

Quelques aspects de la résonance magnétique nucléaire dans les champs faibles

Autor(en): **Béné, G.-J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **10 (1957)**

Heft 6: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738780>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Quelques aspects de la résonance magnétique nucléaire dans les champs faibles

par G.-J. BÉNÉ

Institut de Physique expérimentale, Genève (Suisse)

Si l'étude des résonances magnétiques dans le domaine des basses fréquences ne put d'abord être considéré que comme une simple curiosité académique, les études déjà variées auxquelles elle a donné lieu ces dernières années la font parfois apparaître comme un complément nécessaire des études en moyenne et en haute fréquence.

Il ne faut pourtant pas se dissimuler que ce domaine de fréquences (inférieures à 200 Kc/s, pouvant aller actuellement jusqu'à l'ordre de 2 Kc/s) entraîne un certain nombre de difficultés que le domaine conventionnel peut plus facilement surmonter.

Il est évident, par ailleurs, que certains problèmes intéressant la résonance magnétique ne peuvent être étudiés qu'aux hautes fréquences; pour d'autres, il est parfois indispensable de se limiter aux basses fréquences; pour d'autres encore, les deux domaines peuvent être concurremment employés — avec plus ou moins de bonheur. Nous pensons qu'il n'est peut-être pas inutile, dans l'état actuel des techniques et de nos connaissances, de faire le point sur une question souvent posée: quelle plage de fréquences choisir pour un problème donné — ou plus précisément, quand peut-il être plus intéressant de travailler aux basses fréquences ?

Nous tenterons donc, après avoir précisé quelques caractères propres à la résonance magnétique aux basses fréquences, de mettre en évidence les restrictions qu'implique leur emploi, les possibilités offertes, et plus précisément les problèmes qu'elles ont permis ou qu'elles peuvent permettre de résoudre.

On sait que la relation fondamentale de la résonance magnétique fixe pour un dipole de rapport gyromagnétique $\gamma = \frac{\mu \text{ (mom. magnét.)}}{I \text{ (mom. ang.)}}$ une relation de proportionnalité entre le champ magnétique constant H_0 appliqué et la pulsation ω_0 du champ oscillant, inducteur de transitions: $\omega_0 = \gamma H_0$. [1]

Le domaine de fréquences fixé plus haut (2 à 200 Kc/s) limite étroitement celui des « champs de résonance » — pour les protons 0,5 à 50 gauss.

Remarquons au passage que, pour la résonance électronique, il vaudrait mieux parler de résonance « en champs très faibles »: ainsi une étude expérimentale entre $H_0 = 1$ gauss et $H_0 = 20$ milligauss, telle qu'elle a été entreprise par R. Beeler dans notre laboratoire, correspond à la plage 2800-56 Kc/s.

La plage des champs magnétiques explorés appelle deux remarques:

- 1° elle doit pratiquement être parcourue par le champ magnétique d'un système de courants ne contenant pas d'éléments ferromagnétiques;
- 2° le champ magnétique terrestre n'est jamais négligeable: il représente une fraction allant de 2 à 100% de H_0 .

Le champ devant être à la fois homogène et constant, presque tous les expérimentateurs ont utilisé des bobines bien définies géométriquement. Nous avons, jusqu'à présent, utilisé de préférence le système de cadres d'Helmoltz [12, 4]. Il a donné de bons résultats entre 1 et quelques centaines de gauss, tant que le pouvoir de résolution défini par le rapport de H_0 à l'in-homogénéité globale sur le volume de l'échantillon ne dépassait pas 1000 ou 10.000. Pour des exigences du même genre, les bobines longues ont été également appréciées [13, 3]. Nous n'insisterons pas sur les caractéristiques géométriques et sur les performances de quelques systèmes employés avec succès, la littérature étant assez abondante.

L'accroissement du pouvoir de résolution des bobines à air requiert, comme pour les électro-aimants, une stabilisation correspondante du courant d'alimentation, mais en outre un accroissement considérable de l'homogénéité sur le volume de l'échantillon. J.-M. Rocard a calculé un système de quatre bobines qui doit, en principe, améliorer le pouvoir de résolution d'un facteur supérieur à 100.

On peut aussi envisager, comme dans les champs élevés, la rotation de l'échantillon. De telles améliorations permettront, dans la gamme envisagée, de résoudre une fraction de cycle, ce qui est souvent suffisant, bien qu'en valeur relative on soit encore loin des performances obtenues dans les champs élevés.

