

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 9 (1956)  
**Heft:** 5: Colloque Ampère

**Artikel:** Saturation et relaxation en résonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire) : temps et modes de relaxation en relaxation paramagnétique  
**Autor:** Lurçat, François  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739032>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 22.01.2025

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

**Saturation et relaxation en résonance nucléaire  
(magnétique et quadrupolaire).  
Temps et modes de relaxation en relaxation paramagnétique**

par François LURÇAT.

---

La relaxation de nombreux systèmes physiques n'obéit pas à une loi exponentielle simple, mais est représentée par une somme d'exponentielles. Autrement dit, il existe un spectre de temps de relaxation. Les temps qui interviennent dans ce spectre ne dépendent que des propriétés du système. Mais leurs poids, ou leurs importances respectives (donc la forme du spectre, ou la forme de la courbe de relaxation) dépendent également de la grandeur dont on étudie la relaxation, et des conditions initiales imposées au système.

L'évolution du système est décrite par une équation différentielle (« équation de Boltzmann »):

$$\frac{df}{dt} = Lf$$

$f$  caractérise le système au point de vue microscopique: en mécanique statistique, c'est la fonction de distribution (mécanique statistique classique) ou la matrice de densité (mécanique statistique quantique); si on étudie le système par la méthode des probabilités de transition,  $f$  est le vecteur dont les composantes sont les populations des niveaux.  $L$  est un opérateur qu'on suppose *linéaire*. Soient  $f_i$  les fonctions propres ou modes de relaxation (supposées orthonormées), —  $\lambda_i$  les valeurs propres de  $L$ :

$$Lf_i = -\lambda_i f_i$$

Il y a toujours au moins une valeur propre nulle,  $\lambda_0 = 0$ , qui correspond à la fonction propre  $f_0$  représentant l'équilibre du système:  $Lf_0 = 0$ . Les autres  $\lambda_i$  sont positives, et les temps de relaxation sont [réf. 1]:

$$\tau_i = \frac{1}{\lambda_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Si on étudie *l'état stationnaire* du système résultant des actions opposées d'une « force » extérieure et de la relaxation, on peut définir le *poids*  $p_i$  du

temps  $\tau_i$ . Soit  $Q$  la grandeur macroscopique dont on mesure la valeur de régime. Elle dépend linéairement de  $f$ , soit  $Q = (q, f)$

$$P_i = \frac{|(q, f_i)|^2}{(q, q)} \quad \left( \sum_1^n P_i = 1 \right)$$

(on a défini  $Q$  de telle sorte que sa valeur d'équilibre soit nulle:  $(q, f_0) = 0$ ). Si on étudie le *mouvement libre* du système, initialement hors d'équilibre,  $Q$  est représentée par une somme d'exponentielles. Soit  $f(0)$  la valeur de  $f$  à l'instant initial:

$$Q(t) = (q, f(t)) = \sum_{i=1}^n (q, f_i) (f_i, f(0)) e^{-\lambda_i t}$$

*Application à la résonance nucléaire: temps de relaxation, saturation.*

On étudie la relaxation spin-milieu par la méthode des probabilités de transition.  $f$  est ici le vecteur  $N$  dont les composantes sont les populations  $N_m$  des niveaux.  $L$  est la matrice  $A$  dont les éléments non diagonaux sont les probabilités de transition entre les niveaux. On obtient les résultats suivants: si la relaxation est d'origine magnétique dipolaire, il y a un seul temps de relaxation spin-milieu pour la résonance magnétique [2]. Si la relaxation est due aux interactions quadrupolaires, soient:

$$A_{n, n \pm 1} = W_1 | \langle n \pm 1 | I_z I^\pm + I^\pm I_z | n \rangle |^2$$

