
13. Cagnac, B., *Thèse*, Paris, 1961 (Masson, éd.).
14. Torrey, H. C., J. Korringa, D. O. Seevers, J. Uebersfeld, *Phys. Rev. Letters*, *3*, 418, 1959.