

Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	34 (1961)
Heft:	III
Artikel:	Détermination de formes et de largeurs de raies très fines en résonance magnétique nucléaire
Autor:	Hochstrasser, Gilbert
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-113174

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: 03.02.2026

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

Détermination de formes et de largeurs de raies très fines en résonance magnétique nucléaire

de **Gilbert Hochstrasser**

(Institut de Physique expérimentale, Université de Genève)

(1. X. 1960)

Résumé. Un spectromètre de résonance magnétique nucléaire a été construit, fonctionnant dans le champ magnétique terrestre. Ce champ magnétique étant très homogène, un pouvoir de résolution bien supérieur à 1 microgauss a pu être obtenu.

L'appareil a été utilisé dans 3 types d'expériences :

- a) des largeurs naturelles de raies ont été mesurées, en particulier celles de l'eau et du benzène.
- b) des formes naturelles de raies ont été enregistrées. Certaines s'écartent de la forme de Lorentz, usuelle pour les liquides. Une interprétation théorique est donnée pour l'une d'elles.
- c) les fluctuations du champ magnétique terrestre ont été enregistrées à une haute précision (> 1 microgauss). Une version automatique du spectromètre en a permis le relevé précis et continu.

Introduction

Nous nous sommes proposés de construire un spectromètre de résonance magnétique nucléaire permettant la mesure du temps de relaxation T_2 de l'eau et d'autres produits hydrogénés, ainsi que l'observation de formes de raies.

Cette recherche s'inscrit parfaitement dans le cadre des expériences faites à Genève ces dernières années par J. M. ROCARD¹⁾ en particulier, qui a effectué des mesures à des fréquences de 8,4 et 3 kc/s dans des champs faibles. C'est en effet dans des conditions voisines de celles-ci que nous avons dû travailler, à une fréquence proche de 2 kc/s, correspondant à la valeur moyenne du champ magnétique terrestre.

Pourquoi donc faut-il préférer ce champ faible pour l'observation de largeurs et de formes naturelles de raies de liquides ? Les raisons en sont fort simples et bien connues : Les meilleurs spectromètres de haute résolution que l'on trouve actuellement sur le marché fonctionnent dans des champs de 5000 à 15000 gauss (G) environ et ont une *résolution* de 10^{-8} .

De tels appareils sont surtout destinés à distinguer des raies voisines dûes à des «shifts» chimiques ou des interactions indirectes et à en mesurer les écarts à une haute précision. Mais ils sont inadéquats pour la mesure de largeurs de raies fines. En effet leur *pouvoir de résolution* est d'environ $100 \mu\text{G}$, ce qui signifie que l'inhomogénéité du champ de l'électroaimant du spectromètre, quoique remarquablement petite, n'est pas inférieure à $100 \mu\text{G}$, dans le volume de l'échantillon. On ne peut, par conséquent, déterminer la forme de raies fines avec de tels appareils. La méthode des échos de spins permet par contre la détermination de largeurs de raies – et des temps de relaxation associés – en haute fréquence et dans des champs inhomogènes. Elle ne donne, toutefois, aucun renseignement sur la forme de la raie.

Par contre, l'utilisation du champ magnétique terrestre comme champ directeur, en lieu et place du champ d'un aimant, nous a permis d'obtenir un pouvoir de résolution certainement supérieur à $1 \mu\text{G}$, suffisant pour les observations que nous avions à faire, quoique la résolution de l'appareil ne soit que de 10^{-6} environ. Nous verrons du reste plus loin que ce sont, en fait, les fluctuations du champ terrestre qui limitent ce pouvoir de résolution et non son inhomogénéité.

Cet avantage de la résonance à basse fréquence se paie chèrement, comme l'indique G. J. BÉNÉ²⁾. La tension due au signal nucléaire étant proportionnelle au carré du champ directeur, le remplacement d'un champ conventionnel de 15000 G par le champ terrestre fait perdre un facteur 10^9 sur l'amplitude du signal. Seuls un soin particulier apporté à la fabrication de la tête de mesure et une augmentation considérable de l'échantillon permettent de rattraper partiellement cet handicap.



tête de mesure ↑

↑ électronique

Malgré cela, on doit se limiter à l'examen de produits liquides dont la concentration en hydrogène dépasse 1% en volume, afin d'avoir un signal encore convenable. D'autre part, l'emploi d'échantillons volumineux est parfois gênant: nous avons renoncé à examiner certaines substances trop coûteuses, ou dont le dégazage sous vide était trop dangereux.

Après les quelques rappels théoriques indispensables, nous décrirons dans les pages qui suivent, l'appareil que nous avons utilisé et ses performances. Nous indiquerons alors les mesures de caractère physique que nous avons effectuées, puis terminerons par l'examen d'une application géophysique de la résonance magnétique nucléaire: la mesure du champ magnétique terrestre.

I. La résonance magnétique nucléaire et sa détection

I.1. Description du phénomène de résonance

Soit un ensemble de noyaux doués chacun d'un moment cinétique \mathbf{a} , de grandeur $a = i \cdot \hbar$, et d'un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$, dont le rapport $\mu/a = \gamma$ s'appelle rapport gyromagnétique; sa valeur, pour le proton, est de

$$\gamma = 26751,3 \pm 0,2 \text{ G}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (2 \text{ bis})$$

Plaçons un tel ensemble de noyaux dans un champ magnétique \mathbf{H}_0 constant en grandeur et de direction Oz . On peut se représenter classiquement le mouvement de chaque noyau comme une précession autour de Oz , car il est soumis à un couple $\boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{H}_0$, qui modifie son moment cinétique selon l'équation

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{H}_0.$$

On résout souvent cette équation en passant à un système d'axes tournant autour de la direction de \mathbf{H}_0 . On montre alors que le moment cinétique reste fixe dans ce système d'axes pourvu que la vitesse angulaire de rotation de celui-ci soit

$$\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}_0 \equiv \boldsymbol{\omega}_0.$$

La fréquence $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ est dite fréquence de Larmor du système.

Appelons \mathbf{M} la résultante macroscopique des N moments magnétiques $\boldsymbol{\mu}$.

$$\mathbf{M} = \sum^N \boldsymbol{\mu}.$$

En l'absence de champ \mathbf{H}_0 , cette résultante est nulle. Mais en présence du champ \mathbf{H}_0 le nombre de noyaux orientés selon la direction du champ est un peu supérieur à celui des noyaux orientés en sens inverse. Le

rapport de ces 2 nombres est, approximativement, pour les atomes d'hydrogène

$$1 + \frac{2\mu H_0}{kT}$$

et vaut environ $1 + 3 \cdot 10^{-10}$ dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé.

Remarquons alors que \mathbf{M} est dirigé selon Oz , la moyenne des composantes selon xOy des moments μ étant nulle. Autrement dit aucune détection de la précession n'est possible dans une direction perpendiculaire à Oz . Selon Oz , seule une mesure statique est éventuellement possible, mais fort délicate (LAZAREW et SCHUBNIKOW).

Il est à remarquer que l'orientation des noyaux selon \mathbf{H}_0 , lors de l'application de ce champ, ne se fait pas instantanément, mais selon une loi qu'on peut en première approximation supposer exponentielle, avec une constante de temps T_1 appelée temps de relaxation spin-réseau.

Soumettons maintenant l'ensemble des noyaux non seulement au champ \mathbf{H}_0 , mais encore à un champ \mathbf{H}_1 tournant à la vitesse angulaire ω dans le plan xOy .

Le mouvement des noyaux peut alors être décrit, en se plaçant à nouveau dans le système d'axes $zOx'y'$ tournant à la vitesse angulaire ω (fig. 1). Chaque noyau y effectue une précession autour de la direction du champ \mathbf{H}_{eff} à la vitesse angulaire

$$|\omega'|^2 = \omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2 \quad \text{où } \omega_1 = \gamma H_1.$$

L'angle que fait le champ \mathbf{H}_{eff} avec la direction de \mathbf{H}_0 est en général très petit, quand on a, comme c'est le cas habituellement, $H_1 \ll H_0$. Pour qu'il devienne appréciable, il est nécessaire que la fréquence du champ tournant \mathbf{H}_1 soit voisine de la fréquence de Larmor. Le vecteur $\mathbf{H}_0 + \omega/\gamma$ devient alors de l'ordre de \mathbf{H}_1 et ω' de l'ordre de ω_1 .

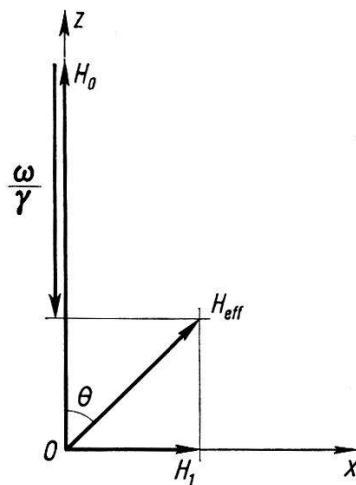


Fig. 1

On dit alors qu'il y a résonance. Si $\omega = \omega_0$ le vecteur \mathbf{H}_{eff} est situé dans le plan xOy . Les noyaux décrivent alors, avec le système d'axes tournants, une précession autour de \mathbf{H}_0 , assortie d'une seconde précession dans ce référentiel autour de Ox' .

Ce mouvement est décelable tant selon Ox , Oy que Oz . Mais la précession autour de \mathbf{H}_{eff} complique le phénomène. Il est heureusement à remarquer que cette précession n'a lieu qu'au début de l'application de H_1 tant que l'échange d'énergie entre H_1 et les spins est encore faible, pendant la période dite des transitoires. Supposons que cet échange d'énergie entre H_1 et les spins ait aussi lieu selon une loi exponentielle, de constante de temps appelée temps de relaxation spin-spin T_2 ; on peut dire, alors, qu'après un temps grand par rapport à T_2 , les spins se seront orientés dans le plan xOy et précesseront simplement autour de Oz à la fréquence de Larmor. Leur mouvement sera décelable, tant selon Ox , que selon Oy .

Remarquons qu'en réalité, il revient pratiquement au même d'appliquer un champ $2 H_1 \cos \omega t$ résultante de 2 champs H_1 tournants dans des directions opposées, car le champ qui tourne en sens inverse des noyaux n'a qu'un effet négligeable sur ces derniers.

I.2. Les équations de BLOCH

La description du mouvement macroscopique de l'ensemble des spins placés dans les conditions précédentes a été donnée par F. BLOCH dans un article bien connu³⁾.

Si l'on place un ensemble de spins dans un champ constant \mathbf{H}_0 le mouvement du moment magnétique total de l'échantillon $\mathbf{M} = \sum^N \mu$ sera régi par l'équation

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{H}_0$$

valable en l'absence totale de couplages.

BLOCH a eu l'idée de compléter cette équation par des termes rendant compte de l'évolution des échanges d'énergie au cours du temps, termes de la forme

$$\frac{dM_x}{dt} = - \frac{M_x}{T_2} \quad \frac{dM_y}{dt} = - \frac{M_y}{T_2} \quad \frac{dM_z}{dt} = - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

La dernière de ces relations exprime que M_z tend vers M_0 selon une loi exponentielle de constante de temps T_1 , lorsqu'on enclanche le champ \mathbf{H}_0 . Les deux autres équations signifient qu'au moment où l'on coupe le champ \mathbf{H}_1 , M_x et M_y décroissent selon une loi exponentielle de constante de T_2 , à cause des échanges d'énergie entre spins.

Les équations ci-dessus, jointes, s'écrivent alors

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} - \gamma (M_y H_z - M_z H_y) + \frac{1}{T_2} M_x &= 0 \\ \frac{dM_y}{dt} - \gamma (M_z H_x - M_x H_z) + \frac{1}{T_2} M_y &= 0 \\ \frac{dM_z}{dt} - \gamma (M_x H_y - M_y H_x) + \frac{1}{T_1} (M_z - M_0) &= 0\end{aligned}$$

le champ appliqué ayant pour valeur

$$H_x = H_1 \cdot \cos \omega t$$

$$H_y = -H_1 \cdot \sin \omega t$$

$$H_z = H_0$$

Pour résoudre ce système d'équations on passe dans le référentiel tournant en posant

$$\begin{aligned}+ M_x &= u \cdot \cos \omega t - v \cdot \sin \omega t \\ - M_y &= u \cdot \sin \omega t + v \cdot \cos \omega t\end{aligned}$$

et l'on ne retient que les solutions stationnaires indépendantes du temps toutes les fois qu'on travaille «en balayage lent». Ces solutions sont

$$\begin{aligned}u &= \frac{\gamma H_1 T_2^2 \delta \omega}{1 + (T_2 \delta \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 && \text{avec } \delta \omega = \omega - \omega_0 \\ v &= \frac{-\gamma H_1 T_2}{1 + (T_2 \delta \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0\end{aligned}$$

Tenons compte du fait que pratiquement on ne fait pas varier ω pour parcourir la résonance, mais H_0 . Aussi appelons δH l'écart mesuré en champ

$$\delta H = \frac{\delta \omega}{\gamma}$$

Nous pourrons écrire

$$u = \frac{\gamma H_1 T_2 \cdot \gamma \delta H T_2}{1 + (\gamma \delta H T_2)^2 + (\gamma H_1 T_2)^2 T_1/T_2} M_0$$

et

$$v = \frac{-\gamma H_1 T_2}{1 + (\gamma \delta H T_2)^2 + (\gamma H_1 T_2)^2 T_1/T_2} M_0$$

Plaçons-nous dans le cas particulier où $\delta H = 0$ c'est-à-dire en un réglage que nous appellerons dorénavant le centre de la résonance, et voyons les positions respectives de \mathbf{H}_1 et \mathbf{M} . On obtient

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \sin \omega t & M_y &= \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \cos \omega t \\ M_z &= 0 \end{aligned}$$

Le vecteur \mathbf{M} est en retard de $\pi/2$ par rapport à \mathbf{H}_1 , c'est-à-dire, dans une position telle qu'il absorbe un maximum d'énergie venue de \mathbf{H}_1 .

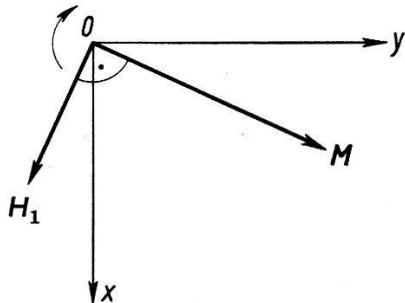


Fig. 2

C'est pourquoi la composante v , qui seule subsiste quand $\delta H = 0$, est appelée *absorption*.

Un raisonnement semblable nous montrerait que la composante u de \mathbf{M} nommée *dispersion* est en phase avec \mathbf{H}_1 et par conséquent n'échange aucune énergie avec le champ de radiofréquence.

Voyons comment u et v varient en fonction de l'écart par rapport à la résonance δH et en fonction de l'intensité du champ \mathbf{H}_1 .

L'absorption v est extrémum pour $\delta H = 0$; elle est représentée par une courbe dite de Lorentz (fig. 3) dont la demi-largeur à mi-hauteur est

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

Cette valeur tend vers $\Delta H_{(0)} = 1/\gamma T_2$ pour \mathbf{H}_1 tendant vers 0. La valeur maximum de v est fonction du champ \mathbf{H}_1 et est elle-même maximum pour $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$;

$$v \text{ vaut alors } v_{\max_{\max}} = \frac{M_0}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Nous appelerons limite de la saturation la valeur

$$H_1 = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Au-delà de cette limite v diminue et tend vers zéro pour \mathbf{H}_1 grand.

La composante dispersion u est nulle au centre de la résonance et présente deux extrema (fig. 3), situés de part et d'autre de ce point, à

$$\Delta H = \pm \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

Cette valeur, égale à la $1/2$ largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption, tend aussi vers $\Delta H_{(0)} = 1/\gamma T_2$ pour H_1 tendant vers zéro.

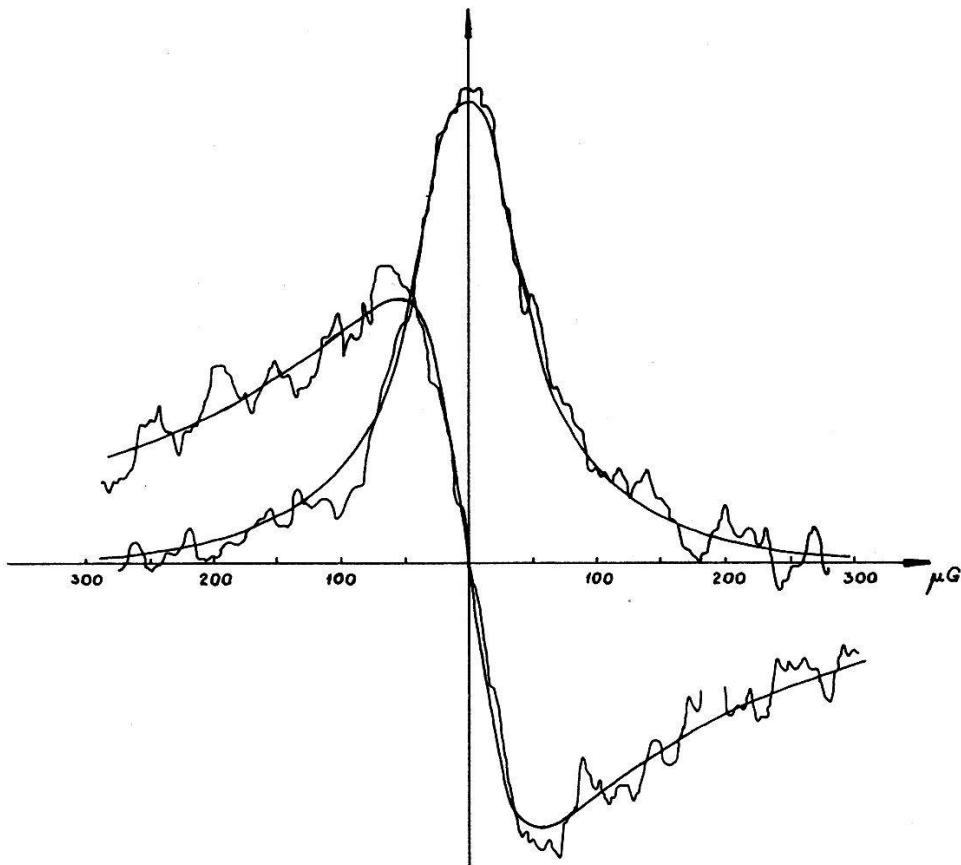


Fig. 3

Courbe d'absorption et courbe de dispersion:
Décaline C₁₀H₁₈: $H_1 \approx 32 \mu G$.

