

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 56 (1983)

**Heft:** 6

**Artikel:** Excitation non résonante de spins nucléaires aux basses fréquences

**Autor:** Hiltbrand, Emile

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-115446>

### **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:** 18.01.2026

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

# Excitation non résonante de spins nucléaires aux basses fréquences

Emile Hiltbrand, Département de Physique de la Matière Condensée, Université de GENÈVE, 32, Bd d'Yvoy, CH-1205 GENÈVE

(18. I. 1983; rev. 9. VII. 1983)

**Abstract.** This paper summarizes Nuclear Magnetic Resonance performed in the earth's magnetic field to observe the effects of a non-resonant oscillatory field  $B_2(t)$  on a spin- $\frac{1}{2}$ -system. The method used is mainly the free precession but some results were obtained with a classical resonant set. The field  $B_2(t)$  is either an actually rotating-field or an alternating field.

We observed the shift of the Larmor frequency for the 1, 2 and 3 quantum transition of the shift of the resonance signal. All the effects are interpreted according to the 'dressed nucleus' concept widely used by Cohen-Tannoudji in the atomic domain.

Interesting developments of this work are suggested, especially for the non-resonant pulses and also effects related to the coupling constant  $J$  of molecules showing a multiple-peak spectrum.

## I. Introduction

L'interaction d'un système à deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  avec une onde électromagnétique est d'autant plus efficace que la fréquence  $\nu$  de ce rayonnement vérifie la condition de Bohr  $E_2 - E_1 = h\nu$ . Si ces deux niveaux sont les niveaux Zeeman du proton soumis au champ statique  $\vec{B}_0$  et au champ magnétique oscillant  $\vec{B}_2(t)$  qui lui est perpendiculaire on réalise l'expérience qui est à la base de la Résonance Magnétique Nucléaire.

Notre propos est l'étude de ce système à deux niveaux soumis à un champ non-résonant, c'est à dire dont la fréquence ne vérifie pas la condition de Bohr. On s'attend à retrouver dans le domaine nucléaire des effets semblables à ceux observés par Cohen-Tannoudji et Haroche<sup>1,2)</sup> dans le domaine atomique. A la différence de ces auteurs qui ont travaillé sur des vapeurs d'atomes nos expériences ont été effectuées sur de la matière condensée. L'utilisation de la notion de photon que nous leur empruntons devra être comprise dans un sens large.

Nous commencerons par décrire la technique expérimentale utilisée. Le champ statique  $\vec{B}_0$  nous est fourni par le champ magnétique terrestre. Son intensité faible impose également une fréquence de précession – la précession de Larmor – basse, donnée par la relation:

$$\nu_0 = \gamma B_0$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique des noyaux considérés, pour nous le proton de spin  $\frac{1}{2}$ . Cette fréquence au laboratoire de Jussy près de Genève<sup>3)</sup> et à l'époque des mesures était de  $1973 \pm 1$  Hz soit un champ de  $0,46 \cdot 10^{-4}$  Tesla environ. Le champ oscillant sera dans certains cas un vrai champ tournant et dans d'autres un

champ alternatif. On comparera les résultats obtenus dans chaque cas. L'interprétation théorique est particulièrement aisée si l'on a un vrai champ tournant malheureusement sa réalisation pratique est délicate et les mesures difficiles à cause du champ de 'fuite'. Ainsi la plupart des mesures ont été effectuées avec un champ alternatif.

Il était donc nécessaire d'obtenir une solution de l'équation de Schroedinger dépendant du temps. Nous nous sommes tout naturellement appuyés sur le travail théorique développé par Cohen-Tannoudji<sup>1)</sup> dans lequel il envisage le système global: 'noyau en interaction avec un nuage de photons'. On parle alors de 'noyau habillé' par les photons que fournit l'onde électromagnétique par analogie avec 'l'atome habillé'.

Cette manière de traiter le problème suggère l'existence d'interaction mettant en jeu non pas un seul photon mais également les transitions à quanta multiples étudiées par Winter<sup>4)</sup>. Ces transitions ont été effectivement observées et seront décrites elles aussi.

On rend compte par cette approche théorique de tous les phénomènes observés d'une manière simple et avec une précision remarquable.

Les résultats expérimentaux seront exposés ensuite, en commençant par ceux obtenus en précession libre avec prépolarisation, où l'on observe le déplacement de la fréquence de Larmor des protons de l'eau en fonction de l'intensité du champ oscillant et de son spectre de fréquence.

Puis nous montrerons la modification introduite sur ces effets par la valeur de l'angle entre le champ statique  $\vec{B}_0$  et le champ non-résonant, situation comparable à celle du domaine atomique où l'on choisit de la lumière ayant différente polarisation.

Nous décrirons enfin le déplacement de la résonance sous l'effet du champ non-résonant dans une expérience de résonance classique et mettant bien en évidence le processus d'absorption virtuelle. Dans cette même expérience on a étudié un proton lié à une molécule complexe et l'effet sur la constante d'interaction indirecte  $J$  exercé par le champ non-résonant a pu être observé.

Tout au long de l'exposé qui va suivre nous parlerons de la fréquence de Larmor notée  $\nu_0$  en l'absence du champ non-résonant que nous distinguerons de la fréquence de Larmor  $\nu'_0$  en présence du champ non-résonant. La plupart des résultats seront exprimés par la valeur absolue de la différence entre ces deux fréquences soit:  $\delta\nu_0^\pm = |\nu_0 - \nu'_0|$  et qui correspond à l'écart entre les niveaux d'énergie respectivement en l'absence et en présence du champ non-résonant.

Dans l'expérience effectuée avec l'appareil de résonance classique et qui est décrit ailleurs<sup>5)</sup>,  $\nu_0$  et  $\nu'_0$  correspondent à la position du signal de résonance en absence et en présence du champ non-résonant.

## II. Description de l'expérience et de l'appareillage

Un échantillon liquide ne contenant qu'une variété de spins qui n'interagissent pas entre eux, lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un champ magnétique  $\vec{B}_p$  de direction Oy acquièrent, au bout d'un temps supérieur à la constante de temps  $T_1$ , une aimantation macroscopique  $\vec{M}_p$ . On s'arrange pour que le champ directeur (ici la champ magnétique terrestre) soit dans la direction Oz. Ainsi, lorsque  $\vec{B}_p$  est supprimé l'ensemble des spins se trouvent soumis uniquement au champ terrestre et commence son mouvement de précession.

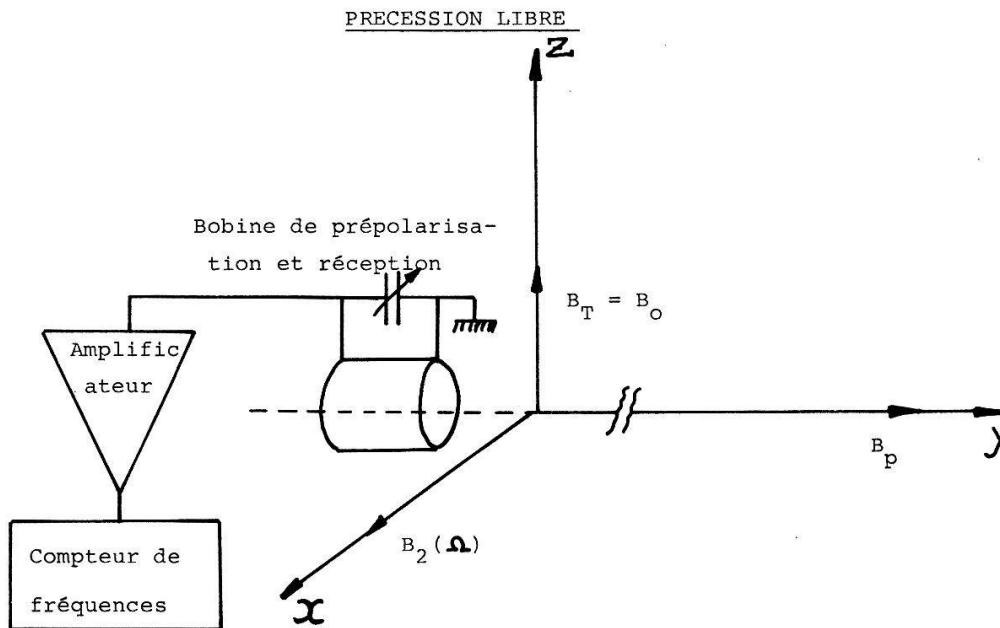


Figure 1

Le champ magnétique terrestre est donc perpendiculaire à  $\vec{B}_p$  est, bien que présent pendant la durée de la prépolarisation mais étant bien plus petit que  $\vec{B}_p$ , l'aimantation  $\vec{M}_p$  peut être considérée comme parallèle à  $Oy$  au temps  $t = 0$ . On a donc:

$$(M_x)_{t=0} = (M_z)_{t=0} = 0 \quad \text{et} \quad (M_y)_{t=0} = M_p = \chi_0 B_p$$

Si l'on utilise la même bobine (d'axe dirigé selon  $Oy$ ) pour la prépolarisation et pour la réception, le système est alors sensible à l'aimantation transversale  $\vec{M}_\perp$  induisant une tension sinusoïdale de la forme:

$$U_i = U_0 e^{-t/T_2} \cos \nu_0 t$$

dont l'amplitude décroît avec la constante de temps  $T_2$ ,  $\nu_0$  étant la fréquence de Larmor.

