

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Résonance magnétique nucléaire à 8,4 Kc/s : sensibilité et applications d'un spectromètre sans modulation B.F.
Autor: Rocard, J.M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738781>

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: 15.03.2025

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

Résonance magnétique nucléaire à 8,4 Kc/s Sensibilité et applications d'un spectromètre sans modulation B.F.

par J. M. ROCARD
Institut de Physique, Genève

INTRODUCTION

Une note au *C. R.* [1] a déjà fait allusion au spectromètre hertzien à 8,4 Kc/s sans modulation B.F.

Rappelons seulement qu'il nous permet d'observer directement les signaux d'absorption ou de dispersion, obtenus par « passage lent » à travers la résonance. On connaît, d'autre part, les expressions de u et v déduites des équations de Bloch, valables dans les mêmes conditions, à savoir :

$$u = M_0 \gamma H_1 T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$
$$v = - M_0 \gamma H_1 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

dans lesquelles M_0 représente le moment magnétique résultant, γ la valeur absolue du rapport gyromagnétique du noyau étudié, H_1 le champ R.F. tournant (8,4 Kc/s) et T_1 , T_2 les deux temps de relaxation définis par Bloch [2].

SENSIBILITÉ

La séparation de u et de v s'effectue à l'aide d'un détecteur de phase ; le réglage de la phase de la tension de référence du « lock-in » constitue toutefois une opération délicate.

Si on effectue le changement de variables :

$$T_2 (\omega_0 - \omega) = x \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

u et v deviennent :

$$(I) \begin{cases} u = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2}{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}} \times \frac{x}{1 + x^2} \\ v = -M_0 \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \times \frac{1}{1 + x^2} \end{cases}$$

On déduit facilement de ces formules qu'il s'agit de « courbes de Lorentz » et que l'amplitude du signal de dispersion atteint sa valeur maximum pour $H_1 \rightarrow \infty$, tandis que dans les mêmes conditions le signal d'absorption tend vers zéro.

Aussi, pour chercher de nouvelles résonances (noyaux différents: ^1H , ^{19}F , ^7Li , ^{31}P dans des solutions de viscosité différente) a-t-on intérêt à enregistrer les signaux de dispersion en respectant la condition $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 > 1$, et à faire, une fois la résonance détectée, une étude plus précise en fonction du champ H_1 .

Les courbes ci-jointes mettent en évidence la sensibilité de ce spectromètre à 8,4 Kc/s.

La figure 1 représente les signaux de résonance du proton et du fluor dans une solution d'acide fluoridrique à 40%. Un calcul simple montre que, dans les conditions de saturation de ^1H et ^{19}F , l'intensité relative du signal de dispersion de ^{19}F par rapport à celui du proton doit être de 21,5%. L'intensité relative mesurée est de 21%.