Nous appellerons cette valeur la *largeur de raie*.

Pour $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$ la valeur extrémum de u est alors

$$u = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{M_0}{2} \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} v_{\max \max}$$

La dispersion u tend asymptotiquement vers $v_{\max \max}$, mais pour $H_1 \rightarrow \infty$.

I.3. La détection de la résonance

Remarquons tout d'abord que l'on pose fréquemment

$$u = \chi' \cdot H_1 \quad v = -\chi'' \cdot H_1$$

Ce qui permet de définir une susceptibilité

$$\chi = \chi' - j \chi''$$

L'induction magnétique B qui était $B = H_1$ créé par la bobine irradiant l'échantillon devient alors au passage à la résonance

$$B = H_1 (1 + 4 \pi \chi)$$

Le terme $4 \pi \chi$ étant toujours fort petit, il revient au même de considérer soit que la susceptibilité change quelque peu au passage à la résonance, soit que ce sont les qualités de la bobine qui subissent une modification, le courant traversant celle-ci restant constant.

Comme $\phi = L i = B N S$, on a, pour i, N et S fixes

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta B}{B}$$

donc

$$\frac{\Delta L}{L} = 4 \pi \chi$$

L'impédance de la bobine créant H_1 , qui était

$$Z = R_s + j L \omega$$

devient

$$\begin{aligned} Z + \Delta Z &= R_s + j L \omega (1 + 4 \pi \chi) = \\ &= R_s (1 + 4 \pi \frac{L \omega}{R_s} \chi'') + j L \omega (1 + 4 \pi \chi') \end{aligned}$$

Le passage à la résonance peut être détecté comme:

- a) une modification de la résistance série de la bobine enveloppant l'échantillon, valant

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = 4 \pi q \chi'' \quad \text{où} \quad q = \frac{L \omega}{R_s}$$

- b) une modification de la self de la dite bobine

$$\frac{\Delta L}{L} = 4 \pi \chi'$$

Une telle mesure est justifiable d'une méthode de pont.

Remarquons cependant, avant d'aller plus avant, que l'absorption v apparaît bien comme une variation de l'élément de circuit qui dissipe l'énergie.

I.4. Le pont en T ponté

Nous inspirant d'une réalisation de GRIVET, SOUTIF et BUYLE-BODIN⁴⁾, nous avons adopté un montage en pont primitivement proposé par TUTTLE^{5).}

C'est un quadrupôle dont l'impédance de transfert peut être rendue infinie par un certain réglage des résistances et capacités qui le constituent. Le pont étant ainsi réglé, le passage à la résonance s'accompagnera d'un léger déséquilibre qui se traduira par l'apparition d'une très légère tension à la sortie.

En voici le montage

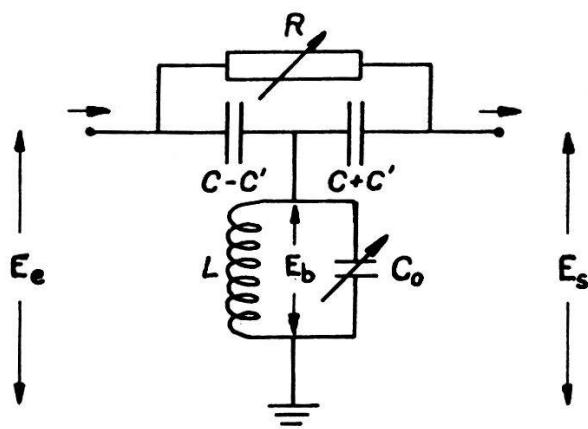


Fig. 4
Pont en T ponté

On démontre q'un tel pont, schématisé par la figure 5a, est équivalent à celui de la figure 5b

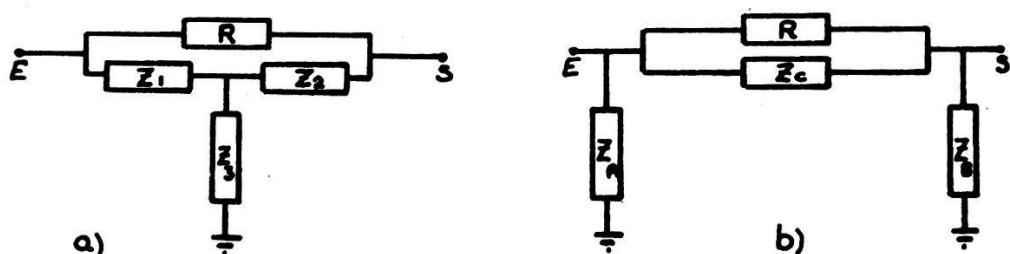


Fig. 5

à condition que

$$Z_A = \frac{\sum_{i+j} Z_i Z_j}{Z_2}$$

$$Z_B = \frac{\sum_{i+j} Z_i Z_j}{Z_1}$$

$$Z_C = \frac{\sum_{i+j} Z_i Z_j}{Z_3}$$

Le calcul donne pour le pont ci-dessus :

$$Z_A = \frac{R_p}{1+j R_p (\omega C_0 - 1/L \omega)} \cdot \frac{2C}{C-C'} - \frac{j}{\omega(C-C')}$$

$$Z_B = \frac{R_p}{1+j R_p (\omega C_0 - 1/L \omega)} \cdot \frac{2C}{C+C'} - \frac{j}{\omega(C+C')}$$

$$Z_C = -\frac{1}{\omega^2(C^2-C'^2)R_p} - j \frac{2\omega C + \omega C_0 - 1/L \omega}{\omega^2(C^2-C'^2)}$$

où R_p est la résistance parallèle de la bobine $R_p = L \omega q$.
L'impédance de transfert de l'ensemble Z_{tr} vaut

$$\frac{1}{Z_{tr}} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{R}$$

et est infinie pour $Z_c + R = 0$.

L'équilibre est réalisé pour

$$L(2C + C_0)\omega^2 = 1$$

et

$$R R_p \omega^2 (C^2 - C'^2) = 1$$

Dans le cas particulier où $C_0/C \ll 1$ et $C'/C \ll 1$ (pont à capacités égales), ces conditions se réduisent à

$$2LC\omega^2 = 1$$

et

$$R = 4R_s$$

où R_s est la résistance série de la bobine $R_s = R_p \cdot q^{-2}$.

Avant de calculer la façon dont le signal nucléaire se traduit aux bornes de sortie du quadrupôle il est nécessaire de faire 2 remarques :

1. La résonance nucléaire doit apparaître, pour être détectable, sous forme d'une tension plus grande que celle due à l'agitation thermique des électrons dans les conducteurs qui constituent le pont. Le rapport des 2 tensions est appelé rapport signal-sur-bruit ϱ .

On admet couramment que la «tension de bruit» e_b est donnée par

$$e_b^{-2} = 4kT \cdot \Delta f \cdot \Gamma$$

où k = constante de Boltzmann,

T = température absolue,

Δf = bande passante lors de l'amplification,

Γ = partie réelle de l'impédance de sortie du pont.

Nous allons montrer que la tension de sortie E_s ne dépend pas de la valeur choisie pour C' alors que e_b^{-2} en dépend. Il faudra donc choisir C' de telle façon que e_b^{-2} soit minimum.

2. Le champ H_1 est dû au courant qui circule dans L et est par conséquent proportionnel à la tension aux bornes de la bobine. Le contrôle de H_1 devrait donc se faire au moyen d'un voltmètre électronique branché en ces points-là. Or, une telle manœuvre est exclue, le pont ne pouvant être équilibré de façon stable, même si l'appareil de contrôle est relié à demeure aux bornes de la bobine. Aussi connaît-on H_1 en mesurant la tension aux bornes d'entrée du pont, tension beaucoup plus faible (environ $1 \mu V$ pour un champ $H_1 = 1 \mu g$ dans notre cas) que celle apparaissant aux bornes de la bobine. Il est avantageux que le rapport.

Z_A/Z_3 soit aussi grand que possible ce qui est justement le cas lorsque e_b^{-2} est minimum.

Calculons d'abord le rapport E_s/E_b qui nous permettra de connaître l'amplitude du signal en fonction du champ H_1 auquel est soumis la substance

$$\frac{E_s}{E_b} = \frac{E_s}{E_e} \cdot \frac{E_e}{E_b}$$

mais, près de l'équilibre

$$\frac{E_s}{E_e} = \frac{Z_B}{Z_{tr} + Z_B} \simeq \frac{Z_B}{Z_{tr}} = \frac{Z_3}{Z_1} \cdot \frac{Z_C + R}{R} \quad \text{et} \quad \frac{E_e}{E_b} \simeq \frac{Z_A}{Z_3}$$

donc

$$\frac{E_s}{E_b} = \frac{Z_A}{Z_1} \cdot \frac{Z_C + R}{R}$$

Le quotient Z_A/Z_1 vaut

$$\frac{Z_A}{Z_1} = \frac{j}{q} \frac{1}{1 - L C_0 \omega^2 + j/q} \simeq \frac{j}{q} \left(1 + L C_0 \omega^2 - \frac{j}{q} \right)$$

pourvu que $C_0/C \ll 1$ et $q \gg 1$.

Le quotient $(Z_C + R)/R$ est nul à l'équilibre. Si l'on s'en éloigne de ΔL et de ΔR_S il vaut

$$\frac{Z_C + R}{R} = \frac{\Delta L}{L} (2 - j q) - \frac{\Delta R_S}{R_S}$$

En tenant compte de la façon dont la résonance apparaît

$$\frac{\Delta R_S}{R_S} = 4 \pi q \chi'' \quad \frac{\Delta L}{L} = 4 \pi \chi'$$

on obtient

$$\frac{Z_C + R}{R} = -4 \pi q \left[\chi'' + j \chi' \left(1 + 2 \frac{j}{q} \right) \right]$$

On en tire finalement

$$\frac{E_s}{E_b} = -4\pi j \left[\chi'' \left(1 - \frac{j}{q} \right) + j \chi' \left(1 + \frac{j}{q} \right) \right] (1 + L C_0 \omega^2)$$

dans notre cas $q > 100$; alors

$$\frac{E_s}{E_b} \simeq -4\pi j (\chi'' + j \chi') (1 + L C_0 \omega^2)$$

La tension de bruit dépend de la partie réelle de l'impédance de sortie du pont qui vaut

$$\Gamma \simeq \frac{2C}{C+C'} R_S (1 + 2L C_0 \omega^2)$$

toujours si $q \gg 1$.

On a donc

$$\varrho = \frac{E_s}{e_b} \div \frac{2\pi j (\chi'' + j \chi')}{\sqrt{k T \Delta f} \cdot \sqrt{R_S}} \sqrt{\frac{C+C'}{2C}}$$

On constate immédiatement que le facteur $1 + L C_0 \omega^2$ n'apparaît pas dans le rapport signal-sur-bruit ϱ , ce qui est important si la capacité de la ligne de liaison pont-bobine n'est pas négligeable.

On voit d'autre part que le pont à capacités inégales (par exemple $C' = 0,9 C$) présente un rapport signal-sur-bruit supérieur de 40% environ à celui du pont à capacités égales.

Un calcul de rapport d'impédances un peu analogue montrerait que la tension à l'entrée du pont vaut

$$E_e \cong -2 \cdot \frac{j}{q} \cdot \frac{C}{C-C'} (1 + L C_0 \omega^2) \cdot E_b$$

Pour un H_1 donné, la tension à l'entrée du pont est donc plus grande (10 fois si $C' = 0,9 C$) dans le pont à capacités inégales, que dans le pont à capacités identiques, et par conséquent plus aisément contrôlable.

Cherchons pour terminer la valeur maximum du rapport signal-sur-bruit qu'on peut attendre d'une méthode de pont.

La valeur maximum de l'absorption (p. ex.) est atteinte pour $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$ et est égale à

$$-v_{\max_{\max}} = \chi'' H_1 = \frac{1}{2} \chi_0 H_0$$

dans le cas où $T_2 \simeq T_1$.

On en tire

$$\boxed{\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \frac{H_0}{H_1}}$$

L'application du champ H_1 nécessitera un courant i tel que $i = 2 H_1 / A$ – où A est un coefficient dépendant de la géométrie de la bobine – et une tension

$$E_b = L \omega i = \frac{2 L \omega H_1}{A} = \frac{L \omega}{A} \cdot \frac{\chi_0 H_0}{\chi''}$$

Le rapport signal sur bruit vaudra alors

$$\varrho = \frac{2 \pi}{\sqrt{k T \Delta f}} \cdot \sqrt{\frac{C - C'}{2 C}} \cdot \sqrt{q \cdot \frac{L \omega}{A^2} \cdot \chi_0 H_0} \quad \text{I.4.(1)}$$

Ce rapport ne dépend pas de la valeur du champ H_1 , quand celle-ci est celle qui est nécessaire pour atteindre la limite de la saturation. En d'autres termes, la détection d'une raie très fine se fait avec autant d'aisance que celle d'une raie large, pour ce qui est de la sensibilité du dispositif.

Remarquons pour terminer que toutes les formules ci-dessus doivent, pour être applicables, être multipliées par un coefficient η appelé facteur de remplissage, qui exprime en fait non le pourcentage du volume de la bobine occupé par les protons, mais bien le couplage électromagnétique existant entre les noyaux et la bobine.

II. Appareillage

II A. La partie électronique

II A.1. La bobine d'émission et de détection

La formule I.4. (1) donnant la valeur du rapport signal sur bruit laisse prévoir que ce rapport est d'autant meilleur que le coefficient de surtension q est grand. C'est pourquoi nous nous sommes d'abord attachés à réaliser une bobine dont la surtension est maximum.

On sait que pour une longueur de fil donnée, la bobine présentant la self la plus grande, doit avoir un bobinage de section carrée de côté a , dont le rayon moyen soit égal à $1,51 a$ (fig. 6 a).

Une telle bobine n'est toutefois pas adaptée à la résonance magnétique : le couplage noyaux-bobine est faible et par conséquent le coefficient de remplissage, qui est l'expression de ce couplage, et le rapport signal-surbuit, qui en dépend, le sont aussi.

Nous avons préféré une bobine beaucoup plus oblongue enveloppant bien l'échantillon, bobine dont nous avons déterminé théoriquement et expérimentalement le nombre de couches de fil de façon à obtenir un coefficient q maximum (fig. 6 b).

L'effet de peau n'intervient pratiquement pas à des fréquences de l'ordre de 2 kc/s: il ne modifie la résistance d'un fil de 2 mm de diamètre que d'un facteur voisin de $4 \cdot 10^{-3}$. Le choix d'un fil divisé dont les brins sont isolés les uns des autres (Litzendraht) permet cependant de diminuer, d'une part, les pertes par courant de Foucault dans la masse de la bobine, d'autre part, la capacité répartie de la bobine.

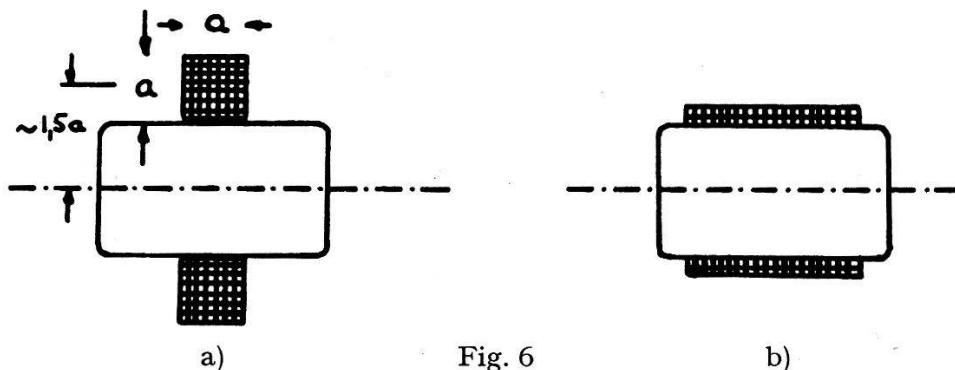


Fig. 6

La capacité répartie c d'un solénoïde intervient tant dans la valeur de la self que dans celle de la résistance série.