En se reportant à la figure 1 on voit que l'appareillage est constitué de 4 parties: 1) la bobine de prépolarisation et de réception, 2) le magnétomètre, 3) le champ directeur  $\vec{B}_T$ , 4) le champ non-résonant  $\vec{B}_2(t)$ .

- 1) La bobine qui sert à la fois à la polarisation et à la réception du signal est le résultat d'un compromis entre la nécessité d'optimiser le rapport signal/bruit tout en limitant le temps mort de l'appareil. Un bon rapport signal/bruit s'obtient avec un coefficient de surtension élevé donc une induction élevée et une résistance aussi faible que possible. Dans ce but, la bobine est construite en fil divisé ce qui réduit les pertes par courants de Foucault ainsi que par capacités réparties. De plus, chaque couche de fil est séparée de la précédente par une mince feuille de Mylar. Ces caractéristiques sont par contre un désavantage lorsqu'il s'agit d'évacuer rapidement la grande quantité d'énergie emmagasinée dans cette bobine pendant la prépolarisation afin d'être prête à recevoir le signal induit (FID). A cet effet on met en jeu un système de diodes Zener qui fonctionne en source de force contre-électromotrice. Les caractéristiques de la bobine utilisée sont:  $L = 270 \text{ mH}$ ,  $Q = 260$  à  $2000 \text{ Hz}$ ,  $R = 10,4$

Ohms, le rapport champ/courant est de 7,3 Teslas/Ampère. Le temps mort avoisine 50 ms ce qui compte tenu du temps de relaxation de l'eau ( $T_2 \approx 2$  s) est tout à fait acceptable.

- 2) Le magnétomètre est essentiellement composé d'une horloge qui réalise la commutation de la polarisation à la réception, d'un préamplificateur faible bruit et grande impédance d'entrée et d'un amplificateur accordé<sup>6</sup>).
- 3) Le champ de polarisation  $\vec{B}_T$  dans lequel précèdent les spins est fourni par le champ magnétique terrestre dont l'homogénéité en forêt de Jussy est telle qu'il est possible de travailler sur des échantillons de l'ordre du litre ce qui a une incidence favorable sur le rapport signal/bruit.
- 4) Pour réaliser le champ non-résonant  $B_2(t)$  on a construit un double système de bobines de Helmholtz croisées et alimentées par des courants alternatifs déphasés de  $\pi/2$ . Ce champ, agissant en permanence et en particulier pendant la phase de réception, il convient de le rendre aussi homogène que possible. Les bobines ont un diamètre moyen de 0,54 m avec 100 spires chacune. Le rapport champ/courant sera décrit dans le chapitre IV.

### III. Evolution d'un système a deux niveaux soumis a une perturbation dépendant du temps

Dans une substance condensée telle que l'eau où les couplages spin-réseau et spin-spin sont négligeables devant le couplage Zeeman, l'approximation consistant à décrire le système par un modèle à deux niveaux, correspondant aux deux orientations due spin  $\frac{1}{2}$  dans le champ  $\vec{B}_0$  est donc justifiée.

Pour le cas où  $\vec{B}_2(t)$  est un vrai champ tournant on obtient une solution par passage dans le référentiel tournant à la fréquence  $\Omega$  du champ. Le moment magnétique du proton est alors soumis au champ efficace  $B_{\text{eff}}$  obtenu par composition vectorielle<sup>7</sup>), et précesse autour de  $\vec{B}_0$  à la fréquence  $N_{\text{eff}} = [(\nu_0 - \Omega)^2 - \nu_2^2]^{1/2}$  dans le référentiel tournant. Dans le référentiel du laboratoire on a les deux fréquences:

$$\begin{aligned} \Omega - \nu_0 + \sqrt{(\Omega - \nu_0)^2 + \nu_2^2} \\ \Omega + \nu_0 + \sqrt{(\Omega - \nu_0)^2 + \nu_2^2} \end{aligned} \quad (1)$$

selon que le champ tourne dans un sens ou dans l'autre<sup>8</sup>).

Si  $\vec{B}_2(t)$  est un champ alternatif on obtient une bonne approximation en faisant la somme algébrique de (1) tant que  $|\vec{B}_2(t)| \ll |\vec{B}_0|$ . Si  $|\vec{B}_2(t)|$  est du même ordre que  $|\vec{B}_0|$  il convient alors de faire un calcul rigoureux. Plusieurs méthodes ont été proposées. L'une par exemple développée par Fontana et Thomann<sup>9</sup>) fournit au 1er ordre une approximation comparable à la solution obtenue avec le champ tournant. Le calcul au 2me ordre conduit à une équation du 9me degré et bien qu'elle se résout sans difficulté est d'un maniement peu commode.

Une méthode qui à l'avantage d'être plus directe est celle développée par Cohen-Tannoudji consistant à quantifier le champ radiofréquence et de considérer le système global: noyau champ radiofréquence, est particulièrement bien adaptée pour décrire nos expériences. L'évolution du système est alors régie par un hamiltonien indépendant du temps, la quantification réalisant en quelque



sorte un équivalent du passage dans le référentiel tournant. Notons en passant que dans la technique de précession libre où il n'y a pas à proprement parler de résonance, le champ radiofréquence joue le rôle d'un réservoir de photons.

Cette description permet de définir les niveaux d'énergie pour le système dont chacun représente un état stationnaire du système global. Ces niveaux, tracés en fonction du champ statique  $\vec{B}_0$  présentent pour certaines valeurs de  $B_0$  des croisements et des anticroisements. Les anticroisements proviennent du couplage entre deux états de même énergie du système global mais ayant un nombre différent de photons. Ils traduisent l'existence de processus d'absorption ou d'émission réels où il y a conservation de l'énergie et du moment cinétique. Par contre, les croisements correspondent à l'intersection de deux niveaux du système global qui ne sont couplés à aucun ordre. Les phénomènes observés en ces points sont eux, liés à des processus d'absorption et d'émission virtuels.

En prenant la direction de  $\vec{B}_0$  parallèle à  $0z$  et  $\vec{B}_2(t)$  faisant un angle  $\psi$  avec  $\vec{B}_0$  on traite le cas général. L'hamiltonien s'écrit alors:

$$\hat{H} = \nu_0 J_z + \Omega a a^\dagger + \lambda J_x \sin \psi (a + a^\dagger) + \lambda J_z \cos \psi (a + a^\dagger) \quad (2)$$

avec  $\lambda = \nu_0 / \sqrt{N}$ ,  $N$  étant le nombre moyen de photons conformément à l'hypothèse d'inertie du champ<sup>2)</sup> et applicable dans notre cas. Pour  $J = \frac{1}{2}$ , les niveaux de  $\hat{H}_0 = \nu_0 J_z + \Omega a a^\dagger$  forment une superposition de diagrammes Zeeman (Figure 2), chacun séparé par l'énergie  $\Omega$  d'un photon et noté  $|\pm, n\rangle$ . Cohen-Tannoudji a montré qu'en utilisant la résolvante:  $G(E) = (E - \hat{H} - \hat{R})^{-1}$  il était aisé d'obtenir les niveaux d'énergie perturbés. On définit pour cela l'opérateur 'déplacement' par le développement:

$$R(E) = P \hat{H}_2 P + P \hat{H}_2 \frac{Q}{E - \hat{H}_0} \hat{H}_2 P + \dots \quad (3)$$

avec  $\hat{H}_2 = \lambda J_x \sin \psi (a + a^\dagger) + \lambda J_z \cos \psi (a + a^\dagger)$  lié au champ  $\vec{B}_2(t)$ ,  $P$  étant le