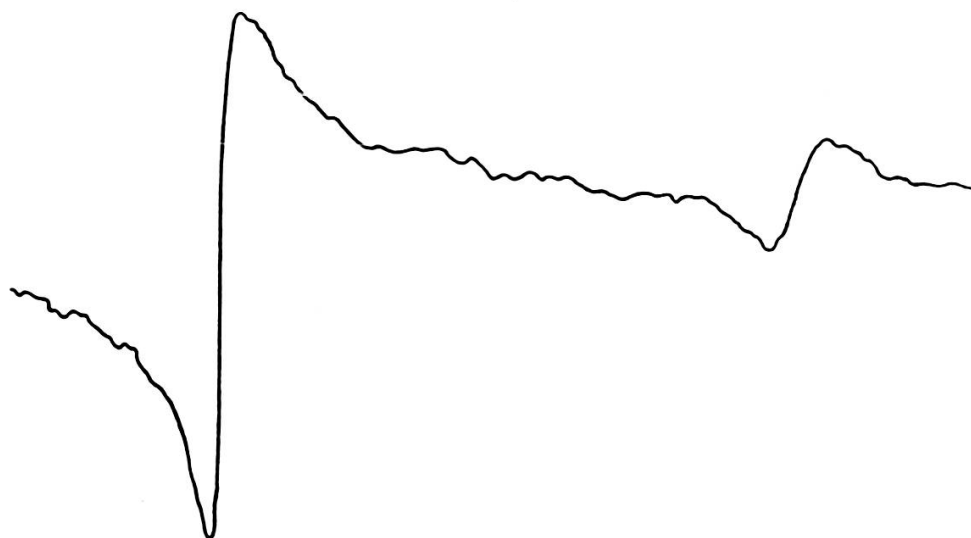


Fig. 1.

Résonances ^1H et ^{19}F dans une solution FH à 40%.
 $H_{\text{proton}} = 1,9728 \text{ g}$; $H_{\text{fluor}} = 2,0959 \text{ g}$; $H_1 = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.
 Intensité relative $^{19}\text{F}/^1\text{H} = 21\%$.

La figure 2 représente la raie du proton ordinaire de l'eau de solution et les raies latérales des protons liés au phosphore dans une solution d'hypophosphite de sodium de formule :



Par le calcul, on trouve une intensité relative $\left(\frac{\text{raie latérale}}{\text{raie centrale}}\right)$ de 4,4% et, par l'expérience, environ 4%.