Si l'on appelle r et l les résistances et self d'une bobine à fréquence nulle et R, L , les mêmes grandeurs à la fréquence $\omega/2\pi$, on peut calculer les 3 expressions suivantes, qui sont des approximations valables si la fréquence $\omega/2\pi$ est plus petite que la fréquence de résonance propre $\omega_0/2\pi = 1/2\pi\sqrt{lc}$.

$$\omega L = \omega l (1 + \omega^2 l c)$$

$$R = r (1 + 2\omega^2 l c)$$

$$Q = \frac{\omega l}{r} (1 - \omega^2 l c)$$

Le facteur de qualité Q passe par un maximum pour une fréquence $\omega \approx 0,58\omega_0$. Si l'on augmente le nombre de couches de la bobine, la capacité répartie diminue mais la self augmente plus rapidement; il en résulte un glissement de Q max. vers les basses fréquences. L'allure de la courbe-enveloppe des valeurs de $Q = f(\omega)$ en fonction du nombre de couches indique le Q maximorum qu'il est possible d'atteindre.

Tenant compte de ce qui précède, nous avons réalisé une bobine de 10 couches de 130 spires chacune, les diverses couches étant séparées par une feuille d'isolant destinée à diminuer la capacité répartie. Le fil utilisé, de 2 mm de diamètre, est fait de 7 torons composés chacun de 7 brins isolés de 0,2 mm de diamètre. Le cheminement doublement hélicoïdal des brins le long du fil diminue notablement la capacité répartie.

Les caractéristiques de la bobine sont les suivantes:

$$l = 0,203 \text{ H} \quad (\text{valeur calculée } 0,2024 \text{ H})$$

$$r = 10,6 \Omega$$

$$c = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ F}$$

$$Q_{\max} \simeq 133 \quad \text{à } 2 \text{ kc/s}.$$

La valeur de Q ainsi obtenue est plus faible que celle que l'on peut calculer à partir des valeurs l , r et c : elle conduit à une valeur de $R \simeq 23 \Omega$ à 2 kc/s. La dissipation d'énergie par courants de Foucault dans le bobinage est certainement à l'origine de ce fait.

L'expérience suivante le prouve: une bobine identique a été exécutée en fil plein; on a obtenu

$$l' = 0,20 \text{ H}$$

$$r' = 5,2 \Omega$$

$$c' = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ F}$$

Si le facteur de qualité ne dépend, à sens égale, que de la résistance ohmique à fréquence nulle et de la capacité répartie, on doit atteindre $Q' \simeq 230$, les conditions de bobinages étant rigoureusement les mêmes. Or, l'expérience a donné $Q' \simeq 30$, à 2000 c/s et $Q' \max \simeq 44$, à 1000 c/s. Le choix d'un fil divisé est donc judicieux même aux très basses fréquences parce qu'il réduit la capacité répartie et les pertes «cuivre».

Le volume utile des échantillons spécialement adaptés est légèrement supérieur à 8 litres.

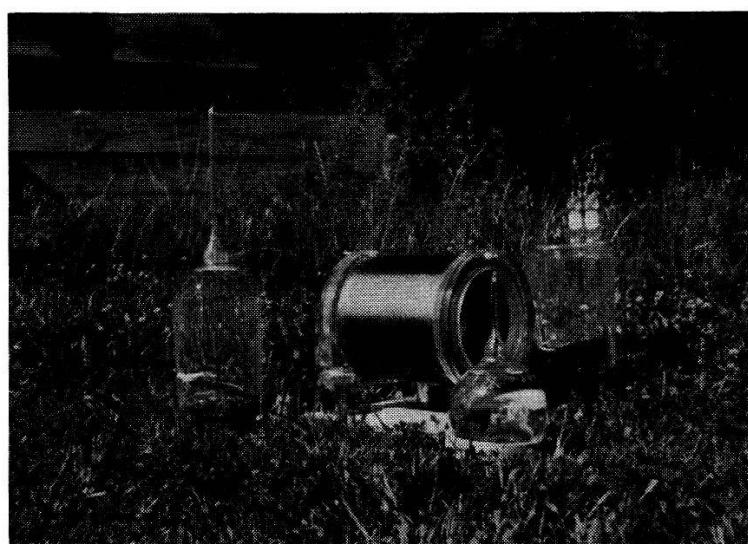


Fig. 7
Bobine et échantillons divers

II A. 2. Le pont

La bobine décrite ci-dessus est insérée dans le pont décrit au chapitre précédent. Par routine sans doute, nous n'avons pas pensé à rendre dissymétriques les valeurs des capacités. Aussi le pont a-t-il été réalisé selon le schéma de la figure 8.

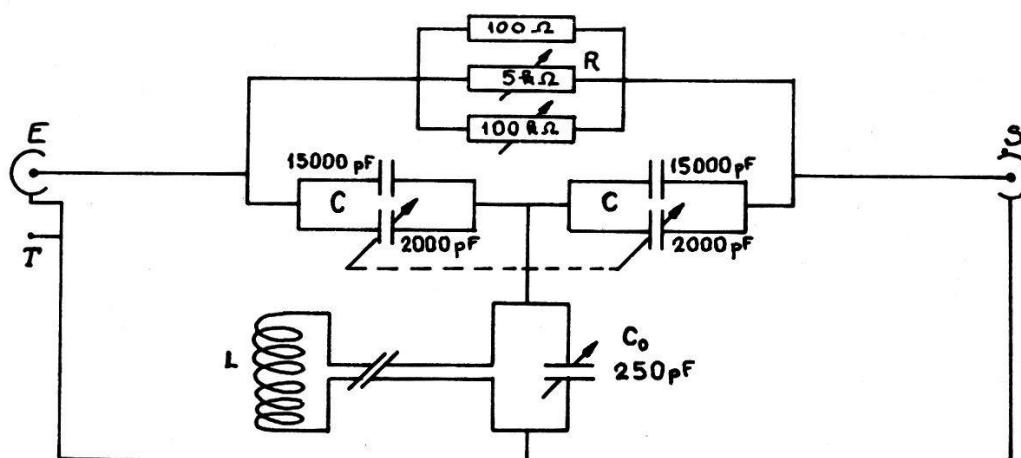


Fig. 8
Schéma du pont réalisé

L'ensemble des deux potentiomètres 5 k Ω et 100 k Ω Hélipot permet de régler l'équilibre du pont en amplitude avec toute la sensibilité voulue. L'équilibre en phase est fait grossièrement par la manœuvre de C et terminé par l'ajustage de C_0 , dont l'axe est muni de plusieurs démultiplificateurs. Ce dernier réglage n'influe absolument pas sur l'équilibre en amplitude, puisqu'un des côtés du condensateur C_0 est relié à la masse. La réciproque est vraie: le réglage fin de l'amplitude n'influe pas sur l'équilibre en phase.

Il est à remarquer qu'à la capacité C_0 s'ajoutent la capacité répartie de la bobine et la capacité du câble de liaison entre la bobine et le pont. Cette dernière capacité n'est pas négligeable puisque le câble coaxial a une vingtaine de mètres de longueur. Fort heureusement le rapport signal-sur-bruit est indépendant de C_0 : on peut impunément augmenter la distance qui sépare la tête de mesure de l'électronique.

Le point de masse du pont n'est relié qu'en un point à la masse du spectromètre, à l'atténuateur de l'oscillateur. On évite ainsi la formation de boucles de masse où la tension induite pourrait être plusieurs fois plus grande que la tension à appliquer à la bobine pour obtenir un champ H_1 donné.

La détection de la résonance magnétique nucléaire par la méthode du pont en T est fort commode à divers points de vue. L'appareil est moins

sensible aux vibrations mécaniques qu'une tête de résonance de type Bloch, ce qui n'est pas négligeable quand on travaille en basse fréquence. La construction de la tête de mesure est plus aisée et moins dispendieuse.

D'autre part, il est facile de produire un signal artificiel de grandeur connue et reproductible en déséquilibrant le pont soit en phase (signal artificiel de dispersion) soit en amplitude (signal artificiel d'absorption). Un tel signal est utile lors de la recherche de l'optimum du rapport signal sur bruit d'une part, lors du réglage du lock-in d'autre part. Il permet alors de déterminer avec précision l'angle de phase convenable pour l'enregistrement des courbes.

Le rapport entre la variation de la capacité, par exemple, et la grandeur du signal de dispersion correspondant, à la limite de la saturation, est le suivant

$$\frac{\Delta C}{C} = 2 \pi \chi_0 \frac{H_0}{H_1}$$

en négligeant le facteur de remplissage.

On obtient ainsi, par exemple, que la variation de la capacité produisant un signal de même grandeur que les protons de l'eau, pour le même champ $H_1 \simeq 15 \mu\text{G}$ nécessaire à atteindre la limite de la saturation, est

$$\Delta C \simeq 2 \cdot 10^{-12} \text{ F} = 2 \text{ pF}$$

L'adjonction en parallèle sur C_0 d'un condensateur variable étalon sur lequel on peut apprécier des variations de capacité de 0,01 pF a permis de créer de telles variations avec une précision très suffisante.

Le corollaire fâcheux de cette possibilité d'obtenir des signaux artificiels, par variation des capacités d'accord du pont, est que de telles variations ne doivent pas se produire accidentellement. Or, comme chacun sait, les condensateurs, et particulièrement les condensateurs de bonne qualité, sont doués d'une dérive thermique pas du tout négligeable. Les condensateurs isolés au polystyrène, que nous utilisons, dérivent de 5 pF par °C. Nous aurions pu les assortir à des condensateurs à coefficient de température négatif. Il nous a paru plus simple de placer l'ensemble du pont, bobine exclue, dans un thermostat.

Ce thermostat est constitué d'un pot de cuivre de 5 kg, jouant le rôle de volant thermique, placé dans un vase Dewar dans lequel il est maintenu par de la laine de verre. Le vase Dewar est entouré d'une ceinture de cuivre sur laquelle est placée un enroulement chauffant de 20 watt environ. Cet enroulement est alimenté par l'intermédiaire d'un relais, lui-même commandé par un thermomètre à mercure à contact placé dans un petit bloc de cuivre brasé sur la ceinture sus-mentionnée, dont l'intervalle enclanchement-déclanchement est de 1/40 °C.

Quant à la bobine, elle est placée à l'intérieur d'un blindage dont nous parlerons plus loin. La pièce «tête de mesure» dans laquelle est situé ce blindage est également thermostatisée, à $1/10^{\circ}\text{C}$ près. Le chauffage est assuré par quelques ampoules électriques. Ces ampoules sont enclanchées à distance, par un relais situé dans le chalet «électronique», commandé par un thermomètre à mercure à contacts, placé à proximité du blindage.

L'instabilité thermique de l'ensemble des éléments du pont peut alors être rigoureusement négligée. Seul le câble coaxial de liaison allant de la bobine au pont produit encore une faible dérive, du fait qu'il n'est pas thermostatisé; mais les variations de température du sol dans lequel il se trouve sont assez lentes, pour que la dérive résultante soit sans importance.

II A. 3. Oscillateur et déphaseur

L'énergie de radiofréquence est fournie par un oscillateur à quartz (fig. 9) dont la fréquence est de

$$\nu = 1953,8497 \pm 0,0005 \text{ c/s}.$$

Le quartz lui-même, de la maison Quarzkeramik (Stockdorf près Munich), est placé dans une enceinte thermostatisée. Il est monté entre 2 grilles d'une pentode munie d'un contrôle automatique de l'amplitude de l'oscillation. La tension alternative prélevée à l'anode est appliquée à deux étages séparateurs.

L'un de ceux-ci, dont le circuit d'anode est accordé, est suivi d'un filtre qui coupe l'harmonique 2. Le potentiomètre P_1 permet le réglage fin de la tension de sortie. Celle-ci est délivrée par un atténuateur basse impédance étalonné qui permet de régler la tension à appliquer aux bornes du pont entre

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ V} \quad \text{et} \quad 5 \cdot 10^{-8} \text{ V}.$$

L'autre étage séparateur, cathodyne, fournit la tension de référence. Celle-ci est déphasée dans un pont de phase double dont l'élément essentiel est un transformateur de rapport 1:1 à 2 prises médianes. Un tel système assure un déphasage qui peut varier d'environ 320° . La plage de réglage, de 200° , a été choisie de telle façon que la tension de sortie du pont de phase ne varie pas trop. Cette tension de sortie est appliquée à un étage de contrôle automatique, qui réduit la variation d'amplitude de 15% à 1/2%. Un dernier étage délivre finalement une tension continûment variable de 0 à 30 V efficaces, superposée à 67 V continus de polarisation, tension qui sera appliquée aux grilles écrans des lampes d'hétérodynage du détecteur synchrone.

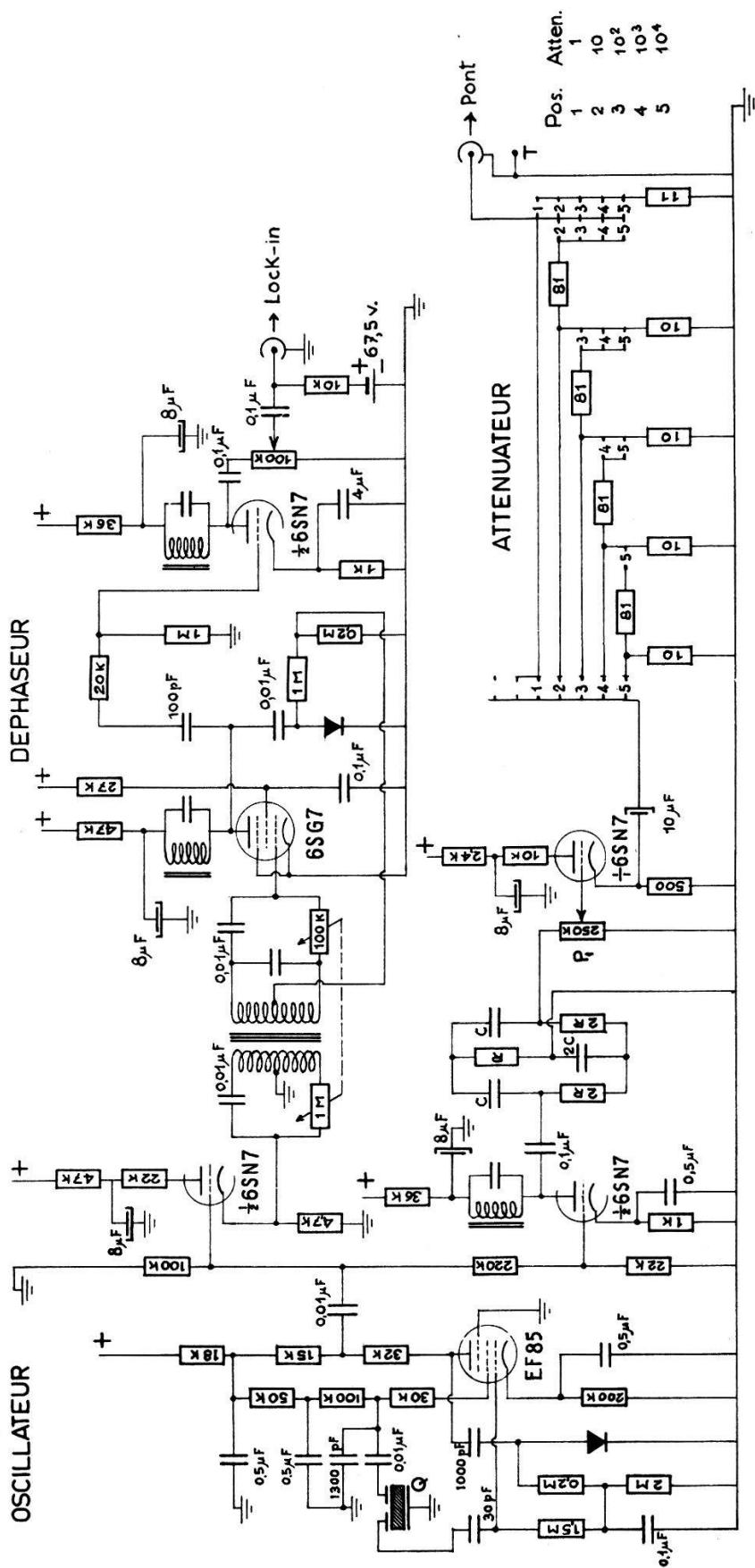


Fig. 9

II A. 4. Amplification

La tension de sortie du pont est appliquée à la première lampe d'amplification par l'intermédiaire d'un transformateur d'impédances $125 \Omega - 60000 \Omega$. La résistance équivalente de bruit du premier étage d'amplification devient alors négligeable devant la partie réelle de l'impédance de sortie du pont vue au travers du transformateur. Pour choisir la valeur optimum du rapport de transformation, on crée un signal artificiel d'amplitude bien reproductible selon la méthode indiquée au § II A. 2.

La tension de bruit comme celle du signal de sortie est lue sur un voltmètre électronique après amplification.

La suppression de toute mise à terre du primaire du transformateur (fig. 10) permis de réduire les courants induits dans les boucles de terre et par conséquent d'atteindre des tensions suffisamment faibles aux bornes de la bobine pour que l'on puisse déjà travailler avec des champs H_1 inférieurs à $0,1 \mu\text{G}$.

