

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 11 (1958)  
**Heft:** 7: Colloque Ampère

**Artikel:** Mesure de la dépendance de fréquence des temps de relaxation nucléaire des protons dans des solutions aqueuses d'ions paramagnétiques  
**Autor:** Laukien, G. / Noack, F.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-738899>

### **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:** 16.03.2025

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

# Mesure de la dépendance de fréquence des temps de relaxation nucléaire des protons dans des solutions aqueuses d'ions paramagnétiques

par G. LAUKIEN et F. NOACK  
I. Phys. Institut der T. H. Stuttgart

L'addition d'ions paramagnétiques diminue considérablement les temps de relaxation nucléaire des protons dans l'eau. Les résultats principaux de la première théorie traitant de la relaxation nucléaire dans les solutions aqueuses d'ions paramagnétiques, développée par Bloembergen, Purcell et Pound [1], sont les relations suivantes :

$$\frac{1}{T_1} = C_1 \frac{\gamma^2 \cdot N \cdot \mu_{\text{eff}}^2 \cdot \eta}{T}$$

$$T_2 \approx T_1$$

$T_1$	temps de relaxation longitudinal	
$T_2$	temps de relaxation transversal	
$C_1$	constante de proportionnalité	
$\gamma$	rapport gyromagnétique du proton	
$N$	concentration d'ions paramagnétiques	
$\mu_{\text{eff}}$	moment magnétique effectif de l'ion en solution	
$\eta$	viscosité	} de la solution envisagée.
$T$	température	

Plusieurs auteurs, comme Zimmerman [2], Laukien et Schlüter [3], Kozyrev [4] et Morgan et Nolle [5] ont montré que la deuxième formule, particulièrement, n'est pas valable dans bien des solutions examinées. Solomon et de nouveau Bloembergen [6, 7] ont proposé une explication de cette discordance entre la théorie et les résultats expérimentaux. Ils ont ajouté aux expressions données, dont l'origine est le couplage direct des spins, des termes résultant d'une interaction indirecte des spins et écrivent :

$$\frac{1}{T_1} = C_1 \frac{\gamma^2 \cdot N \cdot \mu_{\text{eff}}^2 \cdot \eta}{T} + C_2 \tau_s p \frac{1}{1 + (\omega_I - \omega_s)^2 \tau_s^2}$$

$$\frac{1}{T_2} \approx C_1 \frac{\gamma^2 \cdot N \cdot \mu_{\text{eff}}^2 \cdot \eta}{T} + \frac{1}{2} C_2 \tau_s p \left\{ 1 + \frac{1}{1 + (\omega_I - \omega_s)^2 \tau_s^2} \right\}$$

- $C_2$  constante de proportionnalité
- $\tau_s$  temps de la relaxation du paramagnétisme électronique de l'ion en solution
- $p$  probabilité pour qu'une molécule  $H_2O$  soit voisine d'un ion paramagnétique
- $\omega_I$  fréquence de Larmor de précession du proton
- $\omega_s$  la fréquence de Larmor de précession du moment magnétique électronique.

Pourvu que le temps de relaxation du paramagnétisme électronique  $\tau_s$  soit assez grand, c'est-à-dire quand les termes ajoutés ne sont pas négli-

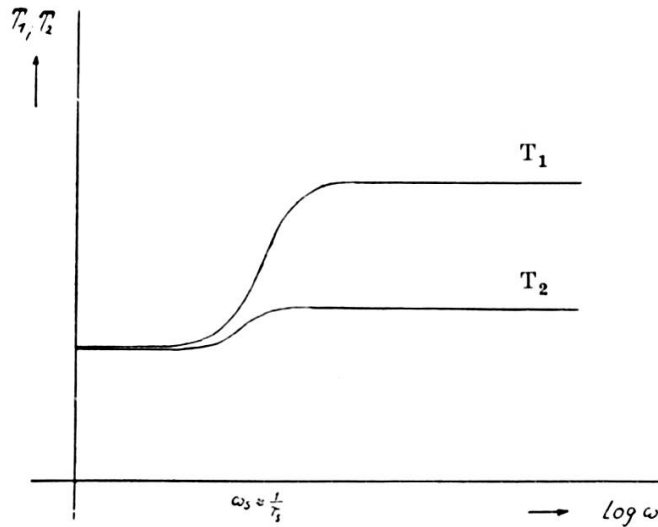


Fig. 1.