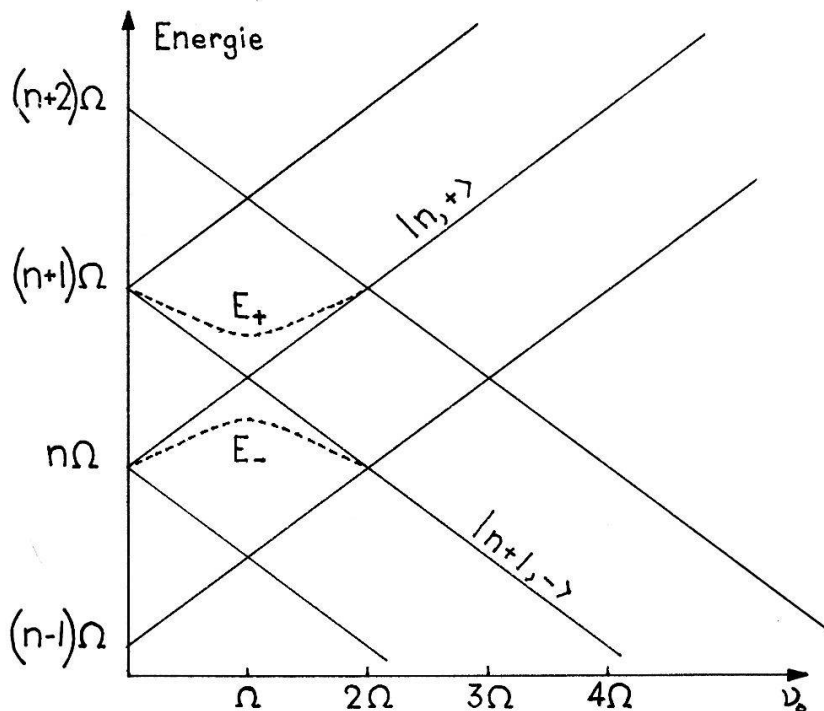


Figure 2

projecteur sur le sous-espace  $P_{H_0}$  d'états propres de  $\hat{H}_0$  et  $Q$  le projecteur sur le sous-espace complémentaire. En introduisant (2) dans (3) on obtient:

$$G_{ba}(E) = \frac{R_{ba}(E)}{[E - E_a - R_{aa}(E)][E - E_b - R_{bb}(E)] - [R_{ba}]^2} \quad (4)$$

dont les zéros, pôles de  $G(E)$ , fournissent les énergies perturbées:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_a + E_b) \pm \sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4R_{aa}(E_b - E_a) + 4R_{aa}^2 + 4R_{ba}^2} \quad (5)$$

De cette expression générale, on calcule pour chaque cas l'écart  $E_+ - E_-$  des niveaux perturbés. Choisissons sur la figure 2 les deux états  $|n+1, -\rangle$  et  $|n, +\rangle$  de  $\hat{H}_0$  correspondant aux 2 états  $|\pm\rangle$  du spin  $\frac{1}{2}$  séparés par un unique photon  $\Omega$ ,  $-\Omega$  étant la fréquence du champ non-résonant - et d'énergie  $E_a = (n+1)\Omega - \nu_0/2$   $E_b = n\Omega + \nu_0/2$ . Le calcul au premier ordre conduit à la même expression que celle obtenue en faisant l'approximation du champ tournant. Au deuxième ordre on a:

$$\delta\nu_0^{\pm} = (\nu_0 - \Omega) \pm \sqrt{\Delta\nu^2 + \nu_2^2 \frac{\sin^2 \psi}{(\Omega + \nu_0)} \Delta\nu + \frac{1}{4} \left[ \nu_2^2 \frac{\sin^2 \psi}{(\Omega + \nu_0)} \right]^2 + \nu_2^2 \sin^2 \psi} \quad (6)$$

Avec

$$\Delta\nu = \nu_0 - \Omega$$

qui exprime la différence entre les 2 niveaux  $E_{\pm}$  tracés en pointillé sur la figure 2.

L'idée vient alors immédiatement qu'il doit exister pour les niveaux nucléaires des transitions à quanta multiples du type de celles étudiées par Winter<sup>4)</sup> dans le domaine atomique. On prend sur le diagramme de la figure 2 des états séparés par  $n$  photons ce qui permet de compléter ce diagramme en prolongeant les pointillés. Ainsi, les niveaux perturbés se croisent ( $\psi = \pi/2$ ) pour  $n$  pair et s'anticroisent pour  $n$  impair. On s'attend à observer, outre la transition à 1 photon, des transitions mettant en jeu 2, 3 photons et plus.

Pour la transition à 2 quanta on prend les 2 niveaux  $|n+2, -\rangle$  et  $|n, +\rangle$  séparés par 2 photons qui donne un déplacement de la fréquence de Larmor:

$$\delta\nu_0^{\pm} = \Delta\nu \pm \sqrt{\Delta\nu^2 - \left[ \nu_2^2 \frac{2\nu_0}{(\Omega^2 - \nu_0^2)} \sin^2 \psi \right] \Delta\nu + \frac{1}{4} \left[ \nu_2^2 \frac{\sin^2 \psi}{(\Omega + \nu_0)} \right]^2 + \frac{1}{16} \left[ \nu_2^2 \left( \frac{1}{\Omega - \nu_0} - \frac{1}{\Omega} \right) \sin 2\psi \right]^2} \quad (7)$$

Avec

$$\Delta\nu = \nu_0 - 2\Omega.$$

On fait de même pour la transition à 3 quanta en choisissant 2 niveaux séparés par 3 photons, ce qui donne un écart:

$$\delta\nu_0^{\pm} = \Delta\nu \pm \sqrt{\Delta\nu^2 - \left[ \nu_2^2 \frac{\sin^2 \psi}{(\Omega^2 - \nu_0^2)} \right] \Delta\nu + \frac{1}{4} \left[ \nu_2^2 \frac{\sin^2 \psi}{(\Omega + \nu_0)} \right]^2 + \frac{1}{16} [R_{ba}]^2} \quad (8)$$

Avec:

$$R_{ba} = \frac{\nu_2^{3/2}}{8} \left[ \frac{\sin^3 \psi}{2\Omega(\Omega - \nu_0)} + \frac{\sin \psi \cos^2 \psi}{(\Omega - \nu_0)(\Omega - \nu_0)} + \frac{\sin \psi \cos^2 \psi}{\Omega(2\Omega - \nu_0)} + \frac{\sin \psi \cos^2 \psi}{2\Omega^2} \right]$$

$$\Delta\nu = \nu_0 - 3\Omega.$$

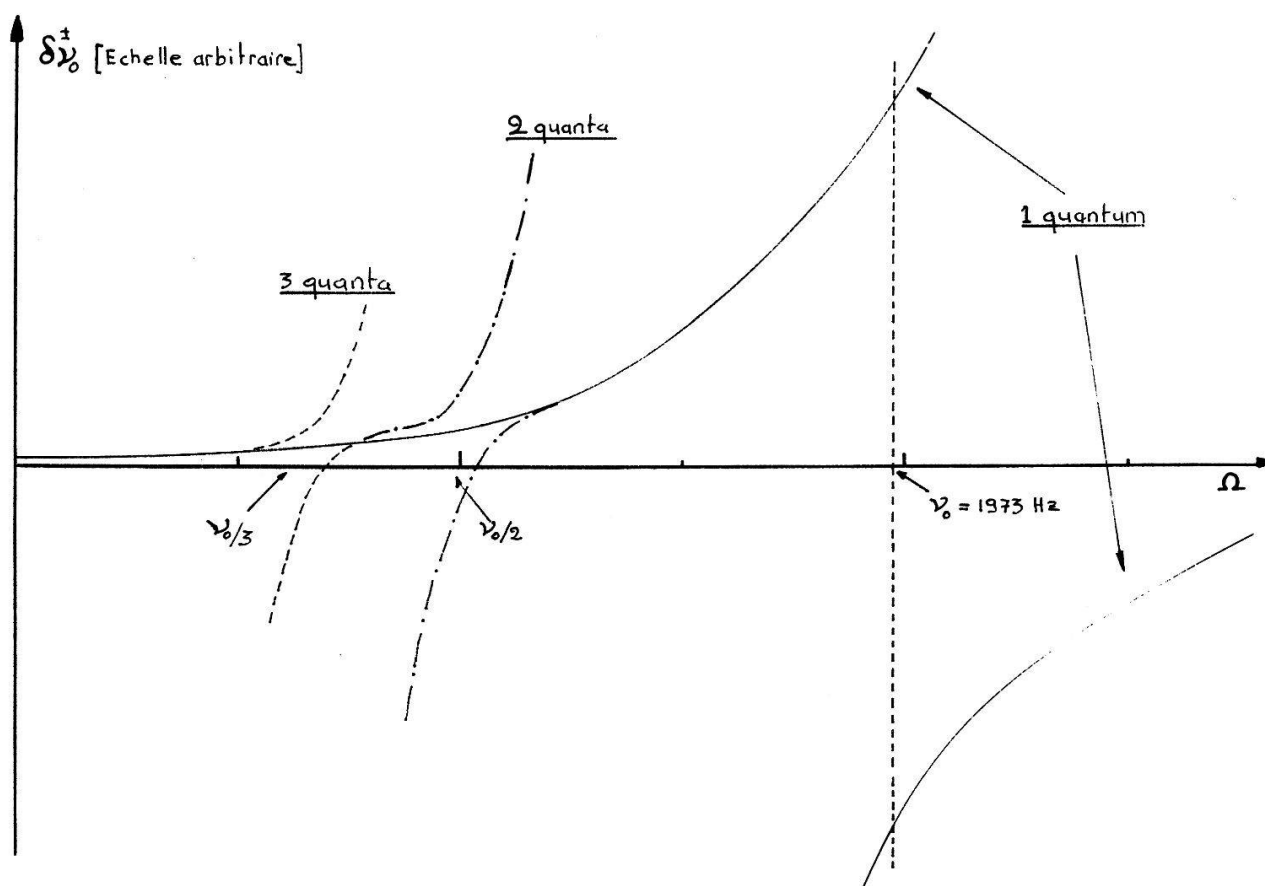


Figure 3

Les expressions (6), (7) et (8) suggèrent l'existence de variations de la fréquence de Larmor dont l'allure est tracée sur la Fig. 3.