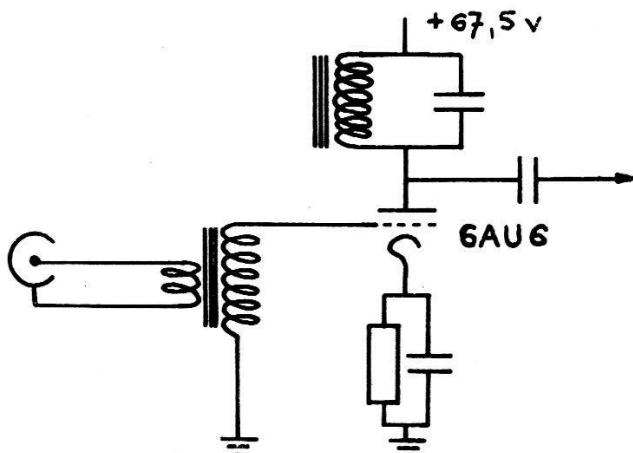


Fig. 10
1^{er} étage d'amplification

Le transformateur est, bien entendu, blindé en μ -métal, pour qu'il ne capte pas de tensions parasites.

L'amplificateur lui-même, modérément sélectif ($Q \simeq 100$) a un gain d'environ 10^5 . Sa sortie est cathodyne.

II A. 5. Hétérodynage et enregistrement

Le signal amplifié pourrait être détecté puis enregistré. Cette méthode présenterait un grave défaut: le rapport signal-sur-bruit serait alors de l'ordre de 1 ou 2.

Aussi avons nous fait suivre l'amplificateur d'un détecteur de phase synchrone. Ce lock-in est constitué d'un détecteur de phase à balayage

BF, décrit par Cl. MANUS dans sa thèse⁶⁾, dont nous avons alimenté les grilles écrans des pentodes d'hétérodynage non avec une tension de modulation, mais avec la tension de référence fournie par le déphaseur qui suit l'oscillateur. Les constantes de temps d'intégration du lock-in peuvent varier de 0,5 s à 7 s. La tension continue, apparaissant entre les cathodes du dernier étage d'amplification, est appliquée à un enregistreur Varian G 10.

II B. Le champ magnétique

II B. 1. Le champ directeur H_0

Le champ magnétique terrestre fait office de champ directeur H_0 pour toutes nos expériences. La raison de ce choix en est fort simple : il est seul à même d'offrir une homogénéité suffisante pour les mesures de largeurs de raies très fines auxquelles nous procédons.

Nous donnons des détails plus substantiels sur le champ terrestre dans le dernier chapitre de ce travail. Indiquons cependant que sa valeur est voisine de 0,46 G en Suisse ; qu'elle présente une variation diurne de l'ordre de 500 μ G. A cette variation s'ajoutent des pulsations plus ou moins rapides qui peuvent atteindre quelques dizaines de microgauss d'amplitude et une dizaine de secondes de période.

Le gradient du champ terrestre, très faible, est de l'ordre de $10^{-2} \mu$ G/m, à condition bien entendu qu'aucune anomalie locale ne soit présente.

Disons quelques mots à ce propos des influences d'un bâtiment moderne. La déclinaison de la composante horizontale du champ terrestre n'est pas constante dans le laboratoire où le spectromètre a été construit, mais varie de plus de 45° sur une distance de 4 m environ. La valeur du champ total H_0 est de 0,35 G dans cette pièce, alors qu'elle est de 0,37 G dans la pièce voisine et de 0,46 G à l'extérieur. Il est donc inutile de chercher à y faire un travail de haute résolution, l'inhomogénéité sur le volume de l'échantillon atteignant 10^{-3} G.

C'est pourquoi, l'Institut de Physique de l'Université de Genève a fait installer, déjà pour un précédent travail¹⁾, deux chalets dans la région de Jussy, à une dizaine de km de Genève. Ils sont situés loin de toute habitation, loin de toute ligne téléphonique, de toute voie de tramway ou de train électrique, dans une région frontière où sans doute ne circulent que peu de courants dûs aux terres des centrales téléphoniques.

Ces chalets étaient d'abord placés l'un près de l'autre. Mais les pièces de fer, les transformateurs et les aimants des appareils de mesure contenus dans le chalet «électronique» distordaient trop le champ terrestre. L'éloignement du chalet «tête de mesure» à une distance de 20 m a supprimé ces effets.

Nous avons inspecté soigneusement ce dernier chalet pour en extraire toute trace de fer, et avons remplacé les vis et fiches nickelées par des pièces en laiton pur.

Chaque changement a produit une amélioration mesurable de la résolution.

Une partie de la tête de mesure à laquelle on ne pense pas, mais qui peut apporter une contribution notable à l'inhomogénéité, est le récipient qui reçoit l'échantillon de liquide. Nous avons dû bannir tout récipient de verre ordinaire dont les impuretés (par exemple le fer et ses oxydes), point toujours présentes, peuvent être fort gênantes et produire une inhomogénéité de l'ordre de $10 \mu\text{G}$. Le verre Pyrex semble être d'un emploi beaucoup plus sûr, de ce point de vue.

La thermostatisation de la tête de mesure est assurée par des ampoules d'éclairage qui ne contiennent que quelques milligrammes de nickeline par ampoule et qui par ailleurs ne rayonnent qu'un champ alternatif, dont l'effet, mesuré, est absolument négligeable.

Nous nous sommes laissés guider dans toute cette recherche d'homogénéité par la règle donnée par CHAPMAN et BARTELS⁷⁾: «Une variation de H_0 de $10 \mu\text{G}$ peut être produite par 1 g de fer placé à 1 m, ou par 1 kg de fer placé à 10 m,...»

Le champ d'appoint, destiné à compenser la variation diurne du champ terrestre, est fourni par un des groupes d'enroulements du système à 4 bobines construits par J. M. ROCARD¹⁾. Sa valeur devrait être ajustée l'an dernier entre -250 et $+250 \mu\text{G}$. L'inhomogénéité qu'il produisait était donc parfaitement négligeable ($\sim 0,1 \mu\text{G}$).

IIB. 2. Le balayage en champ

Le système de bobines cité ci-dessus comporte un autre groupe d'enroulements auquel nous avons appliqué une tension variable linéairement pour créer le champ δH qui permet de traverser la résonance. Vu la valeur de la constante du bobinage, $3,31 \mu\text{G}/\mu\text{A}$, les intensités de courant nécessaires à la création du champ de balayage sont suffisamment faibles pour que leur production ne présente pas de difficulté. Deux systèmes ont été utilisés qui sont décrits ci-dessous:

- a) Alimentons le groupe d'enroulements ci-dessus nommé, dont la constante est $k \cong 3,3 \text{ G/A}$, au moyen de 2 générateurs à courant continu, l'un étant un condensateur C primitivement chargé à la tension U_0 et débitant dans r au travers d'une résistance R , l'autre étant une pile créant dans r un contre-courant constant, réglable au moyen de R' et permettant ainsi de placer le zéro de balayage en un point arbitrairement choisi (fig. 11).

Soit une raie de résonance de largeur $\Delta H = 1/\gamma T$ à examiner, sur une largeur totale $n \cdot \Delta H$, la largeur de raie ΔH étant balayée en un temps $k' \cdot T$ assurant un passage lent ($k' > 1$). Soit l l'erreur tolérée due à la non linéarité du balayage, exprimée en % de ΔH .

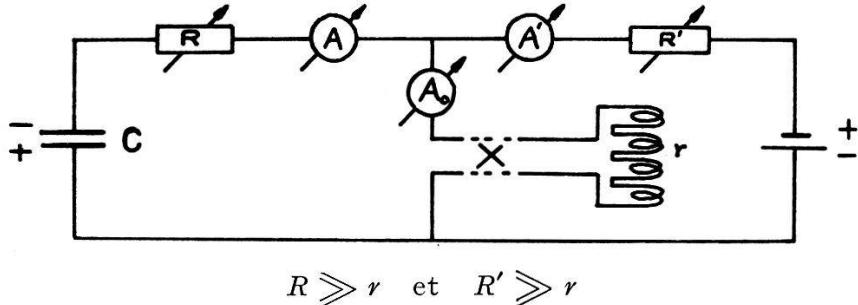


Fig. 11
Balayeur par décharge de condensateurs

On démontre que la tension minimum nécessaire à laquelle il faut charger C au début du balayage est

$$U_0 = \frac{k'}{64 l^2 \cdot k \cdot C \cdot \gamma}$$

où γ est le rapport gyromagnétique. Cette valeur ne dépend pas du temps de relaxation : si la raie est étroite (en champ), il faut produire un faible courant, variable pendant un temps long ; l'inverse est vrai si la raie est large ; en d'autres termes le produit courant \times temps est constant et U_0 , proportionnel à ce produit est constant lui aussi.

La résistance R sera déterminée par le temps de relaxation T et égale à

$$R_0 = \frac{k' T}{8 l C}$$

La tension U_0 permet de balayer commodément $\Delta H/10 l$. Il faut alors prendre la précaution d'inscrire des repères tous les ΔH , lors de l'enregistrement, par lecture d'un galvanomètre A_0 , afin de pouvoir interpoler linéairement entre ces points.

Si la tension appliquée est $U^* = \alpha^2 \cdot U_0$ est si $R^* = \alpha \cdot R_0$, la linéarité est conservée sur $\alpha \cdot \Delta H$ et le balayage total peut atteindre

$$\alpha \cdot \frac{\Delta H}{10 l}$$

Nous disposons d'une batterie de condensateurs de $260 \mu\text{F}$, de 500 V de tension de service, monté selon le schéma proposé ci-dessus. Le choix

de la tension U^* et de la résistance R^* offre de nombreuses possibilités de balayage. Par exemple si l'on se contente d'une non-linéarité de 2%, on peut balayer une largeur totale de $10 \Delta H$, sans avoir besoin de marquer aucun point intermédiaire, la largeur ΔH étant parcourus en un temps égal au triple du temps de relaxation (passage lent).

b) Diverses fabriques d'électronique fournissent des oscillateurs du type générateur de fonctions aux bornes desquels on peut prélever une tension variable de façon très linéaire; la tension «en dents triangulaires» a une période réglable de 10^{-3} s à 10^{+2} s. Cette deuxième limite ne nous suffisant pas pour la dernière partie de nos expériences, nous avons modifié l'appareil en lui adjoignant une capacité extérieure, faisant passer la valeur maximum de la période à 3200 secondes. La variation de champ obtenue avec cet appareil a été relevée par le magnétomètre enregistreur que nous décrivons plus loin; elle est visible à la figure 23.

II C. Tests du spectromètre

IIC. 1. Sensibilité

La sensibilité d'un spectromètre dépend essentiellement du rapport signal-sur-bruit.

Le bruit que nous avons observé a plusieurs origines. Il y a d'abord le bruit thermique dont nous avons parlé au chapitre précédent (I.4). Le bruit du pont est pratiquement seul visible, celui venant du premier étage d'amplification, étant, comme nous l'avons dit (II A. 4) rendu négligeable grâce à un transformateur d'adaptation.

A ce bruit thermique s'ajoute un bruit venu de l'extérieur, par induction électromagnétique dans la bobine, qui constitue malheureusement une excellente antenne. La tête de mesure est bien placée dans un blindage. Celui-ci est fait de 2 feuilles de cuivre de 0,5 mm d'épaisseur, plaquées intérieurement et extérieurement sur du bois. Mais on sait bien que l'efficacité d'un blindage diminue avec la fréquence! Le bruit extérieur induit atteint à certains moments une amplitude 4 à 5 fois plus grande que celle du bruit thermique.

La ligne aérienne 950 V triphasée, qui passe à proximité du laboratoire, crée un champ alternatif tournant, qui nous a longuement gêné. Le remplacement des 4 fils espacés par un câble compact a fortement réduit l'intensité de ce champ. L'orientation subséquente de la bobine, parallèlement à cette ligne, qui est fort heureusement perpendiculaire à la direction de H_0 , a permis d'annuler totalement la tension induite par le réseau, dont l'harmonique 39 (~ 1950 c/s) était situé bien près de notre fréquence de travail.

Le rapport signal-sur-bruit optimum observé, pour une concentration en hydrogène de $0,1 \text{ kg/dm}^3$ et pour la limite de la saturation en H_1 , est de 150, la constante de temps du lock-in étant voisine de 7 s. Encore faut-il que $T_2 \simeq T_1$. Il correspond de façon satisfaisante à la valeur théorique.

Les dérives, dues l'une au lock-in, l'autre aux variantes lentes de température dont nous avons déjà parlé, sont très faibles, au maximum de l'ordre de 1/6 du signal par heure de fonctionnement.

IIC. 2. Pouvoir de résolution

La limite du *pouvoir de résolution* (voir introduction) peut être estimée à $0,1 \mu\text{G}$: en effet l'inhomogénéité du système de bobines sur le volume de l'échantillon est de l'ordre de 10^{-4} ce qui, pour un champ d'appoint diurne de $500 \mu\text{G}$ conduit à $0,05 \mu\text{G}$.

La plus petite largeur de raie que nous ayons obtenue, celle du benzène est égale à $2,4 \mu\text{G} \pm 0,5 \mu\text{G}$. Si l'on tient compte de la relation $T_2 \ll T_1$ on trouve en utilisant la valeur moyenne publiée de $T_1 \simeq 18 \text{ s}$, une limite inférieure de la largeur de raie du benzène voisine de $2,1 \mu\text{G}$. C'est dire que l'élargissement de la raie du benzène, s'il y en a un, dû à l'inhomogénéité du champ H_0 , est bien faible et bien de l'ordre de grandeur indiqué.

Les fluctuations rapides du champ magnétique terrestre (cf. fig. 21) rendent toutefois l'accès de cette limite de $0,1 \mu\text{G}$ assez illusoire. Ces fluctuations dont l'amplitude peut atteindre quelques dizaines de μG et dont la période est de l'ordre de 10 secondes sont responsables d'une non uniformité du balayage qui se traduit comme un bruit supplémentaire. Ce «bruit de champ» se distingue du bruit thermique en ce qu'il est d'autant plus gênant que la raie à examiner est fine.

L'erreur relative introduite par ce bruit est inversément proportionnelle à la largeur de raie mesurée, lorsque les conditions géomagnétiques sont semblables; en d'autres termes l'erreur absolue est constante, comme le montre le tableau ci-dessous

<i>Substance</i>	<i>Largeur de raie $\Delta H_{(0)}$</i>
pentane	$12 \pm 2 \mu\text{G}$
cis-décaline	$41 \pm 2 \mu\text{G}$
cétane	$85 \pm 2 \mu\text{G}$

Il arrive parfois que le champ H_0 soit très stable pendant quelques minutes et permette des mesures fort précises. Le groupe des valeurs ci-dessous de largeurs expérimentales de la raie de la décaline a été relevé en 15 minutes ($H_1 \simeq 32 \mu\text{G}$).

<i>Passage N°</i>	<i>Largeur expérimentale ΔH</i>
1 aller	51,4 μG
1 retour	51,2 μG
2 aller	51,5 μG
2 retour	51,2 μG
3 aller	51,2 μG

IIC. 3. Etalonnage du champ de radiofréquence H_1

La détermination du rapport existant entre la tension appliquée aux bornes du pont et le champ de radiofréquence H_1 a été faite expérimentalement de 2 façons différentes :

a) On utilise la méthode donnée par ROCARD¹⁾, p. 420, méthode que nous ne redécrirons pas. On obtient ainsi environ 1,1 $\mu V/\mu G$ (à 10%).

b) Pour la détermination de T_2 de chaque substance examinée, le graphique $(\Delta H)^2 = f(H_1^2)$ a été tracé, H_1 étant d'abord reporté en unités de la graduation de l'atténuateur (cf. III. 1; 3^e méth.).

Or, la pente de la droite ainsi obtenue permet de calculer immédiatement la correspondance entre ces unités et la valeur de H_1 (Cette pente serait égale à $T_1/T_2 \approx 1$ pour de vrais liquides si H_1 était reporté directement en unités de champ). Nous avons fait cette mesure pour plusieurs déterminations de T_2 et avons trouvé 1,04 $\mu V/\mu G$, résultat satisfaisant à l'approximation $T_1/T_2 = 1$ près.

III. Résultats

III. 1. Largeur de raie et temps de relaxation T_2

Nous avons rappelé (I.2) que la largeur ΔH a pour valeur

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad \text{III.1.(1)}$$

Cette relation n'est correcte que si les hypothèses qui sont à la base du calcul de χ' et χ'' sont respectées, à savoir en particulier l'existence d'un temps de relaxation T_2 unique, caractéristique d'un amortissement exponentiel. De plus il doit s'agir d'un vrai liquide pour lequel l'agitation thermique est beaucoup plus rapide que le mouvement des spins sous l'influence du champ de radiofréquence, c'est-à-dire

$$\tau_c \ll \frac{1}{\omega_0}$$

où τ_c est le temps de corrélation qui est une mesure de la rapidité à laquelle s'effectue le mouvement brownien.