Il n'est peut-être pas superflu de noter ici la modestie des moyens mis en œuvre pour réaliser de tels champs magnétiques. Aucun des dispositifs réalisés jusqu'à présent dans notre laboratoire n'a dépassé, alimentation

comprise, les 5% du prix de revient d'un aimant commercial destiné à la résonance magnétique nucléaire.

Par ailleurs, comme on l'a dit, le champ magnétique terrestre n'est plus négligeable; non seulement il constitue parfois la partie principale de H_0 , mais dans les expériences de R. Beeler sur la résonance électronique à basse fréquence, il a été nécessaire d'en compenser largement l'amplitude. Sa connaissance est requise, à la précision désirée: grandeur et direction, variation dans le temps, variation dans l'espace à un instant donné. Il faut préciser que, pour nous, le champ terrestre ne se confond pas forcément avec le vecteur F des géophysiciens: c'est le champ à l'emplacement de l'échantillon, non produit par le système de bobines. Dans un laboratoire urbain, il faut tenir compte de la distorsion du champ terrestre par les fers du bâtiment, l'effet des courants électriques dans l'immeuble ou aux environs (tramways), les courants telluriques. A titre d'exemple, dans notre laboratoire, ce « bruit de fond » atteint 2 ou 300 gammas¹ de jour pour tomber à 20 ou 30 gammas aux heures les plus favorables de la nuit.

Si l'on est plus exigeant, il est nécessaire de se placer en un lieu où le champ terrestre, réduit au vecteur F , est connu par sa relative constance dans le temps et dans l'espace: l'aide qu'ont pu et que peuvent encore nous apporter les géophysiciens est inestimable². La forêt de Jussy, à une dizaine de kilomètres de Genève, où nous avons déjà expérimenté l'an dernier [10] et où le travail sera repris ce printemps dans un local indépendant ne contenant ni matériau, ni objet ferromagnétique nous permet d'espérer une amélioration substantielle du pouvoir de résolution. En excluant certains jours, ou certaines heures du jour particulièrement défavorables, il faut s'éloigner d'une dizaine de mètres, ou attendre environ une heure pour repérer une variation certaine de un gamma. Des difficultés pourront venir des micropulsations [11] dont la période moyenne est de quelques minutes et l'amplitude la plus fréquente inférieure au demi-gamma, bien qu'elles s'écartent parfois beaucoup de ces valeurs moyennes. Nous pensons que leurs effets deviendront importants pour des raies de largeur inférieure à un gamma.

La bande de fréquences utilisée appelle quelques remarques. Tant qu'on est au-dessus de 50 Kc/s, l'électronique n'est pas essentiellement différente

¹ 1 gamma = 10^{-5} gauss.

² Nous tenons à remercier particulièrement le professeur Poldini, de l'Université de Genève.

du domaine conventionnel: les appareils commerciaux ont souvent des normes très convenables, le volume des selfs d'accord permet d'utiliser encore des échantillons dont le volume ne dépasse pas quelques centimètres cubes sans sacrifier le coefficient de remplissage.

Au-dessous de 10 Kc/s, la situation est beaucoup moins optimiste; la stabilité en fréquence requiert encore l'emploi d'oscillateurs à quartz qui sont volumineux, fragiles et assez coûteux. Nous n'avons pu en obtenir de fréquence inférieure à 3 Kc/s. En outre, les circuits d'accord et les filtres requièrent des gammes impressionnantes de condensateurs à grande capacité; le volume des selfs d'accord est considérable (1 à 6 litres, suivant les expérimentateurs) [3, 4], et il faudra résoudre dans chaque cas le dilemme: ou beaucoup de substance ou un très mauvais facteur de remplissage. Ces deux situations peuvent être très désagréables; dans le premier cas, si le produit n'est pas commercial (il faut alors le préparer), s'il est très onéreux ou s'il est dangereux; dans le second cas, on verra plus loin que la sensibilité globale requise est environ 3 à 500 fois plus grande que dans le domaine conventionnel et on ne peut se permettre de gaspiller un facteur si important.

Le grand volume requis a enfin une grave répercussion sur l'homogénéité requise pour le champ magnétique, qui doit alors porter sur un plus grand volume.