Outre les deux valeurs de  $\delta\nu_0^\pm$  trouvées, il en existe une notée:  $\delta\nu_0^0 = \nu_0 - \Omega$ , expression d'une droite passant par  $\nu_0 = \Omega$  et dont la valeur de  $\Omega$  donne la mesure du déplacement. Ce déplacement devient important dès que l'on s'éloigne de la valeur centrale et l'on ne s'attend à l'observer qu'au voisinage immédiat de ce point.

#### IV. Résultats expérimentaux

Le champ oscillant non-résonant  $\vec{B}_2(t) = \vec{B}_2(\cos \Omega t + \sin \Omega t)$  s'il s'agit d'un vrai champ tournant et  $\vec{B}_2(t) = \vec{B}_2 \cos \Omega t$  dans le cas d'un champ alternatif. L'amplitude du champ alternatif correspond alors à l'amplitude de l'une des composantes du champ tournant. Nous décrivons successivement ces deux cas par l'observation de la variation  $\delta\nu_0$  de la fréquence de Larmor  $\nu_0$  en fonction de la fréquence  $\Omega$  pour diverses intensités du champ  $\vec{B}_2(t)$  exprimées en unités de fréquence  $\nu_2$ .

Pour le champ tournant, l'angle  $\psi$  entre  $\vec{B}_T$  et  $\vec{B}_2(t)$  sera uniquement de  $\pi/2$  en raison des contraintes géométriques imposées par le double système de Helmholtz.



### 1) Effet d'un vrai champ tournant

L'expérience consiste à fixer une valeur de  $\nu_2 = 100$  Hz – et de faire varier la fréquence  $\Omega$ . Le champ peut tourner dans un sens où dans l'autre. S'il tourne 'à l'endroit' nous conviendrons que cela correspond aux valeurs positives de  $\Omega$ . Aux valeurs négatives on associera donc le champ tournant 'à l'envers'.

Les résultats des mesures sont reportés sur la Fig. 4 et sont en excellent accord avec la courbe en trait continu tracée à partir de l'expression (1). Pour la composante tournant 'à l'envers' les points expérimentaux sont reportés en fonction de la valeur absolue de  $\Omega$  pour limiter l'échelle de la Fig. 4. Cette composante correspond à l'effet Bloch-Siegert<sup>10)</sup> observé en dehors de la résonance.

Dans l'expression (1) on voit que si  $\Omega = \nu_0$  le déplacement de la fréquence de Larmor correspond exactement à la valeur  $\nu_2$ . C'est donc une zone intéressante puisqu'on peut ainsi mesurer l'intensité du champ de manière précise. Il est malheureusement très difficile d'obtenir un bon signal dans ce voisinage étant donné que – même pour une intensité faible de  $\nu_2 = 100$  Hz – la 'fuite' de  $\vec{B}_2(t)$  perturbe complètement la réception.

### 2) Transition à un quantum en champ alternatif

Compte tenu des difficultés rencontrées avec le vrai champ tournant, l'utilisation d'un champ alternatif était seule envisageable si nous voulions observer la zone qui traverse la résonance et également augmenter l'amplitude  $\nu_2$  du champ non-résonant. Ce montage ne nécessite qu'une paire de bobines de Helmholtz et la 'fuite' dans la bobine de réception du champ qu'elle engendre se compense

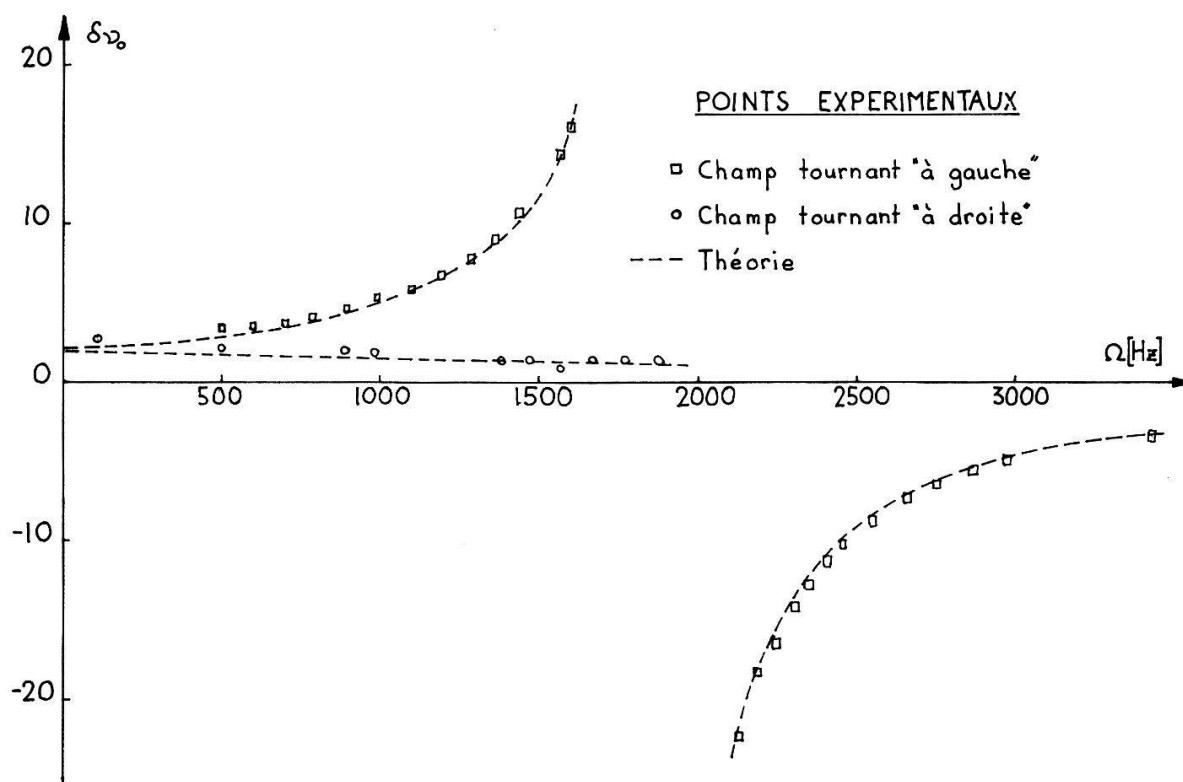


Figure 4

aisément en réinjectant à l'entrée du préamplificateur, avec une phase et une intensité adéquate, la même tension en  $\cos \Omega t$  servant à produire le champ.

Un grand nombre de mesures à été effectué pour  $0 < \Omega < 4000$  Hz et diverses intensités  $\nu_2$ . L'accord entre les courbes théoriques tracées à partir de l'expression (6) et les points expérimentaux est excellent comme on peut le voir sur la Fig. 5. Seules les valeurs de  $\nu_2 = 100$  Hz et 400 Hz sont reportées pour ne pas surcharger la figure. Les cas intermédiaires sont de même qualité.