La mesure de la largeur de raie $\Delta H_{(0)}$ et par là-même la connaissance du temps de relaxation T_2 peut être troublée par diverses causes.

a) Lorsque le champ directeur n'est pas parfaitement homogène, les protons résonnent non pour une valeur $\delta H = 0$ unique mais pour les diverses valeurs de δH qui amènent le champ à la valeur H_0 requise. La raie est ainsi élargie. Nous avons déjà indiqué (II C.2) que l'inhomogénéité $\Delta H'$ du champ n'a joué qu'un rôle négligeable dans les mesures faites.

b) BRUCE *et al.*⁸⁾ ont calculé l'élargissement dû à la portion d'énergie perdue, transmise par les noyaux à la bobine de réception (*radiation damping*). Cet élargissement vaut $\Delta H'' = 2\pi\eta M_0 Q$ et est de l'ordre de $0,05 \mu\text{G}$ dans notre cas, ce qui est parfaitement négligeable. Nous l'avons vérifié en mesurant les largeurs de raies données par des échantillons de petites dimensions ($\eta \ll 1$).

c) La présence d'ions ou de molécules paramagnétiques dans la solution produit également un élargissement de la raie. C'est en particulier ce qui se passe si la substance contient de l'oxygène dissous. GIULOTTO⁹⁾ a déterminé que l'élargissement $\Delta H'''$ ainsi produit est de l'ordre de $3\mu\text{G}$ pour de l'eau normalement saturée en O_2 . Il a donc été nécessaire de dégazer par fusion ou ébullition sous vide toutes les substances dont la largeur de raie est de l'ordre de $30 \mu\text{G}$ et moins.

d) Un effet de self diffusion¹⁰⁾ produisant un élargissement

$$\Delta H^{\text{IV}} = \sqrt[3]{\frac{DG^2}{12\gamma}}$$

D constante de self diffusion

est parfois gênant dans des champs inhomogènes présentant un gradient G ; cet élargissement est parfaitement négligeable pour nous

$$(\Delta H^{\text{IV}} \sim 10^{-3} \mu\text{G}) .$$

La mesure de la largeur de raie se fait habituellement en soumettant l'échantillon à un champ H_1 très petit de façon à ce que

$$\Delta H \simeq \Delta H_{(0)} \equiv \frac{1}{\gamma T_2} .$$

Cette mesure n'est précise que si le rapport signal/bruit est suffisant pour pouvoir travailler très en-dessous de la saturation. Nous n'avons pas pu procéder ainsi et avons été obligés de tenir compte de l'élargissement dû au champ de radiofréquence.

Trois méthodes ont été utilisées:

1. On tient compte de la valeur de H_1 en calculant approximativement $\Delta H_{(0)}$, par

$$\Delta H_{(0)}^2 = \Delta H^2 - H_1^2$$

ce qui n'est vrai que pour $T_1 \approx T_2$.

On obtient par exemple $\Delta H_{(0)} = 2,5 \mu\text{G}$ pour le benzène.

2. On enregistre, pour une valeur donnée de H_1 , une courbe d'absorption et une courbe de dispersion. Pour un écart δH du centre de la résonance le rapport des amplitudes de u et v vaut

$$\frac{u}{v} = \frac{\delta H}{\Delta H_{(0)}}$$

La courbe de u/v en fonction de δH est donc une droite de pente $1/\Delta H_{(0)}$. Appliquée aux courbes de la figure 3, cette méthode donne $\Delta H_{(0)} \approx 40 \mu\text{G}$ pour la décaline (fig. 12). Remarquons que cette méthode ne nécessite pas d'étalonnage du champ de radiofréquence.

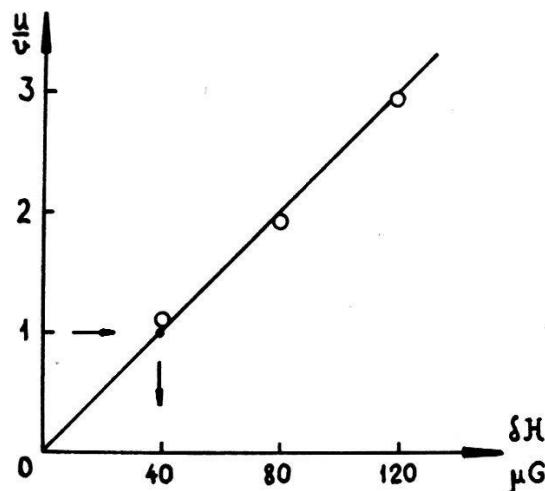


Fig. 12
Détermination de $\Delta H_{(0)}$ pour la décaline

3. On utilise la relation III. 1. (1) en traçant la courbe

$$(\Delta H)^2 = \frac{T_1}{T_2} \cdot H_1^2 + \Delta H_{(0)}^2$$

L'ordonnée à l'origine de la droite ΔH^2 en fonction de H_1^2 donne la valeur $\Delta H_{(0)}^2$. Il n'est pas nécessaire que le champ H_1 soit étalonné: on peut porter en abscisses le carré de la tension appliquée au pont au lieu de H_1^2 . On obtient par exemple $\Delta H_{(0)} = 2,4 \mu\text{G}$ pour le benzène.

Les valeurs rassemblées dans le tableau 1 ont été établies après de nombreux enregistrements dont on a tiré des moyennes soigneuses; nous avons dit (II C. 1) l'influence des fluctuations du champ terrestre sur la précision des mesures.

Les valeurs indiquées pour le pentane et le cyclohexane sont probablement trop élevées, les substances n'ayant pas été dégazées. La tétraline n'a pas été désoxygénée, car elle est réductrice: elle donne spontanément un hydroperoxyde.

Tableau 1

Substance		$\Delta H_{(0)}$
Benzène		C_6H_6
Pentane	*	C_5H_{12}
Eau		H_2O
Eau		H_2O
Tétraline		$C_{10}H_{12}$
Cyclohexane	*	C_6H_{12}
cis-Décaline		$C_{10}H_{18}$
Cétane		$C_{16}H_{34}$
Nitrométhane raie centrale		CH_3NO_2
Squalane		$C_{30}H_{54}$
		$2,4 \pm 0,5 \mu G$
		$12 \pm 2 \mu G$
		$14 \pm 2 \mu G$
		$17 \pm 1 \mu G$
		$21 \pm 2 \mu G$
		$25,5 \pm 1 \mu G$
		$41 \pm 2 \mu G$
		$85 \pm 2 \mu G$
		$130 \pm 4 \mu G$
		$\sim 980 \mu G$
		$t = 20^\circ C$
		$t = 10^\circ C$
		$t = 20^\circ C$

La connaissance de la largeur de raie permet de trouver immédiatement le temps de relaxation T_2 correspondant.

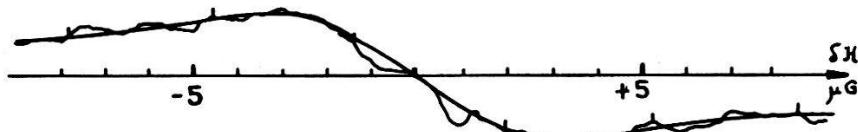


Fig. 13
Benzène: dispersion: $H_1 \cong 1,5 \mu G$

La prévision théorique du temps de relaxation T_2 est délicate, des hypothèses simplificatrices devant être faites au départ. Elle a été effectuée pour deux des substances que nous avons étudiées:

a) l'eau, par BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND¹¹), qui obtiennent

$$T_2 \simeq 3,0 \text{ s } **)$$

*) Voir la remarque dans le texte.

**) D'autres auteurs, modifiant quelque peu le modèle théorique utilisé, arrivent à $T_2 \sim 2,2 \text{ s}$. C'est pourquoi il faut considérer ces valeurs théoriques comme une approximation.

b) le benzène, par GIULOTTO⁹⁾ qui évalue T_1 à environ 6 secondes ce qui conduit à une valeur de T_2 voisine de

$$T_2 \simeq 5 \text{ s.}$$

Les temps de relaxation de ces mêmes substances ont été mesurés récemment par plusieurs chercheurs. Nous en donnons les valeurs dans le tableau 2. Tous les résultats ne coïncident pas entre eux; les écarts ne sont toutefois pas grands (sauf dans un cas pour le benzène) et pourraient être dûs à des différences dans la préparation des échantillons. Il nous semble en tout cas hasardeux de donner une autre explication tant que l'on ne possède pas plus de résultats expérimentaux mieux comparables au point de vue de la méthode et de l'intensité du champ appliqué.

III. 2. Formes de raies

Introduction

Le spectromètre que nous avons décrit est capable de restituer des raies dont la largeur, et par conséquent la forme dépendent de la substance étudiée seulement, l'élargissement expérimental étant négligeable.

Aussi avons nous cherché à relever des formes de courbes et à déceler des écarts à la forme de Lorentz, qui est de règle pour les liquides usuels, auxquels on applique le formalisme de Bloch. Nous avons choisi pour cela des substances dans lesquelles le mouvement brownien doit être perturbé par la non sphéricité des molécules. Les mouvements de rotation de celles-ci, en particulier, doivent présenter une anisotropie d'autant plus grande que la molécule est plus longue.

Avant de donner les résultats auxquels nous sommes arrivés, indiquons quels sont les écarts que nous pouvons attendre. Un liquide quelconque doit donner une courbe située entre celle de Lorentz (vrais liquides) et celle de Gauss (réseau rigide). L'écart maximum entre ces deux courbes est de 5% de leur amplitude dans l'intervalle $- \Delta H$ à $+ \Delta H$, où ΔH est la demi-largeur à mi-hauteur. Il est donc bien faible pour pouvoir être décelé de façon sûre. Par contre à $\pm 1,7 \Delta H$ déjà, l'amplitude de la courbe de Gauss n'est plus que le 50% de celle de la courbe de Lorentz. C'est donc sur les queues de courbe que la recherche doit porter; ceci explique pourquoi nous avons pris tant de soin à réduire les dérives, fort gênantes dans cette détection. Pour cette raison, nous avons souvent préféré l'intégration visuelle à l'intégration électronique.

Les corps qui sont les plus aptes à donner des écarts sensibles sont ceux dont les molécules sont en forme de disques plat ou de chaîne longue. Le benzène et certains de ses dérivés entrent dans la première catégorie, les hydrocarbures non ramifiés dans la seconde.

Tableau 2

G. MEIGOOM et D. GILL Chercheur et référence Rev. Sc. Inst. 29, 688 (1958)	L. GIULORTO et G. LANZI Arch. Sci. 7 ^e Coll. Ampère 11, 250 (1958)	G. HOCH-STRASSER Arch. Sci. 8 ^e Coll. Ampère 12, 164 et 12, 132 (1959)	I. SOLOMON Arch. Sci. 8 ^e Coll. Ampère 12, 164 et J. Phys. Rad. 20, 786 (1959)	G. POWLES et C. CUTLER 8 ^e Coll. Ampère 12, 135 et Nature 84, 1123 (1959)	G. BONERA L. CHIODI, L. GIULORTO et G. LANZI Il nuovo Cimento 14, 119 (1959)
Méthode	échos de spins	arrêt d'un passage rapide adiabatique	passage lent	échos de spins rotatoires	échos de spins
Champ H_0	7000 G	champ élevé	0,45 G	2000 G et 6500 G	0,75 G
Température	?	22°	20°	24°	25°
Eau, T_2 en sec	~2,7	2,8	2,7 ± 0,2	2,65 ± 0,1	2,7 ± 0,3
id., valeur corrigée pour 25°	—	3,1	3,0	2,65	2,7
Benzène, T_2 en sec	~10	—	16 ± 3	18,5 ± 1,5	11 ± 1
id., valeur corrigée pour 25°	—	—	17	18,5	11

Résultats

0) Eau (H_2O). Des mesures préliminaires effectuées sur l'eau nous ont montré (fig. 14) que la raie est rigoureusement lorentzienne non seulement au centre, mais assez loin dans les ailes de courbe.

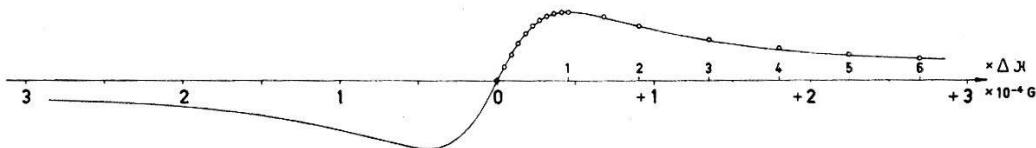


Fig. 14

Eau : dispersion : — courbe expérим. o points théoriques (Lorentz) : $H_1 \simeq 45 \mu G$

Ce résultat n'est pas étonnant, la molécule n'étant que relativement peu dissymétrique.

1a) *Benzène* (C_6H_6). Le benzène serait fort intéressant à étudier, le rapport «diamètre/épaisseur» de la molécule étant voisin de 2,5. Les variations rapides du champ terrestre excluent toutefois toute possibilité de relevé précis de la forme d'une raie aussi fine que celle de ce produit (cf. fig. 13). Nous indiquons en conclusion quels moyens nous pensons utiliser pour tourner cette difficulté.

1b) *Tétraline* ($C_{10}H_{12}$). Le choix du naphtalène serait au moins aussi judicieux que celui du benzène, si ce corps n'était solide. Mais ses dérivés hydrogénés sont liquides; il est vrai qu'ils n'ont pas un caractère aussi marqué de molécules plates. La tétraline (tétrahydronaphtalène) qui est obtenue par hydrogénéation d'un des cycles benzéniques du naphtalène a l'avantage de ne pas nécessiter de dégazage parce que très réductrice.

La figure 15 montre la forme des courbes d'absorption pour diverses valeurs de champ H_1 . La faible valeur de la largeur de raie ($\sim 20 \mu G$), comparée aux fluctuations du champ terrestre nous a obligé à effectuer, pour chaque valeur de H_1 , une vingtaine d'enregistrements, puis à choisir parmi ceux-ci ceux qui présentaient le plus de régularité et à en tracer la valeur moyenne. Il serait incorrect cependant, malgré ces précautions, de donner une analyse mathématique de ces courbes.

Pour H_1 voisin de la saturation ($H_1 \simeq \Delta H_{(0)}$) la courbe est lorentzienne. Par contre si H_1 est plus faible, la courbe s'éloigne de celle de Lorentz et semble se rapprocher de celle de Gauss, sans cependant s'y identifier.

1c) *Décaline* ($C_{10}H_{18}$) (Décahydronaphtalène). Naphtalène complètement hydrogéné, la décaline présente 2 isomères dont nous n'avons examiné que la forme cis-. Malgré un rapport d'environ 1,75 entre les dimensions extrêmes (comme pour la tétraline), nous n'avons relevé aucun écart à la forme de Lorentz (fig. 3).

2a) *Cétane* ($C_{16}H_{34}$) (*n*-hexadécane). La quantité insuffisante de cétane que nous avions à disposition ne nous a pas permis d'obtenir une courbe publiable. Nous pouvons, cependant, affirmer d'une part qu'elle est plus proche de celle de Gauss que de celle de Lorentz, d'autre part que le rapport des temps de relaxation T_1/T_2 est supérieur à l'unité, étant donné que l'amplitude du signal à la limite de la saturation, proportionnel à $\sqrt{T_2/T_1}$, est plus faible que prévu.

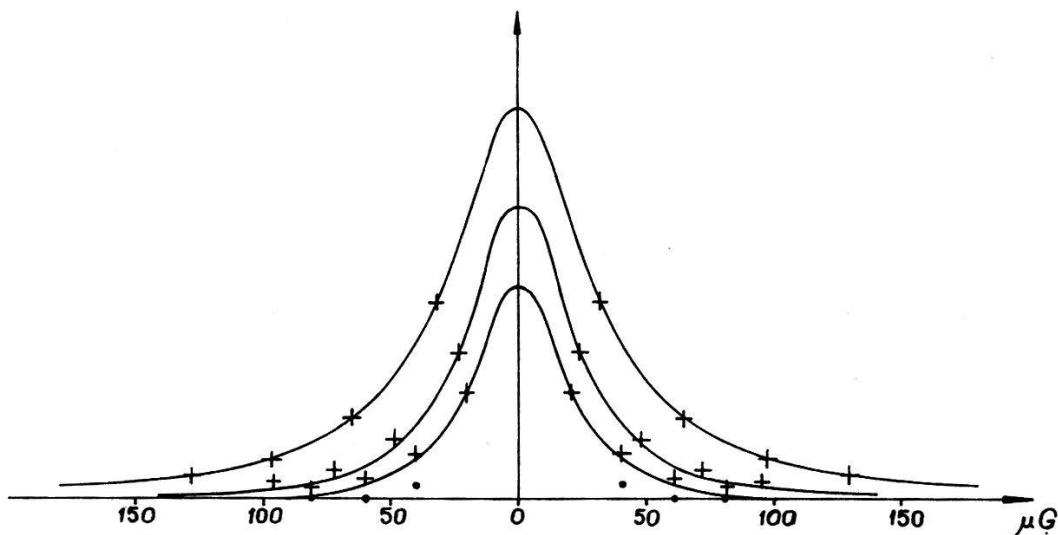


Fig. 15

Tétraline: absorption: $H_1 = 6,5 \mu G$, $12 \mu G$ et $23 \mu G$

— courbes expérimentales + points théoriques (Lorentz) pour $n \cdot \Delta H$
• points théoriques (Gauss) pour $n \cdot \Delta H$ (pour $H_1 = 6,5 \mu G$ seulement)

2b) *Squalane* ($C_{30}H_{62}$) (hexaméthyltétracosane).

Cette substance ayant été étudiée beaucoup plus à fond, nous lui consacrons le prochain paragraphe.

III.3. Forme de la raie du squalane

Le squalane*) est un liquide qui a la viscosité d'une huile légère alors que le *n*-tétracosane, dont il dérive, est solide à la température ambiante.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente des caractéristiques intéressantes :

1. La raie est très large: $\Delta H_{(0)} \sim 10^{-3} G$. Cette valeur est à comparer avec la largeur obtenue pour les liquides habituels $\sim 10^{-5} G$, pour le cétane $\sim 10^{-4} G$, pour les cristaux liquides $\sim 10^{-1} G^{20}$) et les solides $\sim 1 G$.