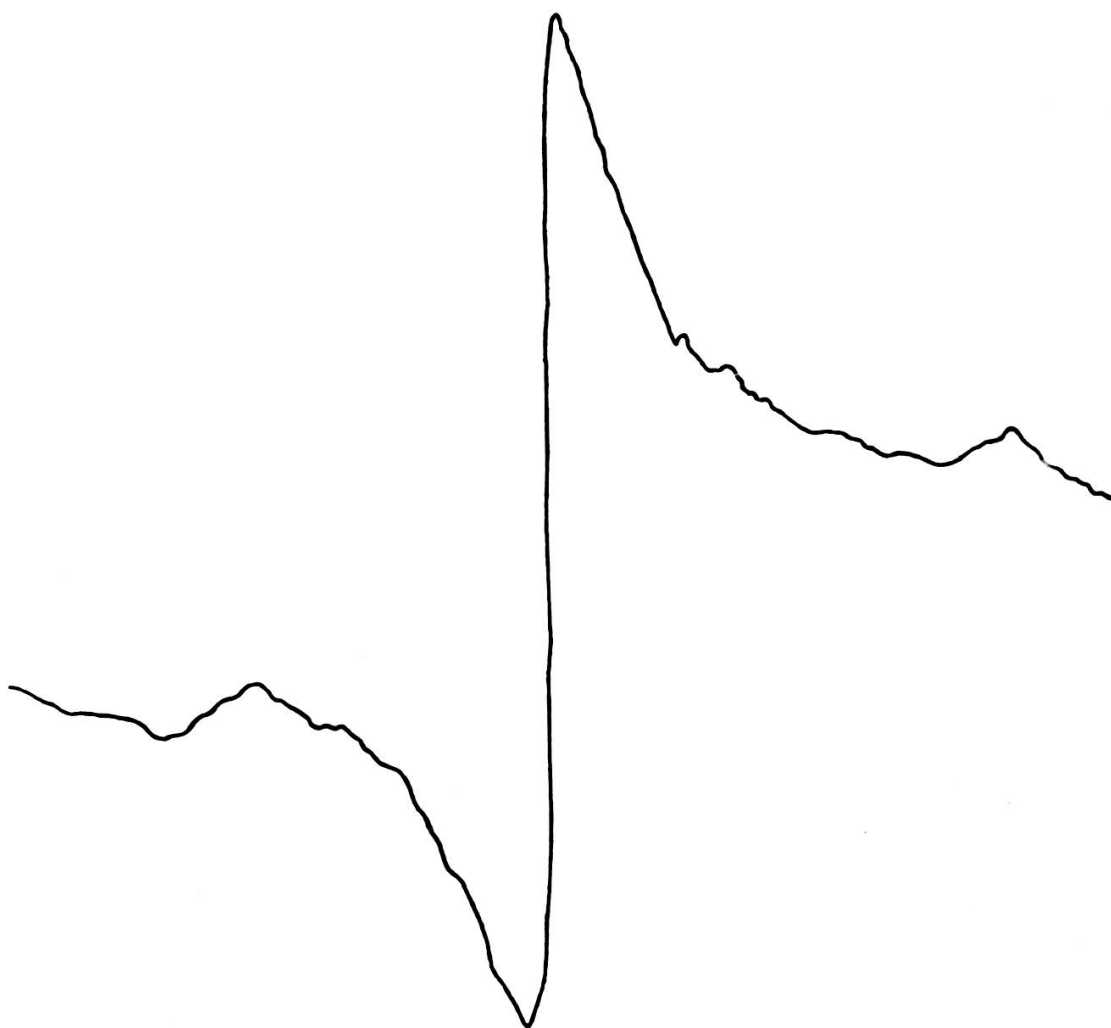


Fig. 2.

Echantillon $\text{H}_2\text{PO (ONa) + H}_2\text{O}$.

Ecart des raies latérales dus aux protons liés à P = 122 ± 2 mg.

Intensité relative $\left(\frac{\text{raie latérale}}{\text{raie centrale}}\right) = 4\%$. $H_1 = 4,6 \cdot 10^{-3}$ g.

Sur la figure 3, sont réunis les signaux de résonance de ${}^7\text{Li}$ (dans une solution de 455 g de ClLi environ par litre. Intensité relative ${}^7\text{Li}/{}^1\text{H} \simeq 17,5\%$)

et de ^{31}P (dans de l'acide phosphorique à 85%. Intensité relative $^{31}\text{P}/^1\text{H} \simeq 8\%$).

Pour mémoire, signalons que la fréquence 8,4 Kc/s de l'oscillateur à quartz correspond à 1,9728 g pour la résonance de ^1H , à 2,0959 g pour la résonance de ^{19}F , à 4,8713 g pour la résonance de ^{31}P et à 5,0744 g pour la résonance de ^7Li .

APPLICATIONS

Les applications de ce spectromètre sont nombreuses et peuvent se répartir en deux groupes principaux:

- L'étalonnage du champ continu fourni par un système de bobines de Helmholtz en fonction du courant qui les traverse grâce à la résonance de ^1H et de ^{19}F dans ($\text{FH} + \text{H}_2\text{O}$) (fig. 1) permet d'étudier les « splittings » en champ très faible (2 g) (fig. 2);
- La mesure du champ R.F. tournant à l'aide du champ continu mentionné en a), permet la mesure des temps de relaxation expérimentaux T_1 et T_2 .

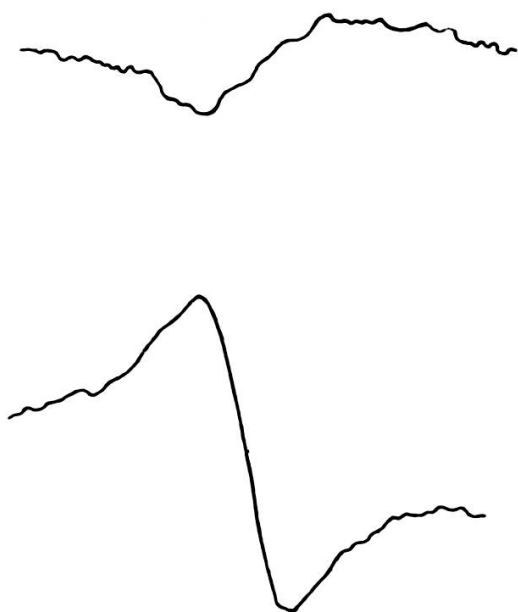


Fig. 3.

En haut ::

^{31}P dans PO_4H_3 à 84%.
 $H_0 = 4,8713$ g.