A mesure que  $\nu_2$  augmente, la mesure de la fréquence devient de plus en plus difficile et en particulier au voisinage de  $\Omega = \nu_0$  ce qui restreint le domaine explorable vers  $\Omega \ll \nu_0$  ou  $\Omega \gg \nu_0$ . Disons que les valeurs observées restent en excellent accord avec les prévisions issues de (6) pour le domaine loin de  $\Omega = \nu_0$ , la limite à l'amplitude de  $\nu_2$  étant alors imposée par le déplacement de la fréquence qui sort de la gamme du magnétomètre. L'effet de l'intensité du champ

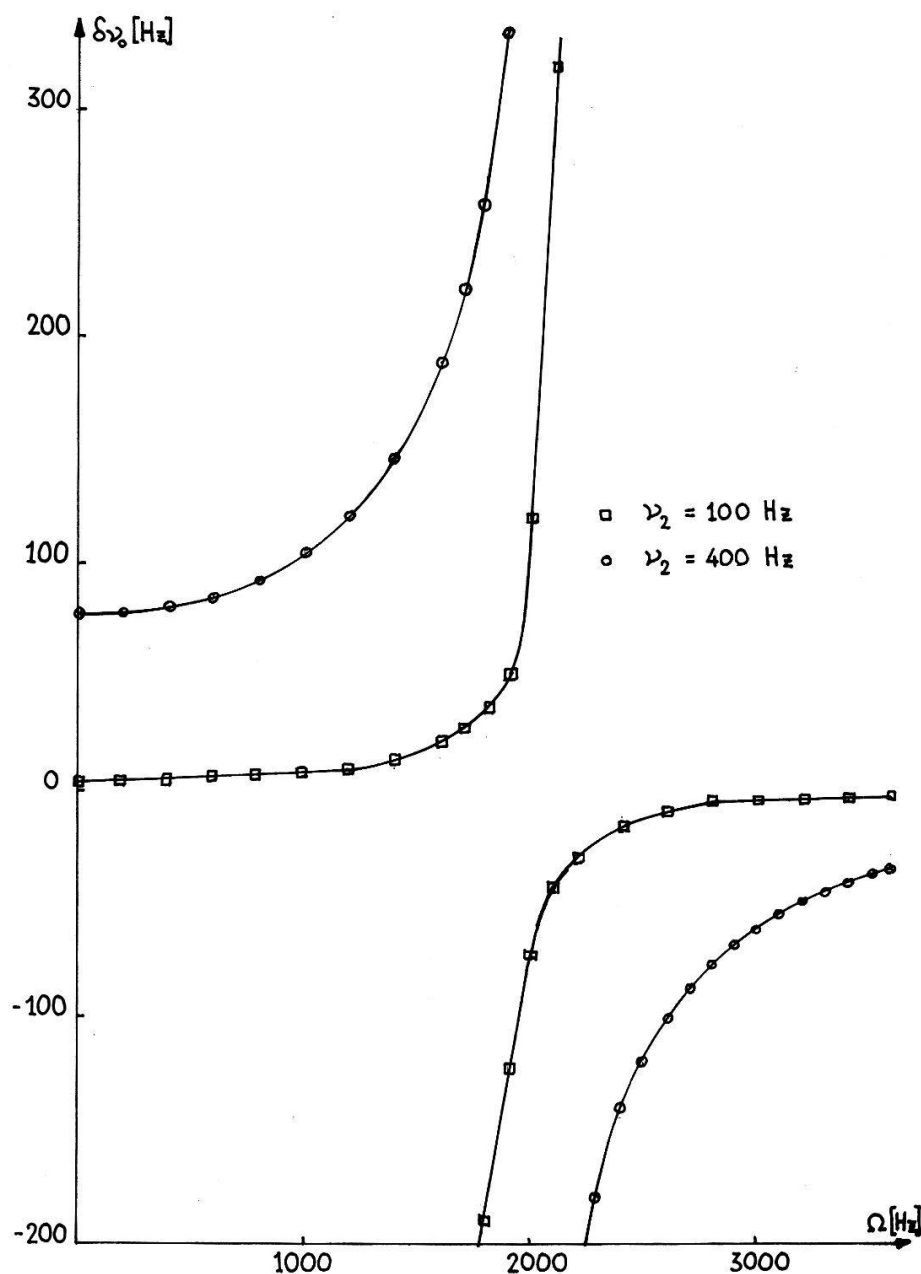


Figure 5

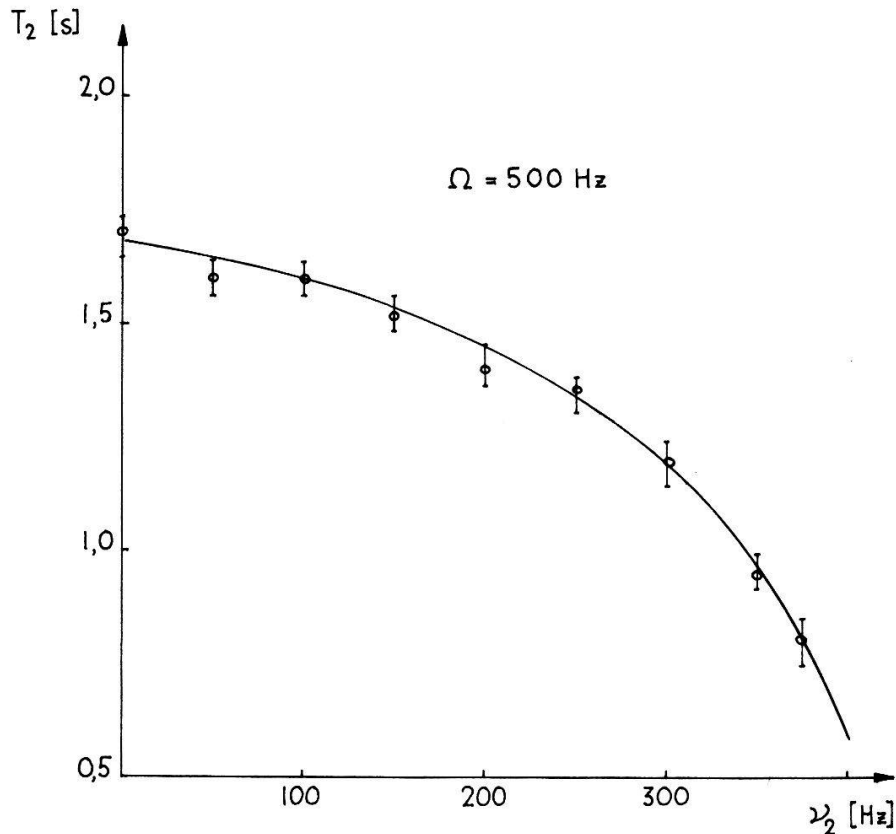


Figure 6

non-résonant sur la signal de précession est en premier lieu dû à l'inhomogénéité qu'il introduit et qui affecte le temps de relaxation  $T_2$  comme le montre la Fig. 6. Or, pour obtenir une mesure de la fréquence le compteur doit pouvoir lire le signal pendant 1000 périodes ce qui, à la fréquence du proton dans le champ magnétique terrestre fixe une limite à  $\nu_2$  qui ne dépasse guère les 800 Hz. En second lieu, l'augmentation de  $\nu_2$  a pour effet d'augmenter la 'fuite' que l'on n'arrive plus à compenser correctement.

La mesure de l'écart entre les deux branches pour  $\Omega = \nu_0$  en restreignant  $\nu_2$  à 50 Hz et 100 Hz, étalonne le champ des bobines de Helmholtz. C'est ce que montre la Fig. 7 et l'on déduit le rapport champ-courant qui est presque exactement de 2 Teslas/Ampère. L'effet Bloch-Siegert qui intervient par le 3ème terme sous la racine dans l'expression (6) est de l'ordre du pourcent à 100 Hz. Conformément à cette même expression (6) on a pu observer l'évolution de la distance qui sépare les deux branches du déplacement  $\delta\nu_0$  issues de  $\Omega < \nu_0$  et  $\Omega > \nu_0$ , en fonction de l'angle  $\psi$  entre le champ  $\vec{B}_T$  et le champ  $\vec{B}_2 \cos \Omega t$ . Les résultats restreints au cas  $\Omega = \nu_0$  sont reportés sur la Fig. 8 où l'amplitude a été normalisée. En dehors de cette zone les points mesurés suivent parfaitement les prévisions théorique.