*) Cette substance, ainsi que le cétane, a été obligamment mise à notre disposition par l'Institut français du Pétrole (Paris).

2. L'amplitude de la raie d'absorption est maximum pour $H_1 \sim 0,5 \times 10^{-3}$ G et est plusieurs fois plus faible que celle que donne un liquide usuel (eau par exemple) à la limite de la saturation. Il est donc probable que le rapport T_1/T_2 , pour autant qu'on ose encore parler d'un tel rapport, est très différent de un.

3. On remarque, dans le relevé de courbe fait de façon précise (fig. 16) que celle-ci se situe très près de la courbe de Gauss et que ses ailes, comme celle de cette dernière, tendent rapidement vers zéro. Il n'est donc pas possible de l'interpréter comme une somme de courbes de Lorentz.

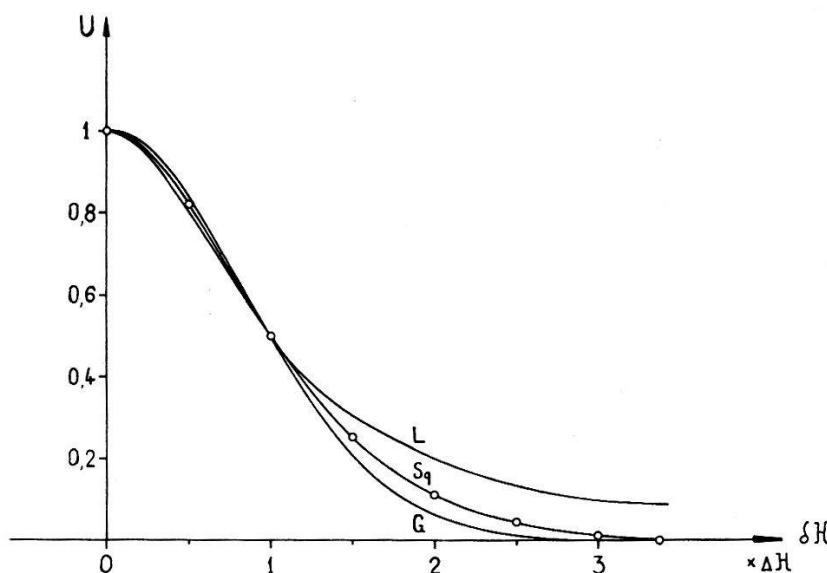


Fig. 16
Squalane: absorption
Sq courbe expérimentale; G courbe de Gauss; L courbe de Lorentz

Les ordonnées de la courbe expérimentale moyenne étant précises à 0,01 près, nous avons pu les utiliser pour tracer.

$$\log U = f(\delta H)^2$$

Cette dernière courbe (fig. 17), composée de 2 segments de droite, suggère immédiatement de représenter $U(\delta H)$ par une somme de 2 courbes de Gauss :

$$U = k \left\{ \frac{A}{\sqrt{2\pi} a} e^{-(\delta H)^2/2 a^2} + \frac{B}{\sqrt{2\pi} b} e^{-(\delta H)^2/2 b^2} \right\}$$

où a^2 et b^2 sont les *seconds moments* des 2 courbes, et A et B les nombres de protons qui donnent naissance aux raies de seconds moments a^2 et b^2 , respectivement.

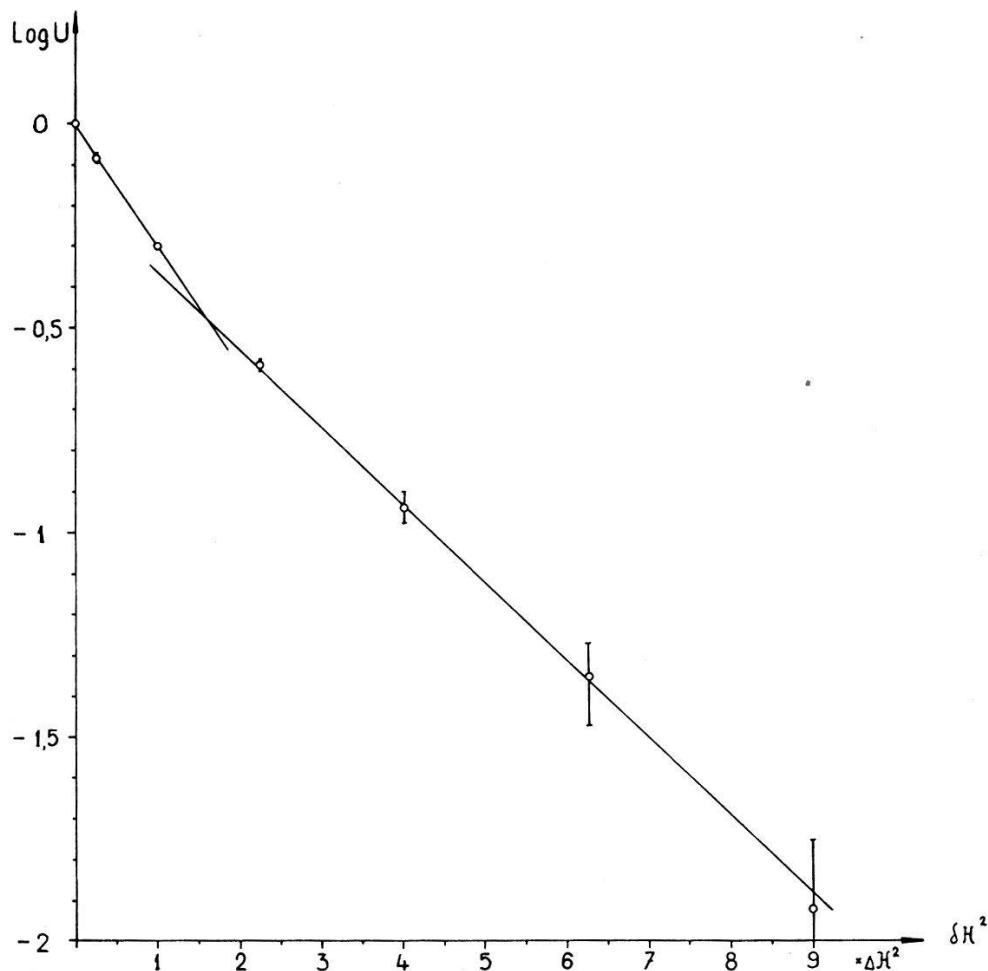


Fig. 17
Squalane: absorption: $\log U = f(\delta H)^2$

Les coefficients A et B doivent être normalisés en tenant compte que la molécule contient 62 protons

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{A}{\sqrt{2\pi}a} e^{-(\delta H)^2/2a^2} + \frac{B}{\sqrt{2\pi}b} e^{-(\delta H)^2/2b^2} \right) d\delta H = 62$$

Le calcul donne

$$A \cong 49_3 \text{ protons} \quad B \cong 12_7 \text{ protons}$$

$$a \sim 1,05 \cdot 10^{-3} G \quad b \sim 0,54 \cdot 10^{-3} G. \quad *)$$

La courbe ainsi définie analytiquement passe à mieux que 0,005 près de tous les points expérimentaux.

*) La précision sur le rapport a/b est l'ordre de 1% quoique les quantités a et b ne soient pas déterminées à cette précision en valeur absolue.

Avant d'essayer d'interpréter ces résultats, il faut faire deux remarques:

1. Les 62 protons de la molécule ne sont pas tous équivalents. Ils se divisent en 12 protons appartenant aux 4 groupes méthyls γ d'extrémités, 12 protons des 4 groupes méthyls β fixés latéralement et 38 protons de la chaîne principale (6 protons $-\text{CH}-$ et 32 protons $-\text{CH}_2-$). Ces protons ne peuvent se distinguer les uns des autres par un «shift» chimique, puisque le champ directeur H_0 est très faible.

2. Les racines carrées a et b des seconds moments sont à peu près dans le rapport 2 à 1.

Aussi proposons-nous l'explication provisoire suivante:

1. Les molécules étant très longues s'agglomèrent en «essaims» (swarms de STEWART²¹) en «domaines cybotactiques» comprenant un nombre de molécules de l'ordre de 10^3 . A l'intérieur de ces domaines les molécules sont parallèles les unes aux autres.

Le mouvement brownien se réduit au mouvement des domaines les uns par rapport aux autres. Ce mouvement étant beaucoup plus lent le rétrécissement par mouvement est beaucoup plus faible que pour un «vrai» liquide. On a affaire, en quelque sorte, à des microcristaux animés de mouvements relatifs. Ceci explique l'apparence gaussienne de la raie.

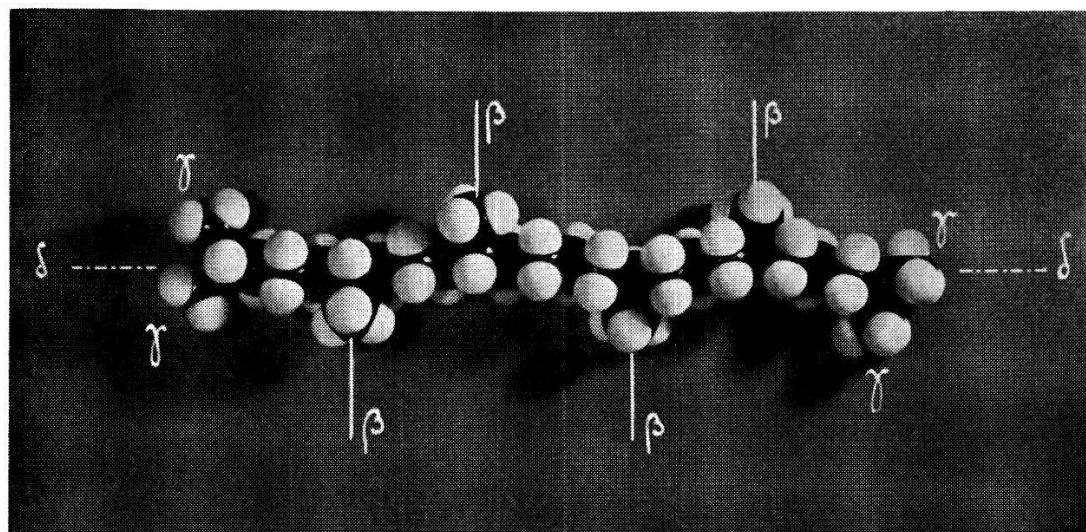


Fig. 18
Squalane $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$

2. La raie «B» produite par la résonance d'un nombre de protons voisins de 12 ($B \approx 12,7$) doit être attribuée à l'un des ensembles de 4 groupes méthyls β ou γ , et la raie «A» au reste des protons de la molécule.

3. La valeur de b voisine de $1/2 a$ incite à penser que le groupe B est composé de 4 groupes méthyls animés d'un mouvement de rotation au-

tour des axes C-CH₃. En effet, GUTOWSKY et PAKE^{21b)} ont montré que la rotation des groupes méthyls appartenant aux molécules d'une substance en poudre, rotation autour des axes C-CH₃ répartis statistiquement dans toutes les directions, réduit le second moment de la raie d'un facteur 4 et donc sa racine d'un facteur 2.

4. Il y a lieu d'attribuer cette raie «B» aux groupes méthyls β latéraux. Cette attribution est impérative, si la molécule est animée d'un mouvement général de rotation le long de son grand axe δ . En effet, la rotation des groupes méthyls β autour de leurs axes C-CH₃ combinée avec une rotation générale de la molécule autour de δ aurait pour effet d'amincir la raie «B» d'un facteur 2 environ. Par contre, la rotation des groupes méthyls γ autour de leurs axes C-CH₃, combinée avec une même rotation générale, produirait un rétrécissement de la raie – créée par les protons de ces groupes – 9 fois plus important (facteur 18 env.).

Le facteur de réduction de la racine carrée du second moment par deux rotations indépendantes autour d'axes différents est en effet égal à

$$\frac{2}{|3 \cos^2 \alpha - 1|} \quad (21 \text{ ter})$$

où α est l'angle des 2 directions des axes de rotation, très voisin de 90° pour les groupes β et de 57° pour les groupes γ .

Si, par contre, la molécule ne tourne pas le long de son grand axe, cette attribution n'est plus impérative. Cependant les groupes β sont assez éloignés des protons voisins; ceux-ci sont disposés assez régulièrement. La rotation des groupes β autour de leur axe C-CH₃ est donc plausible. Par contre, les groupes γ «s'enrènent» deux à deux; les distances interatomiques des protons sont faibles. La rotation des groupes γ autour de leur axe C-CH₃ est moins probable.

HERZBERG^{21q)} indique que la barrière de potentiel qui empêche la rotation des groupes méthyls dans (CH₃)₂CHCH₂CH₃ est de 8000 cal/mole; cette barrière est beaucoup plus élevée que pour tous les autres composés méthylés (par exemple CH₃(CH₂)₃CH₃, (CH₃)₂CCH₂, CH₃CH₃, etc.).

On trouve dans cette valeur exceptionnellement grande une confirmation de la supposition que les groupes méthyls γ du squalane ne tournent pas.

Cette interprétation mérite d'être confirmée par des calculs théoriques beaucoup plus approfondis et par des contre-expériences portant, en particulier, sur des chaînes sans groupe méthyl et sur la modification des formes de raies en fonction de la température.

Si elle se révélait exacte, nous disposerions là d'un moyen d'étude de la structure des chaînes longues permettant par exemple de déterminer le nombre de groupes méthyls fixés sur la chaîne principale d'un hydrocarbure.

La contre-interprétation la plus acceptable, nous semble-t-il, est celle qui suppose la présence de 2 isomères à temps de relaxation différents. Ces deux isomères donneraient naissance aux raies «A» et «B». Toutefois, les positions possibles des groupes CH₃ latéraux le long de la chaîne sont en nombre tel, que plusieurs isomères (4 au moins) doivent pouvoir exister. Aussi, nous semble-t-il peu probable que le squalane dont nous disposons ne contienne que 2 de ces isomères et les contienne justement dans le rapport de 13 ± 1 à 49 ± 1.

IV. Mesure du champ magnétique terrestre

IVA. Introduction

IVA.1. Le champ magnétique terrestre

Sans vouloir entrer dans trop de détails, que l'on trouvera dans la littérature spécialisée⁷⁾, nous indiquerons cependant, en tête de ce chapitre, quels sont les éléments essentiels du champ terrestre et de ses variations.

Le champ magnétique terrestre, dont la cause et l'origine sont mal localisées et connues, varie de 0,25 à 0,7 G suivant les régions; il est de 0,5 G environ en Europe. Son gradient en fonction de l'altitude y est de l'ordre de 100 μG/km, celui en fonction de la latitude de l'ordre de 1 à 10 μG/km, à condition, bien entendu, qu'il n'y ait pas d'anomalies locales.

La variation séculaire du champ terrestre est faible, actuellement de l'ordre de + 300 μG/an en Suisse; nous l'avons fort bien détectée. Quant aux variations périodiques, la plus importante est la variation diurne: le champ terrestre décroît rapidement dans la matinée, passe par un minimum vers midi (heure locale), puis remonte lentement dans l'après-midi et la soirée. L'amplitude de cette variation est maximum en juin (500 μG environ) et minimum en janvier (~ 50 μG). Sans être trop gênante quand elle est régulière, cette variation nous a obligé à corriger, au cours de la journée, la valeur du champ d'appoint plaçant le spectromètre au centre de la résonance.

A ces diverses variations se superposent un certain nombre de perturbations non périodiques. Parmi celles-ci, il faut citer les orages magnétiques, d'une intensité telle que parfois la valeur du champ a varié de plus de 10% (orage magnétique de 1859). Il est bien entendu impossible de faire des relevés de spectres de RMN pendant de tels orages: les courbes enregistrées sont difformes et ne présentent en particulier plus aucune symétrie.

On peut enfin enregistrer (voir fig. 25) des oscillations de faible amplitude (5 à 50 μG), d'une période voisine de 25 secondes et d'une durée de quelques minutes (22, 23). Ces oscillations sont suffisamment gênantes en RMN pour que nous songions à les mesurer pour les compenser.

On remarquera, dans ce qui précède, que les variations de grande amplitude sont des variations lentes, sauf cas exceptionnel; l'enregistrement publié par SAUZADE et STEFANT²⁴⁾ montre, par contre, qu'il existe des variations très rapides (période ~ 1 s), dont l'amplitude est de l'ordre de $0,1 \mu\text{G}$.

IV A.2. Méthodes classiques de mesure

Les observatoires géomagnétiques et les prospecteurs utilisent quotidiennement des *variomètres*, dans lesquels le couple exercé par le champ terrestre, ou l'une de ses composantes, sur un dipôle magnétique est opposé à un couple d'origine gravifique, élastique, magnétique ou autre (balance de SCHMIDT, magnétomètre de torsion, etc.). Sensibles à la température, sensibles au vieillissement du barreau aimanté qui en est l'organe principal, ils doivent être utilisés avec soin. En particulier, leurs indications doivent être régulièrement comparées avec celles qu'on obtient par la méthode de Gauss et Lamont (mesure de la période d'oscillation d'un dipôle magnétique M dans le champ terrestre H , donnant M/H , suivie de la mesure de la déflexion d'un dipôle auxiliaire sous l'influence du dipôle M , donnant $M-H$), qui est la seule méthode classique «absolue». Leur précision peut atteindre $10 \mu\text{G}$.