En bas :

^7Li dans une solution de 455 g ClLi
par litre.
 $H_0 = 5,0744$ g.

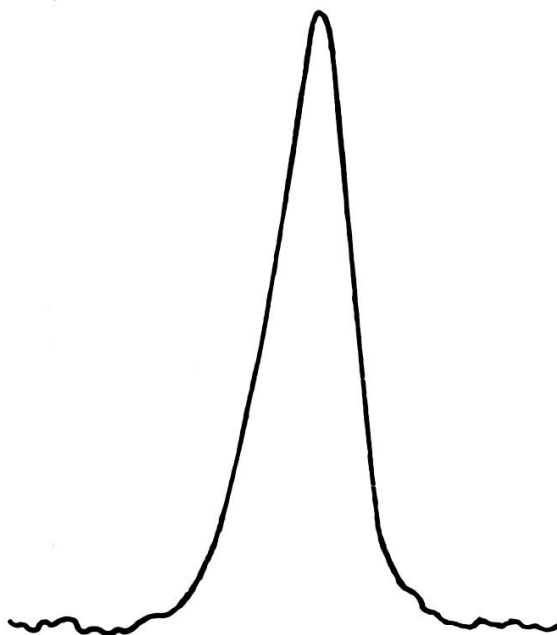


Fig. 4.

Signal d'absorption de ^1H dans une
solution aqueuse de nitrate ferrique
à N/200.

$H_1 = 1,1 \cdot 10^{-3}$ g. $H_0 = 1,9728$ g.

a) Pour passer « lentement » à travers la résonance du proton et du fluor dans l'acide fluorhydrique (fig. 1), nous nous servons d'un système de bobines de Helmholtz étalonnées au préalable à l'aide d'un magnétomètre [4]. Le résultat de nombreuses mesures donne, comme écart entre H_{proton} et H_{fluor} , $(123 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ g. La résonance magnétique nucléaire donne $123,1 \cdot 10^{-3}$ g.

L'étude des « splittings » (couplage indirect) est intéressante dans les champs très faibles. Signalons (fig. 2) que l'écart entre les deux raies latérales, dues aux protons liés à l'atome de phosphore dans $H_2 PO (ONa)$, est de $(122 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ g et correspond bien aux mesures effectuées par Roux [3].

b) *Une méthode de mesure des temps de relaxation T_1 et T_2 .* — Considérons les relations du système I. Les courbes obtenues $\frac{x}{1+x^2}$ et $\frac{1}{1+x^2}$ sont des courbes de Lorentz. En choisissant la définition de Bloch, la « largeur de raie » est définie par $x = 1$, c'est-à-dire :

$$\Delta H_{\text{mes}} = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{II})$$

$2\Delta H_{\text{mes}}$ étant l'écart entre les deux maxima de la courbe de dispersion ou la largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption (fig. 4).

Soit :

$$\Delta H_0 = \frac{1}{\gamma T_2}$$

l'équation II s'écrit :

$$\Delta H_{\text{mes}} = \Delta H_0 \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad \text{II}$$

Les expériences décrites ci-après ont été effectuées avec une solution aqueuse de nitrate ferrique à N/200. Dans ce cas, nous pouvons admettre que ΔH_0 est supérieur à l'inhomogénéité du champ magnétique statique H_0 (de l'ordre de 10^{-3} g); nous constaterons par la suite que cette inhomogénéité ne semble pas avoir d'influence sur le temps de relaxation T_2 mesuré.

Si l'on relève point par point la largeur mesurée ΔH_{mes} en fonction de H_1 , on obtient une hyperbole.