### 3) Transitions à quanta multiples en champ alternatif

De la Fig. 3 on notera que le déplacement des transitions à 2 et 3 quanta ne s'observent bien qu'au proche voisinage de  $\Omega = \nu_0/2$  et  $\Omega = \nu_0/3$  étant donné le fort déplacement  $\delta\nu_0^\pm$  en fonction de  $\Omega$ . Ce déplacement  $\delta\nu_0^\pm$  dépend de plus de

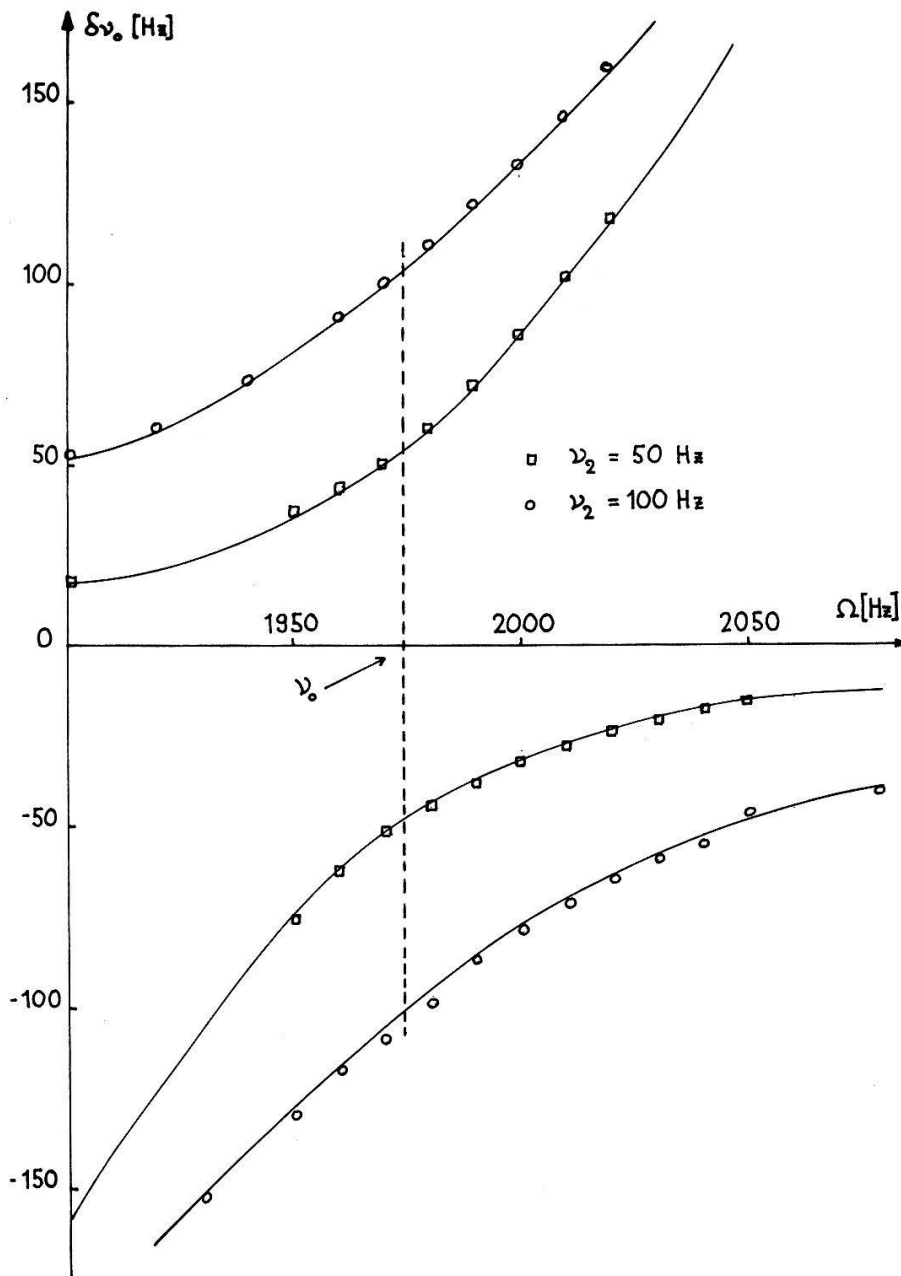


Figure 7

l'angle  $\psi$ . Sur la Fig. 9 on a porté ce déplacement en fonction de  $\psi$ ; en traits continus ce sont les courbes issues des expressions (7) et (8), les points sont expérimentaux. Il s'ensuit immédiatement que l'angle de  $\psi = \pi/2$  qui prévalait dans les expériences à un quantum est un cas qui ne donne aucune amplitude du déplacement de la transition à 2 quanta. Pour  $\psi = 0^\circ$  ou à  $\pi/2$  et tous angles intermédiaires le déplacement est important dès que l'on s'éloigne de  $\nu_0/2$ . Pour la transition à 3 quanta le déplacement est maximum lorsque  $\psi = 30^\circ$  et  $90^\circ$ , nul pour  $\psi = 60^\circ$ . La Fig. 10 montre l'évolution conjointe de  $\delta\nu_0^\pm$  en fonction de  $\Omega$  et de  $\psi$  pour la transition à 2 quanta. L'intensité du champ non-résonant  $\vec{B}_2$  est de 300 Hz.

Pour la transition à 3 quanta les mêmes expériences que pour la transition à 2 quanta ont été faites. L'accord entre points expérimentaux et prévisions théoriques est de même qualité. Sur la Fig. 11, nous nous sommes limités à ne