Un autre magnétomètre a été mis au point dans un passé relativement récent²⁵⁾. Il est composé d'un barreau d'un matériau très perméable, orienté dans la direction de la composante à mesurer du champ terrestre, et qui peut être aimanté à saturation par un champ alternatif créé par un courant sinusoïdal de fréquence ν circulant dans une bobine entourant le barreau. En l'absence de champ continu, la magnétisation est elle-même alternative de fréquence ν accompagnée d'harmoniques impairs 3ν , 5ν , etc. L'application d'un champ extérieur continu (le champ terrestre par exemple) rend le parcours du cycle d'hystérésis dyssymétrique: il apparaît des harmoniques pairs. La mesure du taux de ces harmoniques est une mesure du champ extérieur. Un tel magnétomètre doit être étalonné par comparaison; sa précision est voisine de $100 \mu\text{G}$.

Enfin, l'intégration de la tension induite par les variations du champ terrestre dans une bobine permet une mesure fort sensible des variations rapides²⁴⁾. Un appareil basé sur ce principe ne réagit bien entendu pas aux variations lentes.

IV A.3. Méthodes de mesure basées sur la résonance magnétique

L'équation

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

établit une relation rigoureuse entre le champ magnétique directeur et la fréquence de résonance. Le rapport gyromagnétique est constant (une

influence de la valeur du champ sur la valeur de γ a cependant été proposée par SCHMIDT²⁶⁾) et ne dépend en particulier pas de la température; la mesure du champ terrestre peut donc, grâce à la RMN, être ramenée à la mesure d'une fréquence.

Comme γ est connu à 10^{-5} près, la détermination absolue du champ peut être faite par ce moyen à $5 \mu\text{G}$ près, le repérage des variations pouvant être plus précis encore.

Deux magnétomètres mesurant la fréquence de résonance des protons dans le champ terrestre ont été mis au point cette dernière décennie. Nous en rappellerons brièvement le principe, sans cependant les décrire en détail.

1. *Magnétomètre à précession libre de PACKARD et VARIAN*²⁷⁾. Il est formé très simplement d'un échantillon d'eau ou de benzène, par exemple, d'un dm^3 de volume environ, enveloppé d'un solénoïde dont l'axe est *approximativement* perpendiculaire à la direction du champ terrestre. Un intense courant continu de polarisation est envoyé dans le solénoïde pendant un temps de l'ordre de T_1 . Ce courant est alors coupé en deux temps, pour des raisons de commodité. Les protons, polarisés dans une direction à peu près normale à la direction du champ terrestre, se mettent alors à précesser à la fréquence de Larmor, en induisant dans la bobine de prépolarisation une tension sinusoïdale décroissant exponentiellement avec une constante de temps T_2 .

Cette tension est amplifiée, puis appliquée, soit à un compteur de fréquences²⁷⁾, soit à un oscilloscophe cathodique en même temps qu'une fréquence de référence²⁶⁾.

On démontre facilement d'une part que le temps optimum de comptage de la fréquence est voisin de T_2 , d'autre part que la précision relative est donnée par

$$\frac{1}{\varrho \omega_0 T_2}$$

et la précision absolue par

$$\frac{\Delta H(0)}{\varrho}$$

(pour $\varrho = 100$, $\omega_0 = 2\pi 2000 \text{ c/s}$, $T_2 = 1 \text{ s}$ on obtient une précision de 10^{-6}).

Toutefois, il y a peu de temps encore, la précision n'était pas limitée par des conditions d'ordre nucléaire, mais par le compteur de fréquence, qui ne pouvait effectuer une mesure assez précise dans le temps T_2 . Les compteurs de fréquences actuels ne présentent plus ce défaut.

La méthode de précession libre a trois grands avantages. La «tête de mesure» (bobine + échantillon) est légère et peut facilement être aéroportée. Son orientation n'est pas du tout critique. Enfin et surtout, la

mesure est une mesure absolue, en ce sens qu'elle n'est affectée d'aucune dérive. C'est pourquoi plusieurs observatoires géomagnétiques l'ont adoptée pour le contrôle des variomètres.

Elle présente, par contre, le défaut d'être une mesure «point par point» (un temps voisin de $2 T_1 + T_2$ s'écoule entre 2 mesures).

2. Magnétomètre Abragam. Constatant que la méthode de précession libre nécessitait d'une part un gros échantillon, d'autre part une importante source de courant pour la prépolarisation, ABRAGAM, COMBRISSON et SOLOMON ont proposé de remplacer la prépolarisation par la polarisation dynamique²⁸⁾. Un petit échantillon d'eau dopée d'un peu de disulfonate de peroxyamine est soumis à un champ de radiofréquence saturant une des fréquences de résonance électronique des ions disulfonates. Une polarisation nucléaire extrêmement intense est alors obtenue grâce au couplage électrons-noyaux.

Cette polarisation étant négative, ce très simple appareil devient, dans certaines conditions d'accrochage, un auto-oscillateur du type «maser». La tension recueillie dans une bobine orthogonale au champ terrestre et au champ de radiofréquence est alors appliquée à un compteur de fréquences.

La perte de précision due à l'élargissement de la raie (qui passe de 16 à 80 μG de demi-largeur à mi-hauteur) est largement compensée par le gain considérable en signal. Un rapport signal sur bruit de 100 obtenu avec un échantillon de 0,1 l a donné une précision de

$$80 \mu\text{G} : 100 \simeq 1 \mu\text{G}.$$

L'entraînement de fréquence (*pulling*) produit par la fréquence propre d'oscillation du circuit de la bobine est presque négligeable.

La méthode est extrêmement élégante en ce que «l'oscillateur» fonctionne continûment. La mesure reste une mesure point par point.

3. Magnétomètre à vapeur de Rubidium. La liste des magnétomètres de résonance ne serait pas complète si nous ne citions le magnétomètre de résonance électronique à vapeur de Rubidium «pompé optiquement»^{29, 30)}. Malgré une mise au point qui semble être difficile, cet appareil est promis à un bel avenir, puisqu'il atteint déjà une précision voisine de 1 μG ; de plus, les temps de relaxation électronique étant beaucoup plus courts, les mesures pourront être plus fréquentes.

IV B. Magnétomètre utilisant la résonance en régime permanent

Le spectromètre nucléaire décrit au chapitre II ayant une résolution suffisamment élevée, nous l'avons utilisé pour des mesures de champ ter-

reste. Des trois méthodes décrites ci-dessous, la première se prête à un enregistrement précis point par point, la seconde a un enregistrement continu mais de courte durée, la troisième a un enregistrement permanent, automatique et continu.

IVB. 1. Enregistrement par passage au travers de la résonance

Le pointé du centre d'une courbe de dispersion obtenue en passage lent permet de déterminer de façon précise la valeur du champ de résonance. Pour cela, le champ de radiofréquence H_1 doit répondre à la condition.

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$$

pour que le signal soit celui dont le centre puisse être repéré avec le plus de précision.

La précision absolue de ce repérage est alors donnée par

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{2} \Delta H(0)}{\varrho}$$

Avec les conditions expérimentales que nous avons citées plus haut, un échantillon d'eau permet une mesure d'une précision théorique voisine de

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{15 \mu G}{150} < 0,1 \mu G$$

L'utilisation d'un échantillon à temps de relaxation plus long, placé dans les mêmes conditions de limite de saturation, a peu de sens, le champ terrestre présentant pendant le temps de mesure des variations bien supérieures à la précision qu'on obtiendrait.

Le centre de la courbe de dispersion peut être défini – si l'on connaît mal ou pas le niveau zéro – soit a) comme demi-abscisse entre extremums, soit b) comme demi-ordonnée entre ces mêmes points. Ces deux centres coïncident, d'une part si la constante de temps du lock-in n'a pas d'effet sur la forme de la courbe, d'autre part si, pendant le passage, le champ terrestre est constant, ou s'il dérive à vitesse constante. De toute façon le second des centres est mieux défini que le premier.

Nous avons procédé le 11 mars 1959 à un relevé précis à mieux que $1 \mu G$ de la valeur du champ terrestre pendant une durée de 13 heures.

Les champs magnétiques d'appoint de $250 \mu G$ au maximum, étaient fournis, l'un par un groupe de bobines alimentées par un courant réglable au cours de la journée par potentiomètre et lu à $0,1 \mu A$ près ($\sim 0,2 \mu G$),

l'autre par un autre groupe de bobines connectées au balayeur décrit au § II B.2, b), dont le courant était également apprécié à $0,1 \mu\text{A}$ près ($\sim 0,3 \mu\text{G}$). Cette dernière lecture était reportée par un marqueur sur la bande d'enregistrement.

Ne disposant pas d'un magnétomètre de comparaison nous nous sommes contentés, pour tester la précision du pointé des centres, de déterminer l'écart statistique des centres a) et b) des courbes obtenues à champ croissant; il est de $2,8 \pm 1,5 \mu\text{G}$ (moyenne sur 160 points); la valeur $2,8 \mu\text{G}$ provient de la déformation de la courbe due au lock-in; l'imprécision du pointé du centre b), causée essentiellement par les variations de H_0 pendant la mesure, est donc inférieure à $0,75 \mu\text{G}$.

Il apparaît un écart systématique entre les mesures à champ croissant et les mesures à champ décroissant. Il est dû au fait qu'on superpose deux renseignements sur la bande enregistreuse, le pointé des valeurs de courant et la courbe de résonance, ce second renseignement venant avec un retard de plusieurs secondes (dû au lock-in). La valeur du champ inscrite au centre de la résonance est donc trop forte (à champ croissant) ou trop faible (à champ décroissant). Cet écart systématique est de $28 \pm 1,5 \mu\text{G}$ alors que le calcul fait à partir des constantes du circuit donne $30 \pm 2 \mu\text{G}$. La demi-dispersion de cet écart est bien inférieure à $1 \mu\text{G}$.

Le graphique de la fig. 19 a été établi en corrigeant toutes les valeurs obtenues pour le centre b) de $+ ou - 14 \mu\text{G}$. Deux des enregistrements (fig. 20) montrent typiquement l'influence d'une variation non linéaire du champ terrestre sur la forme de la courbe de résonance.

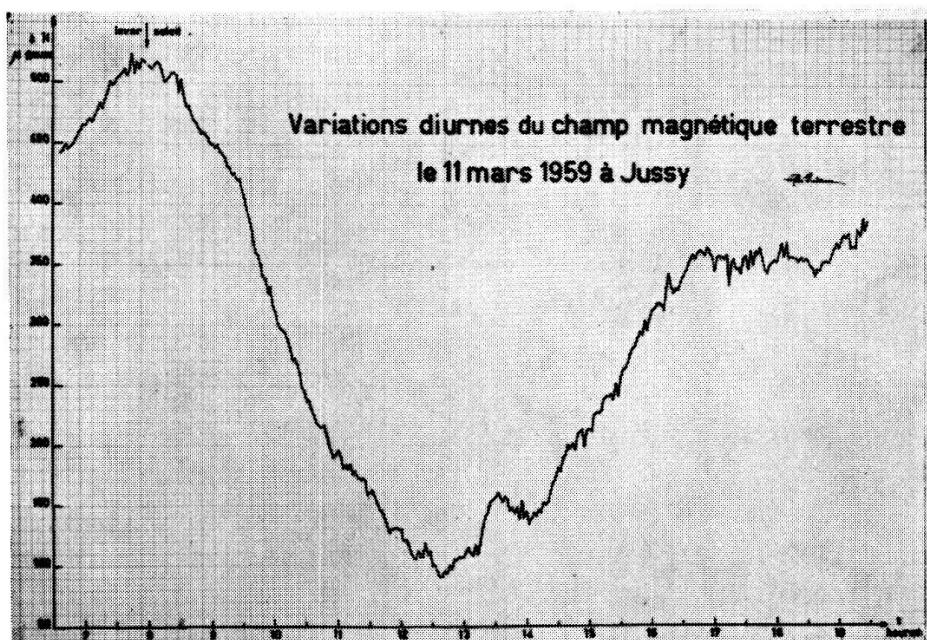


Fig. 19

Remarquons pour terminer qu'il n'est pas nécessaire, comme nous l'avons fait, de passer très lentement au travers de la résonance. Par exemple si la vitesse de passage est

$$\frac{dH}{dt} \cong 2 \frac{\Delta H_{(0)}}{T_2}$$

la courbe de résonance est quelque peu déformée, mais la valeur du champ peut encore être parfaitement connue par une mesure simple. En balayant une largeur voisine de $\pm 2 \Delta H_{(0)}$ on fait une mesure toutes les t secondes où t est de l'ordre de $2 T_2$.

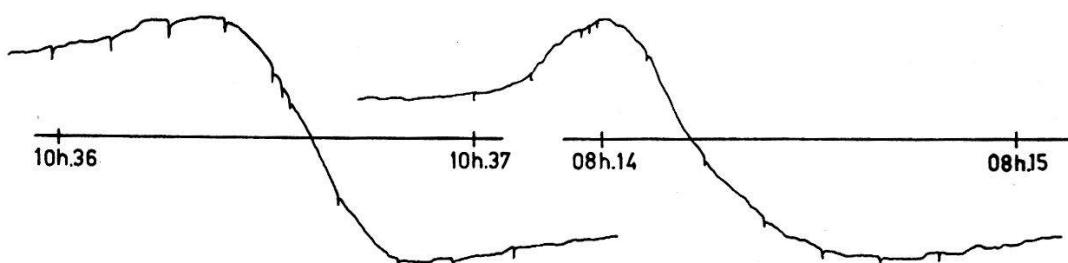


Fig. 20
Courbes de dispersion enregistrées dans les conditions

$$\frac{d^2H_0}{dt^2} = 0 \quad \frac{d^2H_0}{dt^2} \neq 0.$$

IV B.2. Enregistrement par arrêt au centre de la résonance

Il peut arriver qu'au cours d'une recherche sur les largeurs ou les formes de courbes les enregistrements obtenus soient difformes. Afin de vérifier que l'agitation du champ terrestre est bien la cause de la distorsion de la courbe, il suffit d'arrêter un passage exactement au centre de la résonance le spectromètre étant réglé en dispersion. Dès l'arrêt, les variations du niveau de la résonance sont celles qui sont causées par les mouvements rapides du champ terrestre (A, fig. 21). Le contrôle du niveau de bruit d'origine électronique s'effectue en appliquant à un des groupes de bo-

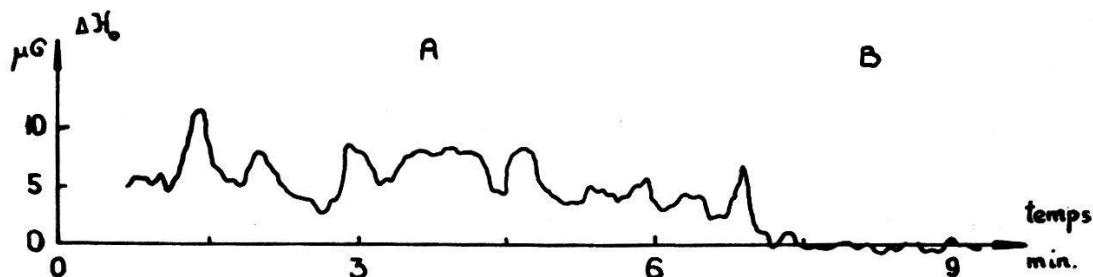


Fig. 21
Variations rapides du champ terrestre

bines un courant suffisant pour sortir complètement le spectromètre de la résonance: seul ce bruit s'enregistre alors (B, fig. 21).

Cette méthode est aussi précise que la précédente et fournit un enregistrement continu. Elle ne se prête cependant qu'à de courtes contrôles de la stabilité du champ terrestre, considéré comme champ directeur du spectromètre.

IV B. 3. Magnétomètre asservi et automatique

Le signal de dispersion se prête particulièrement bien à la commande d'un servo-mécanisme obligeant le spectromètre à rester au centre de la résonance malgré les variations du champ directeur. Il change en effet de signe de part et d'autre de ce centre et constitue directement le signal d'erreur nécessaire à un tel asservissement.

Le servo-mécanisme pourrait piloter la fréquence de l'oscillateur; cependant, la variation de fréquence qu'on peut imposer à un quartz, en variant une certaine capacité de son circuit oscillant, est très restreinte. Des solutions plus compliquées sont cependant possibles, qui présentent le grand avantage de supprimer toutes les bobines auxiliaires de champ tout en maintenant un enregistrement continu.

Nous avons plus simplement demandé au servo-mécanisme d'agir sur la tension appliquée au groupe de bobines utilisé précédemment pour le balayage, le signe de la variation de tension étant tel que le champ ainsi produit ramène le spectromètre au centre de la résonance (fig. 22).