et

$$A_{n, n \pm 2} = W_2 | \langle n \pm 2 | (I^\pm)^2 | n \rangle |^2$$

les probabilités de transition. Si  $W_1 = W_2 = W$ , il y a encore un seul temps de relaxation spin-milieu pour la résonance magnétique. C'est le cas lorsque la relaxation est isotrope (par exemple, dans les liquides pas trop visqueux [3]). Si  $W_1 \neq W_2$ , il y a, suivant que  $I$  est entier ou demi-entier,  $I$  ou  $I + 1/2$  temps de relaxation différents pour la résonance magnétique [4,6]. Par exemple si  $I = 1$ , il y a un seul temps

$$T_1^m = \frac{1}{2(W_1 + 4W_2)} = \frac{1}{A_{1,0} + 2A_{1,-1}}$$

Si  $I = 3/2$ , il y a deux temps

$$T_1^m = \frac{1}{24W_1} = \frac{1}{2A_{3/2, 1/2}} \quad \left( \text{poids } \frac{1}{5} \right)$$

$$T_1^m = \frac{1}{24 W_2} = \frac{1}{2 A_{3/2, -1/2}} \left( \text{poids } \frac{4}{5} \right)$$

On obtient des résultats analogues pour la résonance quadrupolaire. La saturation de la résonance magnétique [6] obéit *approximativement* à la loi classique [2]:

$$\frac{\chi''(H_1)}{\chi''(0)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{8} \gamma^2 H_1^2 g(\nu) T_1}$$

à condition de remplacer  $T_1$  par le *temps de relaxation moyen* (temps de saturation) défini par:

$$\frac{1}{\theta} = \sum \frac{P_i}{\tau_i} = \frac{2}{5} (2I - 1) (2I + 3) (W_1 + 4W_2)$$

*Application à la relaxation paramagnétique.*

Gorter et ses collaborateurs [7] ont cherché à expliquer le désaccord de leurs expériences avec la théorie thermodynamique de Casimir et du Pré par une distribution continue de temps de relaxation, due aux imperfections cristallines. Mais, même dans un cristal parfait, la théorie thermodynamique ne serait en général pas vérifiée. Elle repose en effet sur la notion de température de spin, et on peut montrer que celle-ci suppose qu'un seul mode de relaxation est excité.

De Kronig [8] avait déjà montré, sur un cas particulier, qu'il peut arriver que la susceptibilité ne soit pas représentée par une courbe de Debye unique, mais par une superposition de plusieurs courbes de Debye. On peut montrer de façon générale, que s'il existe plusieurs temps de relaxation  $\tau_k$ , de poids  $p_k$ , la susceptibilité est donnée par:

$$\chi - \chi_\infty = (\chi_0 - \chi_\infty) \sum \frac{p_k}{1 + i\omega \tau_k}$$

( $\chi_0$  et  $\chi_\infty$  susceptibilités statique et adiabatique respectivement)

Il est possible que l'existence de plusieurs temps de relaxation explique, ou contribue à expliquer, le désaccord entre les mesures de temps de relaxation par saturation de la résonance paramagnétique et par relaxation paramagnétique [9]. La première méthode mesure en effet le temps moyen défini plus haut, alors que la seconde mesure, si la fréquence est assez basse ( $\omega\tau \ll 1$ ), un temps moyen défini d'une autre façon à partir des  $\tau_i$  [10].

## RÉFÉRENCES

1. MEIXNER, *Kolloid Zeits.*, *134*, 3 (1950).
  2. BLOEMBERGEN, thèse, Leyde (1948).
  3. AYANT, *C. R.*, *238*, 1876 (1954).
  4. LURÇAT, *C. R.*, *240*, 2402 (1955).
  5. LURÇAT, *C. R.*, *240*, 2517 (1955).
  6. LURÇAT, *C. R.*, *241*, 1932 (1955).
  7. KRAMERS, BIJL, GORTER, *Physica*, *16*, 65 (1950).
  8. DE KRONIG, *Physica*, *5*, 65 (1938).
  9. GORTER, VAN DER MAREL, BÖLGER, *Physica*, *21*, 103 (1955).
  10. BENZIE, COOKE, *Proc. Phys. Soc.*, *63 A*, 213 (1950).
-