

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

Artikel: Relaxation quadrupolaire dans les liquides
Autor: Seiden, Joseph
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738793>

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: 04.05.2025

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

Relaxation quadrupolaire dans les liquides

par Joseph SEIDEN

Laboratoire d'Electronique et de Radioélectricté, Université de Paris

I. RELAXATION QUADRUPOLAIRE ET LARGEUR DES RAIES DE RÉSONANCE NUCLÉAIRE MAGNÉTIQUE DANS LES LIQUIDES

La relaxation des noyaux de spin $I > \frac{1}{2}$ dans un liquide s'effectue principalement par l'intermédiaire du couplage de leur moment quadrupolaire Q avec le gradient fluctuant de champ électrique à l'endroit de ces noyaux. Nous avons développé la théorie de cette relaxation [1] en adoptant pour les mouvements des molécules le modèle de Debye, déjà utilisé par Bloembergen, Purcell et Pound dans leur théorie de la relaxation spin-spin.

Le gradient de champ électrique est supposé de révolution autour d'un axe $O' z'$ lié à la molécule en mouvement. $O' z'$ est repéré par deux angles polaires θ, φ relativement à un système de coordonnées fixes $Oxyz$. On suppose que la probabilité $f(\theta_0, \varphi_0, \theta, \varphi, t)$ que $O' z'$ occupe la position θ, φ à l'instant t , sachant qu'il occupait la position θ_0, φ_0 à l'instant $t = 0$, est solution de l'équation de diffusion

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{D}{a^2} \Delta f .$$

Premier cas : $I = 1$. Il y a un seul temps de relaxation T_1 donné par

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\pi}{10\hbar^2} e^2 Q^2 V_{z'z'}^2 \tau_c \left[\frac{1}{1 + 4\tau_c^2 \omega_0^2} + \frac{4}{1 + 4\tau_c^2 \omega_0^2} \right] \quad (1)$$

$\omega_0 = \gamma H_0$ = fréquence de Larmor des noyaux qui résonnent,

$V_{z'z'} = \frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}$ = gradient de champ électrique,

$\tau_c = \frac{a^2}{6D} = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}$ = temps de corrélation des fluctuations du gradient,

a = rayon des molécules assimilées à de petites sphères,

η = viscosité du liquide.

Deuxième cas: $I = 3/2$. Il y a deux temps $T_1^{(1)}$ et $T_1^{(2)}$ de relaxation donnés par

$$\frac{1}{T_1^{(1)}} = \frac{2\pi}{5\hbar^2} e^2 Q^2 V_{zz'}^2 \frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega_0^2}; \quad \frac{1}{T_1^{(2)}} = \frac{2\pi}{5\hbar^2} e^2 Q^2 V_{zz'}^2 \frac{\tau_c}{1 + 4\tau_c^2 \omega_0^2} \quad (2)$$

Lorsque $\tau_c \omega_0 \ll 1$, c'est-à-dire lorsque le liquide est suffisamment fluide, on a $T_1 = T_2$, les expressions (1) et (2) représentant alors la largeur des raies (forme de Lorentz). Mais pour un liquide légèrement visqueux ($\tau_c \omega_0 \sim 1$) $T_1^{(1)}$ et $T_1^{(2)}$ sont distincts. Si l'on applique une impulsion de 180° afin de retourner le moment magnétique macroscopique $\vec{M}_0$ et d'étudier la relaxation par la technique des échos de spins, on trouve que l'évolution de l'énergie $E(t) = -\vec{M}(t) \cdot \vec{H}_0$ des spins vers sa valeur d'équilibre $E_0 = -\vec{M}_0 \cdot \vec{H}_0$ est donnée par

$$E(t) - E_0 = 2N \frac{(\gamma \hbar H_0)^2}{kT} \left[\frac{e^{-t/T_1^{(1)}}}{4} + e^{-t/T_1^{(2)}} \right] \quad (3)$$

d'où une possibilité de mettre en évidence expérimentalement l'existence des deux temps de relaxation (N : nombre total de spins).

Peu de temps T_1 ont été mesurés jusqu'à présent. Par contre, la largeur T_2^{-1} des raies a été récemment mesurée [2] pour un certain nombre de composés de chlore (CCl_4 , CHCl_3 , PCl_3 , SiCl_4 , etc.). Les résultats de ces mesures sont en assez bon accord avec les valeurs théoriques déduites de (2) pour $\tau_c \omega_0 \ll 1$. Une comparaison soigneuse de (2) et des valeurs expérimentales sera présentée ultérieurement. Pour vérifier expérimentalement (3), on aura intérêt à prendre des corps pour lesquels: $eQV_{zz'}$ est le plus petit possible parce que les raies sont larges.