Si l'on porte en ordonnée l'amplitude du signal de dispersion, et en abscisse le champ H_1 , on obtient une tangente hyperbolique, à savoir :

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

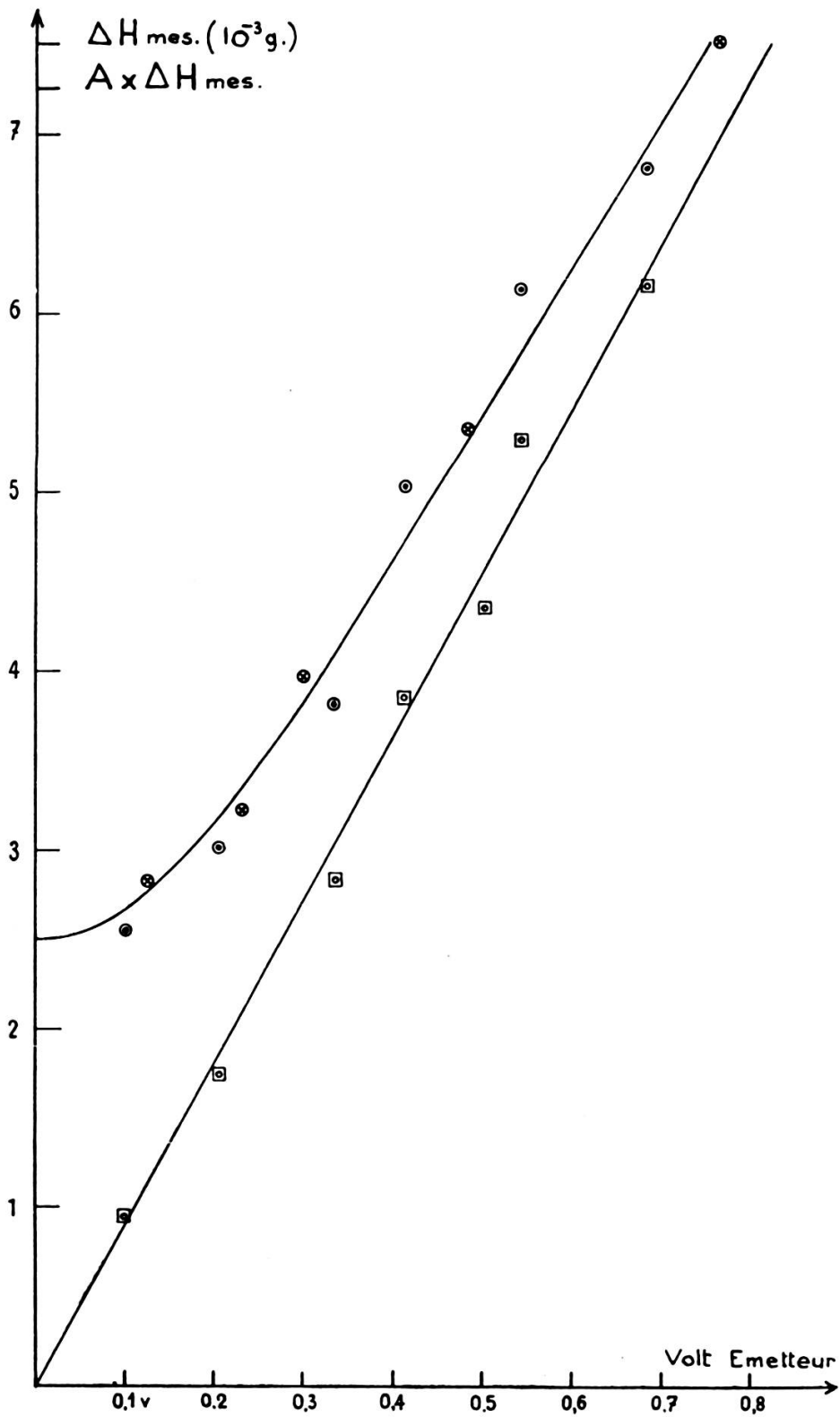


Fig. 5.

× ΔH_{mes} sur absorption v .

○ ΔH_{mes} sur dispersion u ,

□ $A \cdot \Delta H_{mes}$ (amplitude dispersion \times ΔH_{mes} sur dispersion).