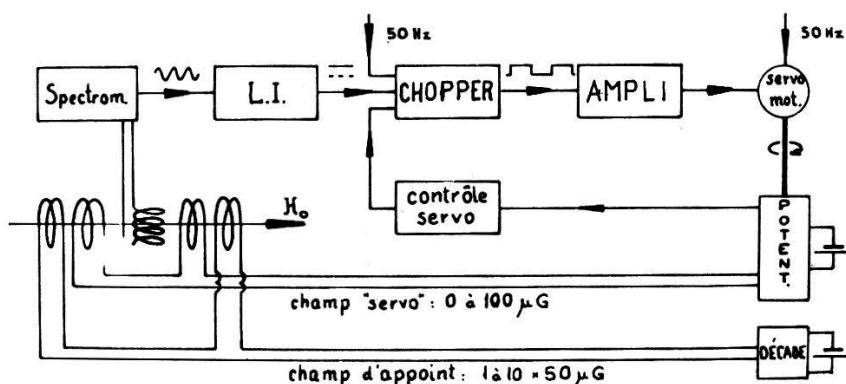


Fig. 22
Magnétomètre asservi, schéma de principe

La tension continue obtenue à la sortie du lock-in est découpée par un «chopper»; la phase de la tension en crêtes ainsi créée dépend alors du signe de la tension de sortie du lock-in. Le servo-moteur, actionné par la tension en crêtes amplifiée et par une tension de référence, tourne dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de la tension du lock-in. Il entraîne un potentiomètre; la tension prélevée aux bornes de celui-ci est

appliquée à un groupe de bobines de champ. Le potentiomètre est mû jusqu'à ce que la variation de champ, ainsi produite, compense exactement la variation de champ terrestre qui a donné naissance au signal d'erreur. Celui-ci s'annule alors. Une boucle de réaction, indiquée «contrôle servo» dans la figure et composée d'éléments RC, amortit la boucle d'asservissement et supprime les oscillations de relaxation qui y prennent facilement naissance. Sa mise au point est délicate.

Un autre groupe de bobines de champ est relié à une décade de résistances montées en diviseur de tension, actionnée quand le potentiomètre arrive presqu'en fin de course. L'enregistrement de la position du potentiomètre jointe à une lecture de la décade fournit directement une mesure de la valeur du champ.

Les champs d'appoint créés par les deux groupes de bobines sont précis à mieux que $1 \mu\text{G}$ près. La fréquence du quartz étant elle-même stable à mieux que 10^{-7} , les variations du champ sont ainsi enregistrées à au moins $1 \mu\text{G}$ si le rapport signal sur bruit est suffisant.

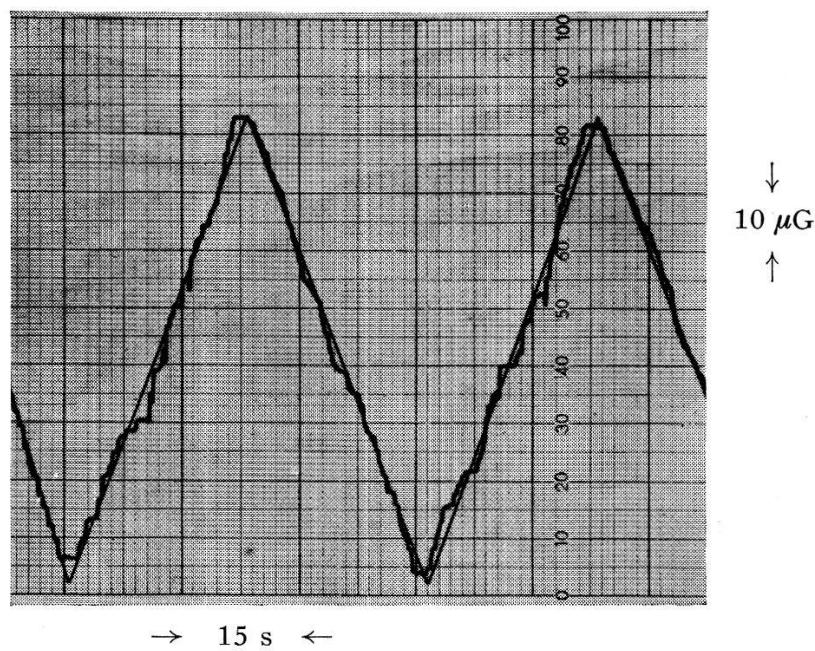


Fig. 23

Le choix de la substance échantillon, – c'est-à-dire du temps de relaxation – d'une part, de la constante de temps du lock-in d'autre part, fixe la précision de la mesure et le temps de réponse (Einstellzeit) de l'appareil. Ces deux dernières quantités varient en un sens inverse l'une de l'autre, bien entendu.

Les enregistrements qui suivent ont été faits avec un échantillon de cyclohexane saturé en H_1 de façon à obtenir $T^* = 1/\gamma\Delta H \simeq 1 \text{ s}$. La constante de temps du lock-in était elle-même voisine de 1 s. Le rapport

signal sur bruit étant limité le jour de la mesure à 25 par des parasites d'origine électromagnétiques (cf. II C.1) quatre à cinq fois plus intenses que le bruit thermique, la précision de l'enregistrement est de $\pm 0,8 \mu\text{G}$ environ.

La figure 23 montre la réponse du magnétomètre à une variation artificielle du champ directeur (superposée aux variations naturelles bien entendu), créée par un groupe de bobines connectées au balayeur (cf. II B.2, b).

Si l'on diminue la période τ de la variation artificielle, la réponse du magnétomètre est d'abord limitée par la constante de temps τ' du lock-in, puis par le temps de relaxation apparent $T^x = 1/\gamma \Delta H$. On a rassemblé 4 enregistrements dans la figure 24. Les deux enregistrements supérieurs sont faits avec une constante τ' grande, les deux enregistrements inférieurs avec une constante $\tau':2$. L'influence de τ' est très visible. Quant à l'effet du temps de relaxation, il est perceptible entre les enregistrements de gauche et ceux de droite. A droite la période τ de balayage est voisine de 2 s: les noyaux «répondent»; à gauche $\tau = 1$ s, les noyaux ne espacer suivent plus.

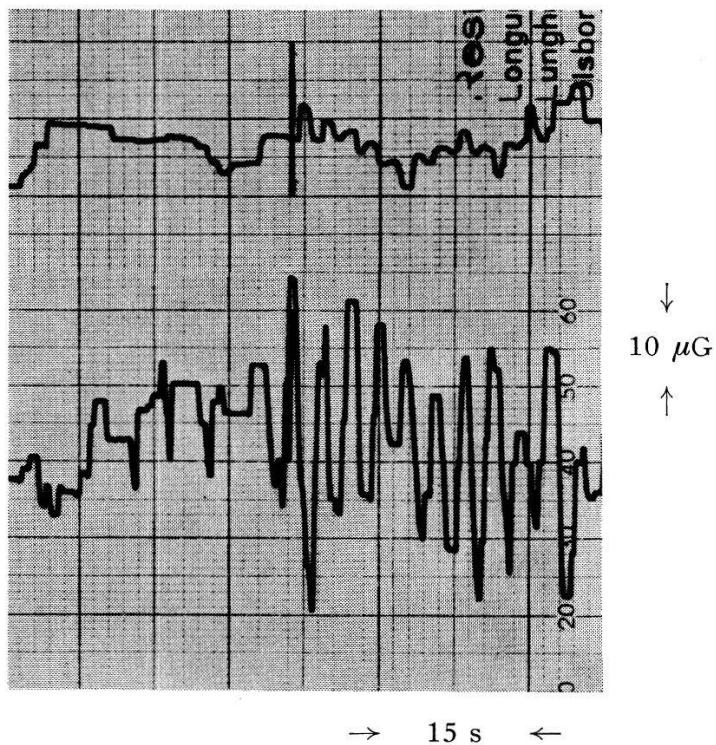


Fig. 24
Tests du magnétomètre asservi

Un enregistrement continu de la variation diurne du champ terrestre a été effectué pendant 10 heures le 11 février 1960. La figure 25 montre

un fragment de la courbe obtenue. On y distingue à gauche quelques oscillations du type de celles citées par Eschenhagen; on peut voir, à droite, que le temps de retour du magnétomètre, après une sollicitation parasite, est de 1,5 sec environ.

Nous avons déterminé ce temps de retour pour diverses variations brusques. Il peut atteindre 3 secondes pour un changement instantané et définitif du champ terrestre d'au moins $50 \mu\text{G}$.

Ce magnétomètre asservi constitue donc un appareil de mesure continu, précis et rapide. On peut lui reprocher d'être moins absolu que ceux décrits au § IVA.3 et au § IVB.1, puisqu'un déséquilibre thermique du pont et une dérive du lock-in créent aussi un signal d'erreur. La dérive thermique du pont peut cependant être rendue négligeable, nous avons déjà indiqué comment. Quant à la dérive du lock-in, elle est presque nulle si l'on a soin de laisser celui-ci en fonctionnement permanent pour que sa température soit stable.

De plus, l'appareil peut être testé périodiquement. On coupe H_1 et l'on règle le lock-in de façon à annuler sa dérive; puis en ayant soin au préalable de bloquer le servo-moteur, on applique un champ directeur auxiliaire pour sortir complètement de la résonance, tout en réenclanchant H_1 . Le rééquilibrage du pont supprime alors la dérive restante. L'ensemble de ces opérations demande quelques secondes; elle permet de vérifier si une dérive a eu lieu et assure un enregistrement précis.

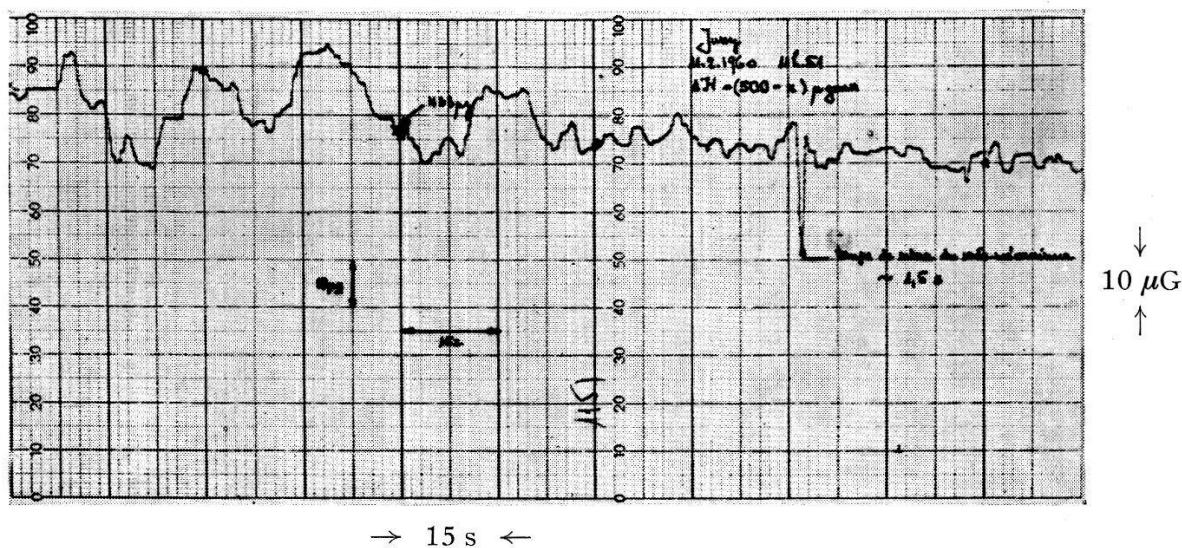


Fig. 25

V. Conclusion et remerciements

En entreprenant les recherches décrites ci-dessus, nous nous attendions à rencontrer quelque difficulté dans l'obtention de signaux de grandeur convenable, à cause du facteur 10^{-9} , rapport des carrés des champs direc-

teurs de la résonance classique et de la résonance dans le champ terrestre, cité en introduction.

En réalité, si la précision atteind rarement 1% dans les mesures que nous avons faites, elle est cependant presqu'égale à celle obtenue par exemple dans les mesures de temps de relaxation T_2 par échos de spins dans des champs de plusieurs milliers de gauss.

Le spectromètre s'est révélé apte à mesurer des largeurs de raie comprises entre 1 et $10^3 \mu\text{G}$, en particulier celles de l'eau et du benzène. L'évaluation précise des raies les plus fines étant cependant difficile à cause des fluctuations du champ terrestre, nous nous proposons de stabiliser le champ directeur pour la suite de nos recherches. Nous pensons utiliser le magnétomètre asservi (cf. IV B.3) pour produire dans un spectromètre voisin un champ d'appoint compensant aussi exactement que possible les fluctuations tant lentes que rapides du champ terrestre; un travail de plus haute résolution sera alors possible, le champ n'étant pas plus homogène, mais plus constant dans le temps.

L'expérience a montré d'autre part que le relevé des formes de courbes peut donner des résultats intéressants, concernant des mouvements intramoléculaires. Un essai d'explication de la forme de la courbe du squalane a été donné. Si cette explication se révélait exacte, elle conduirait à appliquer la résonance à très basse fréquence à l'étude de la structure des hydrocarbures. Il faut remarquer que c'est non seulement l'absence d'inhomogénéité de champ mais aussi l'absence de «shifts» qui font l'intérêt de la méthode utilisée dans de tels problèmes.

La détection de raies très fines a enfin permis des mesures très précises du champ terrestre, aussi précises que par les autres méthodes de résonance, faisant toutes appel à des polarisations beaucoup plus intenses (200 fois au moins).

L'utilisation du champ terrestre est donc judicieuse dans certains problèmes. Celui-ci constitue en effet un «point singulier» dans l'échelle des champs magnétiques directeurs faibles: le travail à la stricte valeur du champ terrestre a en général plus de sens qu'à des valeurs voisines, vu l'important accroissement de la résolution qu'on y observe.

Ce travail a été entièrement exécuté à l'Institut de Physique de l'Université de Genève et à la Station de Jussy, qui en dépend. Que son directeur, M. le Professeur R. EXTERMANN trouve ici l'expression de ma vive gratitude pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mes recherches et pour les facilités expérimentales qu'il m'a accordées.

Je ne saurais assez dire à M. le Professeur G. BÉNÉ, mon directeur de recherches, combien je lui suis reconnaissant pour l'appui qu'il m'a accordé et pour les conseils qu'il m'a prodigués constamment. Son aide m'a été

très précieuse dans le développement d'un travail dont il m'avait proposé le sujet.

Les discussions que j'ai pu avoir avec les divers membres du groupe de spectroscopie hertzienne, et particulièrement avec mon ami Jusseran A. ERBEIA, m'ont été fort utiles, ce dont je les remercie vivement. Ces remerciements s'adressent aussi à MM. J. BRON et G. VUILLE de l'atelier de l'Institut de Physique qui ont procédé aux divers montages et constructions.

Je ne saurais conclure sans rendre hommage à la mémoire de M. M. BIRKIGT créateur du Fonds qui porte son nom. Que les dirigeants de ce Fonds soient vivement remerciés pour les deux importantes bourses qui m'ont été octroyées.

Le matériel expérimental a été fourni par le F.N.R.S., aux responsables duquel j'adresse aussi tous mes remerciements.

Bibliographie

- ¹⁾ J. M. ROCARD, Arch. Sc. Gve. *10*, 377 (1957).
- ²⁾ G. J. BENE, Arch. Sc. fasc. sp. *10*, 201 (1957).
- ^{2bis)} R. L. DRISCOLL et P. L. BENDER, Phys. Rev. Let. *1*, 413 (1958).
- ³⁾ F. BLOCH, Phys. Rev. *70*, 460 (1946).
- ⁴⁾ P. GRIVET, M. SOUTIF et M. BUYLE-BODIN, C. R. Acad. Sc. *229*, 113 (1949).
- ⁵⁾ W. N. TUTTLE, Proc. I. R. E. *28*, 23 (1940).
- ⁶⁾ CL. MANUS, Arc. Sc. Gve. *9*, 345 (1956).
- ⁷⁾ S. CHAPMAN et J. BARTELS, Geomagnetism, Clarendon Press *1*, 139 (1951).
- ⁸⁾ C. R. BRUCE, R. E. NORBERG et G. E. PAKE, Phys. Rev. *104*, 419 (1956).
- ⁹⁾ L. GIULOTTO, Arch. Sc. fasc. sp. *9*, 212 (1956).
- ¹⁰⁾ H. Y. CARR et E. M. PURCELL, Phys. Rev. *94*, 630 (1954).
- ¹¹⁾ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, Phys. Rev. *73*, 679 (1948).
- ¹²⁾ à ¹⁹⁾, voir tableau 2.
- ²⁰⁾ H. LIPPMANN, Annalen der Physik (7) *2*, 287 (1958).
- ²¹⁾ G. W. STEWART, Phys. Rev. *31*, 174 (1928) et Trans. Faraday Soc. *29*, 990 (1933).
- ^{21bis)} H. S. GUTOWSKY et G. E. PAKE, J. Chem. Phys. *18*, 162 (1950).
- ^{21ter)} J. G. POWLES et H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. *21*, 1704 (1953).
- ^{21q)} G. HERZBERG, Infrared & Raman Spectra, Van Nostrand 520.
- ²²⁾ ESCHENHAGEN, Preuss. Akad. der Wiss. Berlin *32*, 78 (1897).
- ²³⁾ E. SELZER, Annales de l'Institut de Physique du Globe *29*, 165 (1958).
- ²⁴⁾ M. SAUZADE et R. STEPHANT, C. R. Acad. Sc. *248*, 3325 (1959).
- ²⁵⁾ R. D. WYCKOFF, Geophysics *13*, 182 (1948).
- ²⁶⁾ H. SCHMIDT, à paraître.
- ²⁷⁾ M. PACKARD et R. VARIAN, Phys. Rev. *93*, 941 (1954).
- ²⁸⁾ A. ABRAGAM, J. COMBRISSON et I. SOLOMON, C. R. Acad. Sc. *245*, 157 (1957).
- ²⁹⁾ T. L. SKILLMANN et P. L. BENDER, J. Geophys. Research *63*, 513 (1958).
- ³⁰⁾ R. R. UNTERBERGER, communication privée.