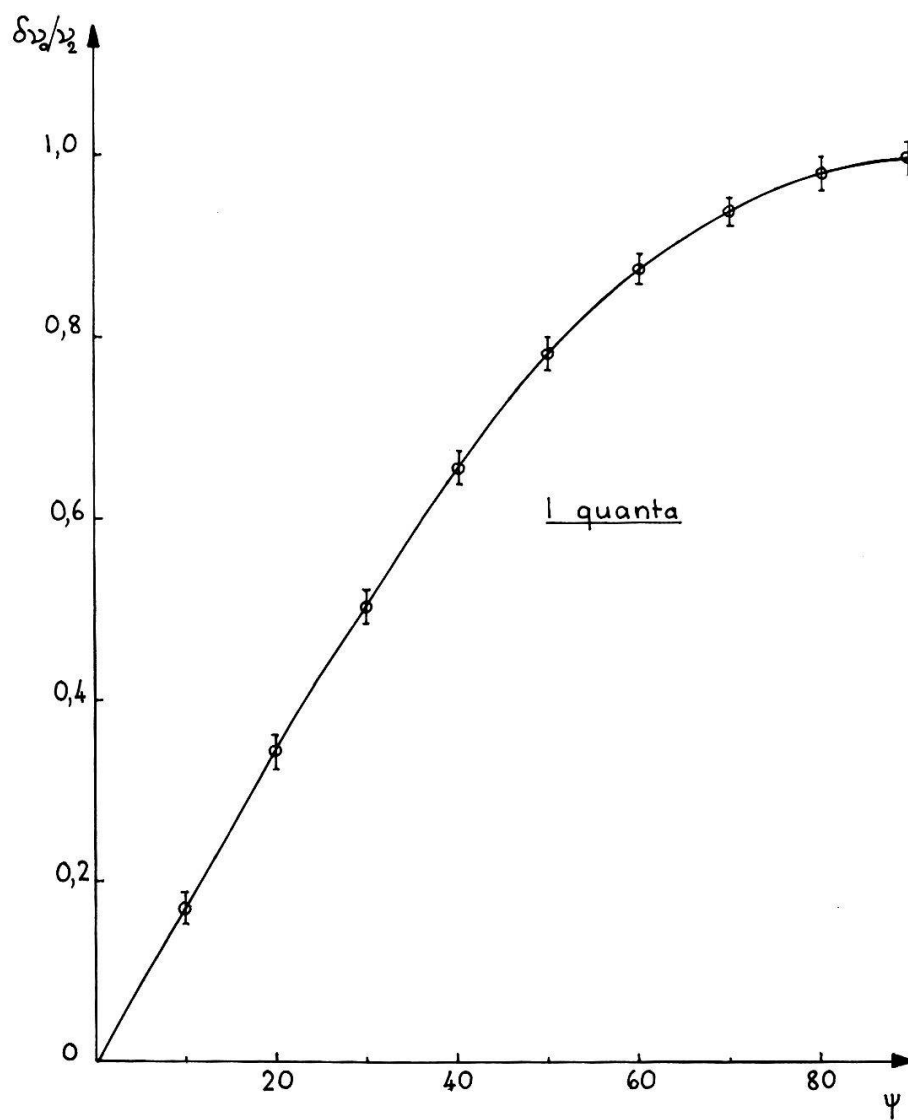


Figure 8

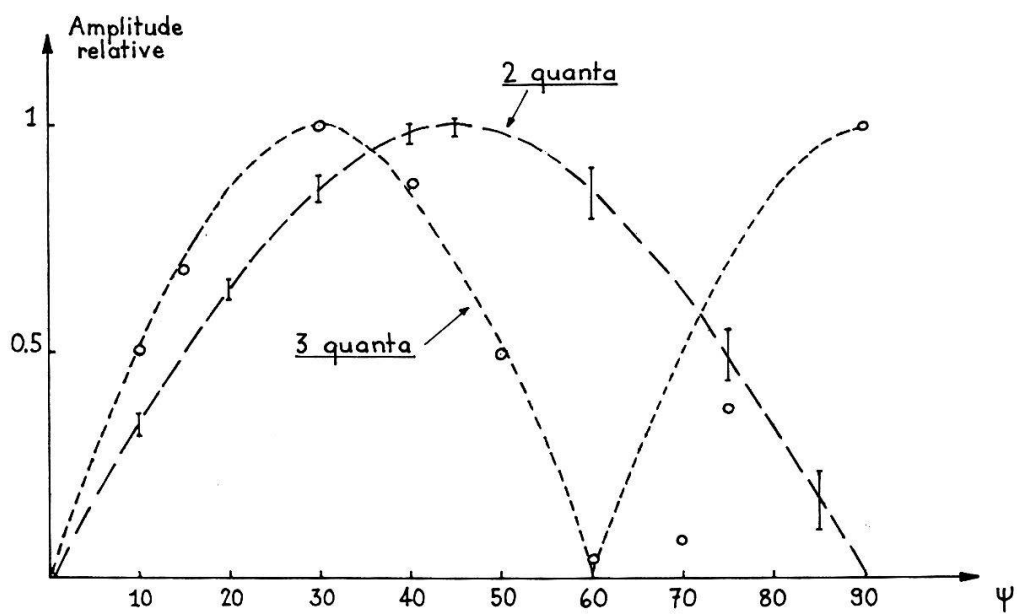


Figure 9

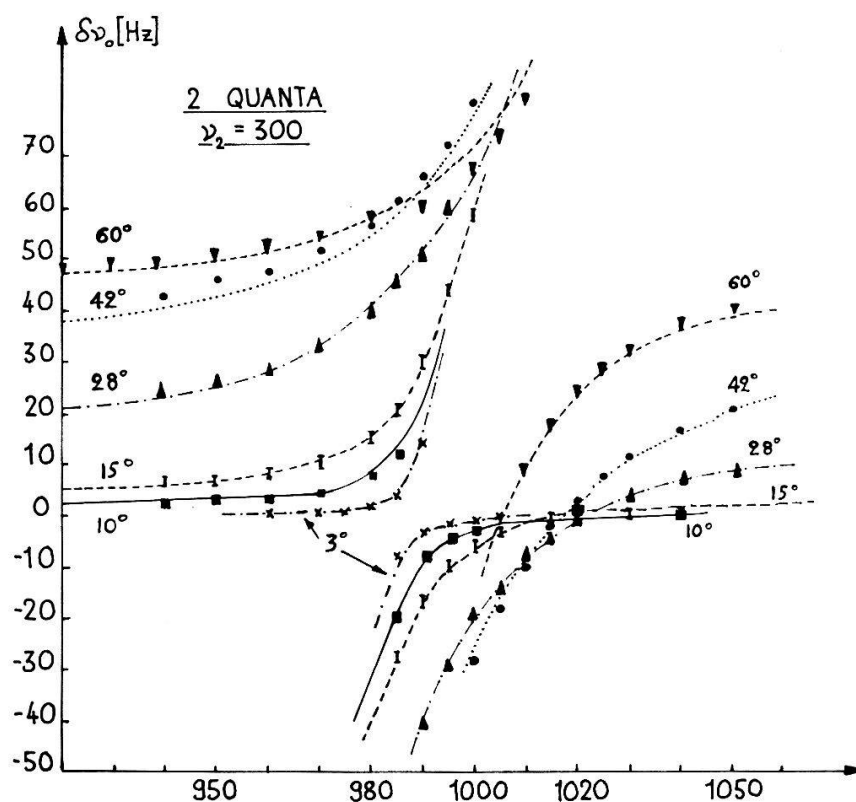


Figure 10

reporter que les points avec  $\psi = \pi/2$  et une intensité de  $\vec{B}_2 = 400$  Hz, afin de mieux faire apparaître le déplacement  $\delta\nu_0^0$  observé ici facilement en raison des conditions expérimentales particulièrement favorables liées à la valeur particulière de  $\Omega$ .

Revenant à la Fig. 9, les points expérimentaux qui y sont reportés ont été évalués directement sur la Figs 10 et 11 complétés avec les autres valeurs

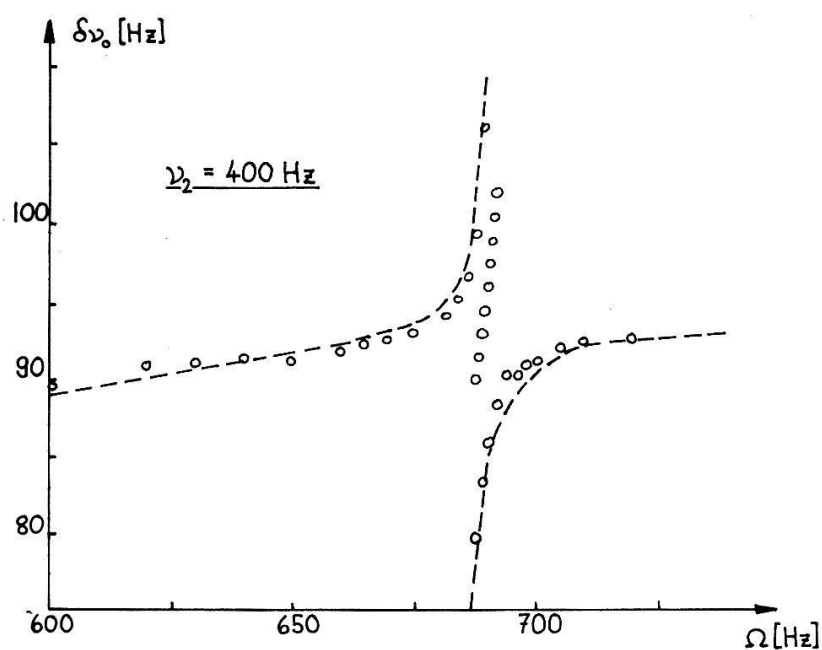


Figure 11



angulaires de la transition à 3 quanta, en mesurant l'écart à  $\nu_0/2$  et  $\nu_0/3$ . Cela explique pour une part la divergence entre les courbes théoriques et les points expérimentaux, l'autre devant être attribuée à l'imprécision dans la mesure de l'angle  $\psi$ .

#### 4) Effet d'un champ non-résonant $B_2(t)$ dans une expérience de résonance classique

Etant donné l'action simultanée des deux champs  $\vec{B}_1(t)$  et  $\vec{B}_2(t)$ , on peut parler d'un système de spin  $\frac{1}{2}$  soumis à une double irradiation. L'effet de  $\vec{B}_1(t)$  – le champ sonde – est d'exciter la résonance du système à deux niveaux. La réponse du système étant d'induire une tension dans la bobine réceptrice. L'intensité de la tension induite décrit le signal de dispersion<sup>11)</sup> (ou, selon la phase choisie, l'absorption). Ce signal de dispersion est centré autour de la fréquence  $\nu_0$ .

Sous l'effet du champ non-résonant  $\vec{B}_2(t)$  le signal de dispersion va 'glisser' en fréquence et se centrer sur une nouvelle fréquence  $\nu'_0$ . On observe de plus un élargissement de la raie, qui dans nos expériences reste négligeable compte tenu de l'intensité de  $\vec{B}_2(t)$  qui reste faible.

La Fig. 12 montre plusieurs de ces signaux enregistrés successivement en faisant varier l'intensité du champ  $\vec{B}_2(t)$  oscillant à la fréquence fixe de 800 Hz. On remarque le 'glissement'  $\delta$  proportionnel à  $\vec{B}_2(t)$  (exprimé en unité de fréquence:  $\nu_2 = \gamma B_2$ ) à partir de la fréquence de référence  $\nu_0$  où est centré le signal en l'absence de  $\vec{B}_2(t)$ .

Pour chiffrer la grandeur du 'glissement' en fonction de la tension appliquée nous avons observé le spectre du triméthyl-phosphate  $(\text{OCH}_3)_3\text{PO}$  qui présente deux raies intenses dues à l'interaction indirecte entre le proton et le phosphore. Ces deux raies sont séparées par un écart  $J$ . Si de plus on choisit pour fréquence de  $\vec{B}_2(t)$  des valeurs en dessus et en dessous de la fréquence mesurant l'écart  $J$ , on observe tout le spectre de bandes latérales<sup>12)</sup> et cela permet de mesurer  $J$ .  $\vec{B}_0$