Echantillon: 2 litres de solution aqueuse de nitrate ferrique à N/200.

Le produit $A \cdot \Delta H_{\text{mes}} = H_1$ nous donne une méthode de mesure expérimentale du champ R.F. tournant H_1 en fonction du champ continu ΔH_{mes} . En effet, à chaque valeur de la tension aux bornes des bobines d'émission correspondent une amplitude A et une largeur ΔH_{mes} bien déterminées. Le produit $A \cdot \Delta H_{\text{mes}}$ doit se trouver sur une droite qui passe par l'origine, quelles que soient les unités employées pour A . On transforme les unités de A ($0 < A < 1$) par calibration effectuée à la saturation quand $A \rightarrow 1$.

Sur la figure 5 nous avons porté en abscisses la tension (volt) aux bornes des bobines d'émission, en ordonnées ΔH_{mes} en mg et $A \cdot \Delta H_{\text{mes}}$ sur la même échelle (c'est-à-dire A varie entre 0 et 1). Grâce à la droite construite expérimentalement, on lit directement en ordonnée le champ H_1 en mg qui correspond en abscisse à une tension donnée. Ainsi, à $H_1 = 4,6 \cdot 10^{-3}$ g déterminée par cette méthode expérimentale (fig. 5) correspond la valeur $H_1 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ g déterminée par le calcul théorique.

L'hyperbole tracée est déterminée à partir des points expérimentaux provenant des mesures effectuées sur les signaux de dispersion et d'absorption d'une solution aqueuse de nitrate ferrique à N/200.

Le sommet de l'hyperbole donne $\Delta H_0 = \frac{1}{\gamma T_2}$. A partir d'un point quelconque de l'hyperbole (correspondant à une certaine valeur de ΔH_{mes}), menons une perpendiculaire à l'axe des abscisses. L'ordonnée du point d'intersection de cette perpendiculaire avec la droite $A \cdot \Delta H_{\text{mes}} = H_1$ permet de déduire la valeur de H_1 , puis celle de T_1 en utilisant l'équation (II).

On peut résumer les résultats dans le tableau suivant:

$$\Delta H_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$$

$$T_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s.}$$

H_1	10^{-3} g	$2 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$6 \cdot 10^{-3} \text{ g}$
ΔH_{mes}	$2,72 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$3,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$4,05 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$5,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$	$6,7 \cdot 10^{-3} \text{ g}$
T_1	$1,65 \cdot 10^{-2} \text{ s}$	$1,72 \cdot 10^{-2} \text{ s}$	$1,69 \cdot 10^{-2} \text{ s}$	$1,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}$	$1,63 \cdot 10^{-2} \text{ s}$	$1,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}$

$$T_1 = 1,65 \cdot 10^{-2} \text{ s.}$$

CONCLUSION

Il semble donc que l'inhomogénéité du champ statique H_0 , dans ce cas d'expérience (solution nitrate ferrique N/200; inhomogénéité de l'ordre de 10^{-3} g pour un champ de 2 g), n'augmente pas la « largeur de raie » naturelle.

La précision des mesures de T_1 et T_2 peut être évaluée à 5%; on peut alors admettre qu'à cette fréquence (8,4 Kc/s), T_1 est voisin de T_2 .

De façon à pouvoir étudier des raies plus fines, un projet de champ magnétique statique H_0 très homogène est à l'étude (système à quatre bobines et champ magnétique terrestre homogène, Jussy, Genève).

Je tiens à remercier MM. les professeurs R. C. Extermann et G. J. Béné pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ces recherches.

1. ROCARD, J. M., G. J. BÉNÉ et R. C. EXTERMANN, *C. R.*, 7, p. 887 (1957).
 2. BLOCH, F., *Phys. Rev.*, 70, p. 460 (1946).
 3. ROUX, Communication au présent colloque.
 4. MANUS, BÉNÉ, EXTERMANN et MERCIER, *H. P. A.*, 28, p. 617 (1955).
-