II. RELAXATION QUADRUPOLAIRE ET LARGEUR DE RAIES DE RÉSONANCE NUCLÉAIRE MAGNÉTIQUE DANS LES LIQUIDES COMPRIMÉS

En résonance nucléaire magnétique, le temps de relaxation T_1 de spins nucléaires $I = 1/2$ dans un liquide diamagnétique peu visqueux est donné par une expression de la forme [3]

$$\frac{1}{T_1} = A\tau_r + nB\tau_l = \frac{C}{D_r} + \frac{nE}{D_l} \quad (4)$$

Le terme $A\tau_r = C/D_r$ représente la contribution de la rotation de la molécule; c'est un effet intramoléculaire. D_r et τ_r sont respectivement le coefficient de diffusion et le temps de corrélation relatifs à cette rotation. Le terme $nB_t = nE/D_t$ représente la contribution provenant des mouvements des molécules les unes par rapport aux autres (mouvements de « translation »): c'est un effet intermoléculaire. n est le nombre de molécules par centimètre cube, D_t et τ_t sont respectivement le coefficient de diffusion et le temps de corrélation relatifs à ces mouvements de translation. A , B , C et E sont des constantes indépendantes de la température T et de la pression P . D'après la relation de Stokes-Einstein, on a

$$D_t \sim T/\eta \quad (5)$$

η étant la viscosité du liquide. D'autre part

$$D_r \sim T/\eta \quad (6)$$

de sorte que

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{T}{\eta} \quad (7)$$

La viscosité η (P , T) d'un liquide augmentant lorsqu'on comprime ce liquide, Benedek et Purcell [4] ont mesuré T_1 et D_t dans plusieurs liquides comprimés jusqu'à $P = 10.000 \text{ kg/cm}^2$, afin de vérifier les relations (5) et (7). Ils ont trouvé ainsi que (5) était vérifiée (pour l'eau) mais que, par contre, (7) ne l'était pas: dans toutes les expériences réalisées, η (P , T) T_1 (P , T) augmentait avec la pression P (la température maintenue constante).

On en déduit que (6) cesse d'être valable lorsque la pression croît sensiblement. Benedek et Purcell pensent pouvoir interpréter ces résultats par l'hypothèse que la compression du liquide restreindrait davantage les mouvements de translation des molécules que leurs mouvements de rotation. Il semble difficile d'invoquer des déformations intramoléculaires éventuelles, car elles produiraient probablement un effet plus faible de sens opposé à celui qui est observé, mais cela n'est pas certain.

La connaissance exacte des mouvements des molécules est très importante pour la théorie moléculaire des liquides. Aussi donnerons-nous ici un moyen plus direct d'obtenir τ_r et D_r et de vérifier l'hypothèse de Purcell-Benedek. Considérons des liquides contenant des noyaux de spin $I > \frac{1}{2}$. Ces noyaux se relaxent principalement par l'intermédiaire du couplage de leur moment quadrupolaire Q avec le gradient de champ électrique [5];

celui-ci ne fluctue que par suite des mouvements de rotation de la molécule, les mouvements de translation ne le modifient pas [5]. Il en résulte que l'on aura en ce cas (le liquide étant peu visqueux)

$$\frac{1}{T_1} = A' (I) \tau_r = \frac{C' (I)}{D_r} = \frac{1}{T_2} \quad (8)$$

A' et C' étant des constantes indépendantes de la température et de la pression. En mesurant T_2 (largeur de la raie) ou T_1 en fonction de la pression P , on aura donc directement $\tau_r (P, T)$ et $D_r (P, T)$. On trouvera probablement que $\eta (P, T) T_1 (P, T)$ croît plus rapidement avec P que dans les expériences de Benedek-Purcell où l'on avait $I = 1/2$.

Il est possible que de fortes compressions entraînent des déformations des couches électroniques de la molécule. A' et C' ne seraient plus alors indépendants de la pression. Mais cet effet semble devoir être très faible.

RÉFÉRENCES

1. SEIDEN, J., *C. R.*, 242, 2715 (1956).
2. DIEHL, P., *Helvetica Physica Acta*, 29, 219 (1956).
3. BLOEMBERGEN, PURCELL and POUND, *Phys. Rev.*, 73, 679 (1948).
4. BENEDEK and PURCELL, *J. Chem. Phys.*, 22, 2003 (1954).
5. SEIDEN, J., *C. R.*, 242, 2715 (1956).