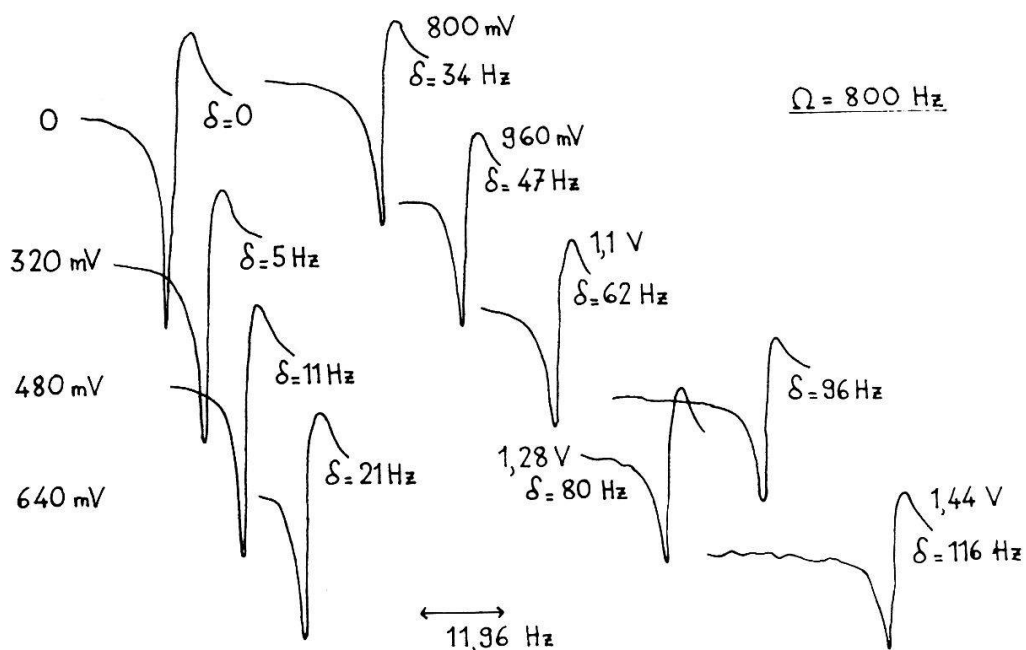


Figure 12

étant ici encore le champ magnétique terrestre, le signal induit serait trop faible sans l'utilisation de la polarisation dynamique. Par adjonction d'un radical libre (tanone) en solution dans l'échantillon puis en irradiant à l'une des fréquences des niveaux hyperfins électroniques de ce radical, il y a transfert de la polarisation électronique aux noyaux par couplage scalaire<sup>13</sup>). On a ainsi un facteur de polarisation pouvant atteindre mille.

L'écart  $J$  que nous avons mesuré est de  $10,5 \pm 0,1$  Hz, en accord avec ce qui est donné dans la littérature<sup>5</sup>).

Il faut noter que si le champ  $\vec{B}_2(t)$  était rigoureusement perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  il n'y aurait pas de bandes latérales. Celles-ci sont dues au fait qu'il existe une composante de  $\vec{B}_2(t)$  parallèle à  $\vec{B}_0$ .

Il est difficile de confronter les points expérimentaux et les valeurs théoriques données par (6). Il y a une grande divergence qui tient au fait que la bobine produisant  $\vec{B}_2(t)$  est en fait un enroulement de quelques dizaines de spires superposées aux spires servant à produire le champ  $B_1(\nu_0)$ , il y a ainsi un effet de couplage qui fausse complètement la valeur du champ. On peut vérifier cela en mesurant la tension  $U$  induite, recueillie par une petite bobine réceptrice que l'on place au centre des bobines de Helmholtz. En alimentant les bobines de Helmholtz avec une tension sinusoïdale  $U_0 \sin \Omega t$  dont on fait varier la fréquence  $\Omega$  on s'aperçoit que la tension induite dans la petite bobine varie fortement en fonction de la fréquence.

Ce problème, ajouté au fait que la géométrie de l'ensemble de la tête de mesure empêche l'installation d'un double système de Helmholtz croisé pour l'étude de l'effet dû chaque composante du champ explique que l'essentiel des mesures ait été effectué en précession libre.

## VI. Conclusions

Pour s'affranchir de la variation diurne du champ magnétique terrestre lors de longues séries de mesures portant sur plusieurs heures il est nécessaire de déterminer constamment la valeur de référence  $\nu_0$  en l'absence du champ habillant. Chaque mesure de fréquence sur le signal de précession libre dure environ 20 secondes. La variation du champ magnétique terrestre durant ce laps de temps est au plus de 20 microgauss ce qui fixe la précision de chaque mesure à mieux que le dixième de Hertz.

Nos investigations ont porté sur une large étendue du spectre de fréquence. En ce qui concerne l'intensité du champ habillant il serait intéressant d'aller au-delà de  $\nu_2 = \nu_0/4$ . Pour ce faire, il faut améliorer la compensation de la 'fuite' et étendre la gamme d'accord du système de réception. Il devrait être possible d'atteindre  $\nu_2 = \nu_0$ .

La théorie présentée ici et permettant de rendre compte des expériences effectuées n'est pas unique et, dès le début de nos recherches nous avons tenté de donner une première interprétation<sup>15</sup>). D'autre part, Fontana et Thomann<sup>9</sup>) se basant sur les concepts de Heitler<sup>16</sup>) donnent une approche intéressante du problème. Un calcul au second ordre est nécessaire pour obtenir des prévisions semblables à celles que nous avons présentées. Ce calcul au deuxième ordre passe par la résolution d'une équation du neuvième degré qui, même si sa solution est aisée à l'aide d'un ordinateur courant, son maniement est assez lourd en particulier lorsqu'on y introduit la dépendance angulaire. La comparaison des deux

calculs semble donner un avantage à la 'résolvante' non seulement en raison de sa simplicité mais également par sa meilleure précision comme le prouve quelques valeurs expérimentales obtenues à plus haut champ.

Du point de vue pratique, les effets étudiés laissent entrevoir des prolongements qu'il serait utile de développer. Nous pensons en particulier aux impulsions non-résonantes où, contrairement à l'habitude de choisir  $\Omega = \nu_0$ , en prenant une valeur à côté de la résonance on diminue le temps mort de l'appareil, la fréquence de l'impulsion étant à côté de l'accord de l'appareil<sup>14</sup>).

D'autre part nous avons remarqué en observant le proton dans une molécule complexe du type AX<sub>9</sub> telle que celle du triméthylphosphate que dans son spectre, l'écart entre les deux pics<sup>9</sup>) est appréciablement modifié par la présence du champ non-résonant. Effet utile pour améliorer la résolution du spectre. En régime transitoire, l'irradiation non-résonante de cette même molécule nous a permis de mesurer avec une bonne précision la constante de couplage indirect  $J$  par observation du battement.

Nous nous sommes limité à l'étude des transitions à 1, 2 et 3 quanta dans une gamme où le déplacement de fréquence restait compatible avec l'appareil utilisé. Il serait intéressant d'étendre cette étude aux transitions à quanta multiples où  $n > 3$ , et également d'observer les autres fréquences que prévoit la théorie en particulier celles qui donnent un déplacement entre 400 et 2000 Hz lorsque  $\Omega$  est lui compris entre 0 et 400 Hz.

On calcule aisément à partir de l'expression (4) les amplitudes de probabilités  $P_{ba}(t)$  de transitions entre les deux niveaux  $a, b$ . En effet, la résolvante  $G_{ba}$  est reliée à l'opérateur d'évolution:

$$U_{ba}(t) = 1/2\pi i \int_C G_{ba} e^{-iEt} dE$$

où  $|U_{ba}(t)|^2 = P_{ba}(t)$ ; on en déduit ainsi la formule de Rabi et donc l'amplitude du signal. Nous avons présenté quelques mesures en accord avec cette formule de Rabi. Néanmoins pour pouvoir aller au-delà de  $\nu_2 = 100$  Hz il est impératif de compenser avec efficacité la 'fuite', handicap permanent tout au long des mesures faites.

## REFERENCES

- [1] C. COHEN-TANNOUDJI, *Cours AVCP Saas-Fee* (1969), p. 128 et suiv.
- [2] S. HAROCHE, *Ann. Phys.* T.6 (1971), p. 189 et suiv.
- [3] G. HOCHSTRASSER, *HPA* 34 (1961), P. 189.
- [4] J. M. WINTER, *Ann. Phys.* 4 (1959), p. 745.
- [5] R. SECHEHAYE, Thèse Genève (1974).
- [6] G. J. BENE, *Phys. Reports* 58 No 4 (1980), p. 215.
- [7] B. BORCARD, E. HILTBRAND, R. SECHEHAYE et G. J. BENE, *HPA* 49 (1976) p. 163-167.
- [8] B. BORCARD, E. HILTBRAND, P. MAGNIN et R. SECHEHAYE, *HPA* 50 (1977) p. 152-155.
- [9] E. HILTBRAND, Thèse Genève (1977).
- [10] F. BLOCH et A. SIEGERT, *Phys. Rev.* 57 (1940).
- [11] A. ABRAGAM, *Les Princ. du Magn. Nucl. Paris* (1961), p. 74-83.
- [12] E. HILTBRAND, *HPA* 48 (1975), p. 524-527.
- [13] E. SECHEHAYE, *HPA* 38 (1965), p. 639-640.
- [14] B. BORCARD, Thèse Genève (1977).
- [15] G. J. BENE, B. BORCARD, M. GUENIN, E. HILTBRAND, C. PIRON et R. SECHEHAYE, *Proc. XVIII Colo. AMPERE Nottingham* (1974), p. 185-186.
- [16] W. HEITLER, *Quantum Theory of Radiation*, Clarendon Press (1954).