Quelques difficultés tiennent enfin à la nature même du phénomène étudié: la théorie macroscopique élémentaire de la résonance magnétique [1] nous montre que l'amplitude du signal en volts est, toutes choses égales par ailleurs, proportionnelle au nombre de noyaux résonants et au carré du champ magnétique appliqué. Si l'on compare le signal obtenu à 7000 gauss avec un échantillon de 0,06 cc avec celui que l'on obtiendrait à 35 gauss avec un échantillon de 4 cc ou à 2 gauss avec un échantillon de 2 litres, un calcul élémentaire nous montre que les amplitudes relatives des signaux sont entre elles comme: 600-2 et 1. Les facteurs correspondants doivent être retrouvés dans l'amplification. Plusieurs expérimentateurs ont brillamment contourné cette difficulté: je citerai la méthode de prépolarisation de Packard et Varian [5], expérimentée dans le champ terrestre qu'elle permet de déterminer avec une très bonne précision, et l'effet Overhauser que Carver et Slichter [6], puis Manus [6], ont appliqué avec succès à la résonance nucléaire du Li7 à 50 Kc/s.

Si le rapport signal/bruit constitue un obstacle difficile à surmonter, la largeur naturelle des raies de résonance ΔH peut être un obstacle beau-

coup plus grave. On sait que dans les cristaux, la largeur naturelle des raies de résonance peut atteindre une vingtaine de gauss. De petites valeurs de H_0 sont à exclure, surtout si le temps de relaxation spin-réseau T_1 est particulièrement long, comme c'est le cas dans les cristaux très purs ou aux basses températures.

Ces remarques sont valables pour les liquides paramagnétiques, pour les liquides visqueux, pour les métaux, et d'une manière générale à un degré plus ou moins grand pour les substances dans lesquelles T_2 est particulièrement court. Même si $H_0 \approx \Delta H$, il faudra tenir compte de la déformation des courbes d'absorption par l'effet bien connu de relaxation pure, déjà étudié avec précision dans le cas du paramagnétisme électronique [7, 2].

Si les raies de résonance sont particulièrement fines, la modulation à basse fréquence du champ H_0 , comme l'ont montré Brown [3] et d'autres auteurs, entraîne soit un élargissement, soit une déformation considérable, soit un « splitting » de la résonance. Cet effet des fréquences latérales a été étudié par Karplus et Schwinger [8], Manus [9], puis Rocard [10] vers 2 gauss. Pratiquement, il vaut mieux éliminer cet effet, grave aux basses fréquences, mais peu important en champ élevé, et employer un lock-in sans balayage. Il faut noter que sa mise au point, ne nécessitant pas l'hétérodynage sur une fréquence élevée ou une moyenne fréquence, est relativement plus aisée que dans le domaine conventionnel [11].

On peut ajouter que les « shifts » intéressant des raies de résonance ou des composantes de largeur de raie relativement grande (« shifts » moléculaires intéressant des noyaux de spin plus grand que $\frac{1}{2}$, « shifts » métalliques, « shifts » des solutions paramagnétiques) ne seront mesurables à une précision acceptable que dans des champs relativement élevés; ils seront souvent impossible à résoudre dans les champs faibles.

Le tableau présenté jusqu'ici est assez sombre et les possibilités offertes par les basses fréquences semblent assez réduites. Pourquoi alors chercher la difficulté ?

Nous noterons tout d'abord que cette difficulté est, en un certain sens, une solution de facilité. Si la plupart des laboratoires universitaires sont généralement dotés de batteries puissantes d'accumulateurs, les aimants convenables sont beaucoup moins largement distribués. Pour un groupe de recherches comprenant souvent deux ou trois équipes fonctionnant en parallèle, il faudrait multiplier de coûteuses installations.

Après avoir lutté avec un vieil électro-aimant, nous avons pu disposer d'un système de bobines d'Helmholtz que nous avons beaucoup appré-

cié [12], et malgré les services que nous rend actuellement un excellent électro-aimant, la souplesse d'emploi et la facilité de réalisation de bobines à air, jointes à la perspective de s'attaquer à un domaine peu fréquenté, ont été déterminants.

Nous n'avons pas trop regretté de travailler dans une plage de fréquences dans laquelle les divers circuits sont plus facilement calculables, la technique qui a de nombreuses décades d'existences, particulièrement au point. On peut donc espérer lutter avec de meilleures armes qu'en haute fréquence contre le bruit de fond, et le facteur d'environ 500 cité plus haut ne doit pas être un obstacle infranchissable.

Par ailleurs, certaines caractéristiques du phénomène de résonance magnétique (largeur de raie, intervalles de certains multiplets) sont des constantes pour un noyau dans un milieu donné. Tant que ces constantes, exprimées en c/s n'en dépassent pas quelques centaines, il est rationnel de choisir la fréquence de Larmor aussi basse que possible. Il est rationnel également, lorsque c'est possible, d'améliorer par des méthodes mathématiques l'homogénéité d'un champ magnétique.

A titre d'exemple, un simple système d'Helmholtz de 50 cm de rayon, requérant moins d'une tonne de cuivre en fil de 25 mm^2 de section et 15 volts de tension continue d'alimentation, donne sur le volume d'une sphère de 4 cm^3 $H_0 = 30$ gauss et ΔH (inhomogénéité) < 1 gamma, soit une résolution supérieure à 10^6 .

Un système à quatre bobines serait encore, toutes choses égales par ailleurs, incomparablement supérieur. Les possibilités des champs à air sont donc loin d'être épuisées.

Les avantages techniques, s'ils constituent une tentation très forte dans le choix d'un domaine d'exploration de la résonance magnétique ne sauraient toutefois être déterminants; ils doivent être assortis d'avantages « physiques » assez nets, inhérents à ce domaine.

On a insisté plus haut sur l'impossibilité quasi absolue d'étudier les raies larges aux basses fréquences; si l'on fixe maintenant son attention sur l'effet de relaxation pure des moments nucléaires — absorption d'énergie dans un champ nul ou dans un champ tel que $\omega_0 < \omega_R$ avec $\omega_R = \frac{1}{T}$, — il est clair que ce phénomène, inexploré jusqu'ici pour la relaxation des noyaux, ne peut être étudié que dans un domaine de fréquence tel que $\omega_0 \leq \gamma \Delta H$ ($\Delta H =$ largeur de raie). Nous devons ajouter que l'amplification requise est d'un ordre de grandeur bien plus élevé que celles atteintes à ce jour.

Si l'on se propose maintenant d'étudier les fréquences naturelles d'un système donné, il est évident qu'il faut les rechercher là où elles se trouvent : les fréquences naturelles de résonance quadropolaire nucléaire dans les cristaux sont en général au-dessus de quelques dizaines de mégacycles/s, mais le couplage direct spin-spin dans les cristaux est à des fréquences nettement inférieures. Dans l'hydrogène solide, une résonance a été observée à 165 Kc/s [15] dans un champ nul; des effets analogues sont observables dans d'autres cristaux: la fréquence citée pour H² solide correspond pratiquement à la limite supérieure de telles interactions.

Les fréquences naturelles de couplage indirect spin-spin entre noyaux différents (par l'intermédiaire des spins électroniques) observables à l'état liquide ou gazeux sont localisées dans une plage de fréquences encore plus basses. On sait, depuis les travaux de Gutowsky [16] et de ses collaborateurs qu'il faut rechercher les fréquences naturelles des liaisons P³¹-F¹⁹ au-dessous de 1400 c/s, celles de P¹³-H¹ au-dessous de 650 c/s; entre 150 c/s et 250 c/s, on trouvera les fréquences des couples C¹³-H¹, C¹³-F¹⁹, Si²⁹-H¹.

La largeur naturelle et la forme des raies de résonance particulièrement fines de certains liquides, n'est accessible, avec un pouvoir de résolution pas trop extraordinaire, qu'en travaillant aux basses fréquences. Ainsi l'eau naturelle, pour laquelle T₂ = 1,4 sec, a une largeur de raie de 0,2 c/s ou environ 0,05 milligauss. Son observation, impossible en champ élevé avec un pouvoir de résolution de 10⁸, le serait dans le champ terrestre, avec moins de 10⁵. Pour d'autres raies, encore plus fines (benzène pur, mélanges H² O-D² O) l'étude en champs faibles est inévitable.

Les déplacements de résonance intéressant des raies très fines requièrent en principe le même pouvoir de résolution en champ élevé et en champ faible: une application intéressante serait la mesure des susceptibilités paramagnétiques par la résonance nucléaire [17]: l'emploi d'un gros échantillon permet de définir plus précisément la géométrie du volume fixant les valeurs extrêmes du champ dans la cavité.

La détermination des constantes J de couplage indirect entre noyaux différents permet d'éliminer purement et simplement l'effet du « shift » chimique δ. Les intervalles, dans le cas de P-H étudié par Roux, deviennent relativement considérables et la difficulté rencontrée par Quinn et Brown [18] n'empêche pas leur étude même dans des champs très faibles [19]. Des cas particulièrement intéressants sont ceux où en champ élevé δ ≫ J (BrF⁵, par exemple) ou ceux pour lesquels J est particulièrement faible (liaison P-C-H, P-S-C-H, ou J ≤ 10 c/s) [20].

Pour les autres cas où on trouve en des sites différents un ou plusieurs noyaux identiques (Hahn et Maxwell [21], Anderson [22]), la structure observable en champ élevé, se réduit à une raie unique quand δ tend vers 0. Le domaine idéal d'étude de telles substances est évidemment défini par $\delta \approx J$: c'est évidemment 7000 gauss pour le 2 bromo-5 chlorothiophène, mais il tombe à 200 gauss pour le dichloracétaldéhyde. Il faut noter que cette région ($\delta \approx J$) correspond à la complexité maximum du spectre, qui devient grande s'il y a plus de deux noyaux en jeu. Le spectre se simplifie si $\delta > J$ (champs élevés) ou si $\delta < J$ (champs faibles), mais le pouvoir de résolution requis est supérieur alors à δ/ν_0 (champs faibles) ou J/ν_0 (champs élevés).

Nous ne terminerons pas cet exposé sans citer encore deux domaines — plus restreints, il est vrai — où l'étude de la résonance magnétique aux basses fréquences est requise:

1. Mesure des temps de relaxation des solutions aqueuses de paramagnétique; Bloom [22] a montré récemment que le rapport (T_2/T_1) était une fonction assez compliquée de la valeur de ω_0 ; il ne tend vers sa vraie valeur que pour $\nu_0 \leq 2$ kc/s (cf. 26);
2. Application à la détermination du champ magnétique terrestre (amplitude du vecteur F), au sol ou en haute altitude [24] et certains cas spéciaux où il est nécessaire d'opérer sur des volumes particulièrement considérables.

Les deux exposés qui suivent [25] et [26] montrent, beaucoup mieux que cette introduction, ce qu'on peut attendre de la résonance magnétique aux basses fréquences.

1. BLOCH, *Physical Review*, 70, 460 (1946).
2. BEELER et ROUX, *Archives des Sciences*, fasc. spéc. 1956, 9, 86 (1956); *Helvetica Physica Acta* (soumis pour publication) (1957).
3. BROWN, *Physical Review*, 78, 530 (1950).
4. MANUS, BÉNÉ, EXTERMANN, MERCIER, *Helvetica Physica Acta*, 28, 617 (1955).
5. PACKARD, VARIAN, *Physical Review*, 93, 941 (1954).
6. CAWER et SLICHTER, *Physical Review*, 92, 212 (1953);
MANUS, BOREL, *H.P.A.*, 29, 249 (1956).
7. GARSTENS et al., *Physical Review*, 93, 1238 (1954); 96, 53 (1954); 99, 459 (1955);
BECKER, *Physical Review*, 99, 1681 (1955).

8. SMALLER, *Physical Review*, 83, 813 (1951);
KARPLUS, *Physical Review*, 73, 1027 (1948);
BURGESS et BROWN, *Review of Scientific Instruments*, 23, 334 (1952).
 9. MANUS, thèse, *Archives des Sciences*, 9, 345 (1956).
 10. ROCARD, *Archives des Sciences*, 9, 237 (1956).
 11. ROCARD, BÉNÉ, EXTERMANN, *C. R. Acad. des Sciences*, 244, 887 (1957).
 12. BÉNÉ, thèse, *Helvetica Physica Acta*, 24, 367 (1951).
 13. DICK, FOUCHER, PERRIN, VARTAPETIAN, BÉNÉ, DENIS, EXTERMANN, *C. R. Acad. des Sciences*, 239, 1376 (1954).
 14. DUFFUS, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 30, n° 5, 20 (1955).
 15. REIF et PURCELL, *Phys. Review*, 91, 631 (1953).
 16. GUTOWSKY, Mc CALL et SLICHTER, *Journal of Chem. Physics*, 21, 279 (1953).
 17. FEHER et KNIGHT, *Rev. of Scientific Instruments*, 26, 293 (1955).
 18. QUINN et BROWN, *Journal of Chemical Physics*, 21, 1605 (1953).
 19. ROUX et BÉNÉ, *Journal of Chemical Physics*, 26 (1957), in press.
 20. MULLER, LAUTERBUR, GOLDENSON, *Journal of American Chem. Soc.*, 78, 3557 (1956).
 21. HAHN et MAXWELL, *Phys. Review*, 88, 1070 (1952).
 22. ANDERSON, *Phys. Rev.*, 102, 151 (1956).
 23. BLOOM, *Journal of Chemical Physical*, 25, 793 (1956).
 24. CAHILL JR, VAN ALLEN, *Journal of Geophysical Research*, 61, 547 (1956).
 25. ROUX, *Arch. Sc.*, communication à ce Colloque.
 26. ROCARD, *Archives des Sciences*, communication à ce Colloque.
-