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons dans des solutions aqueuses d'ions paramagnétiques en fonction de la fréquence, dans le cas où  $\tau_s > 10^{-11}$  sec, d'après la théorie de Bloembergen.

geables, les temps de relaxation nucléaire montrent une dépendance de la fréquence  $\omega_s$  ou  $\omega_I$  et  $T_1$  peut devenir plus long que  $T_2$  comme le représente la première figure. Aux basses fréquences,  $T_1$  tend vers  $T_2$ ; lorsqu'on fait croître la fréquence on voit que  $T_1$  et  $T_2$  croissent en même temps, dès que  $\omega_s \approx \frac{1}{\tau_s}$ . Aux hautes fréquences le rapport  $T_1/T_2$  est d'autant plus grand que  $\tau_s$  est long. En effet, Kozyrev [4] réussit à montrer que  $\tau_s$  est relativement long pour plusieurs solutions, pour lesquelles on a trouvé que  $T_1$  est supérieur à  $T_2$ , en excellent accord avec la théorie.

Pour vérifier la théorie, nous avons mesuré les temps de relaxation nucléaire dans diverses solutions aqueuses d'ions paramagnétiques, à deux fréquences, en fonction de la concentration pour diminuer l'erreur. Les mesures ont été effectuées avec la méthode des échos de spins à la température de 25°C. La deuxième figure montre nos résultats pour des

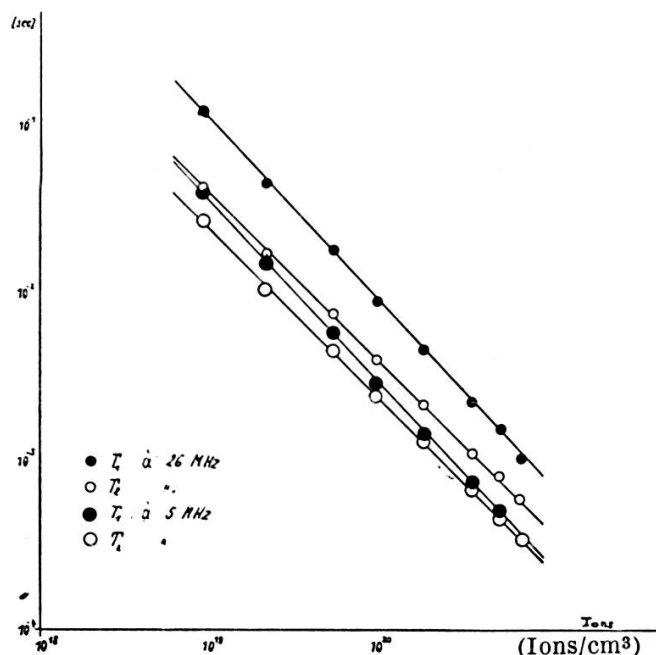


Fig. 2.

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons dans des solutions aqueuses de  $TiCl_3$  à 26 Mc/s et à 5 Mc/s. Mesure effectuée 5 heures après la préparation des solutions, à la température de 25°C.

solutions aqueuses de  $TiCl_3$ . Les grands cercles représentent les mesures à la fréquence la plus basse; les mesures y sont moins exactes, parce que le signal nucléaire diminue proportionnellement au carré de la fréquence. Le rapport  $T_1/T_2$  croît considérablement avec la fréquence en même temps que  $T_1$  et  $T_2$ , en accord avec la théorie. Malheureusement on ne connaît pas encore la valeur de  $\tau_s$  pour les solutions de  $Ti^{+++}$ , et par conséquent on ne peut que supposer que l'interaction indirecte des spins est la cause de la dépendance de fréquence trouvée pour  $T_1$  et  $T_2$ .

La figure suivante représente les temps de relaxation mesurés pour des solutions aqueuses de  $VOSO_4$ , pour lesquelles on sait que  $\tau_c$  est long [4]. On peut constater que le rapport  $T_1/T_2$  augmente de 1,2 à 2,0 dans le domaine de fréquence examiné, quand on fait croître la fréquence. Mais tandis que la variation de  $T_1$  est qualitativement en accord avec la théorie,

$T_2$  reste constant; il existe donc un mécanisme qui compense l'augmentation de  $T_2$  avec la fréquence, demandée par la théorie et montrée dans la première figure.

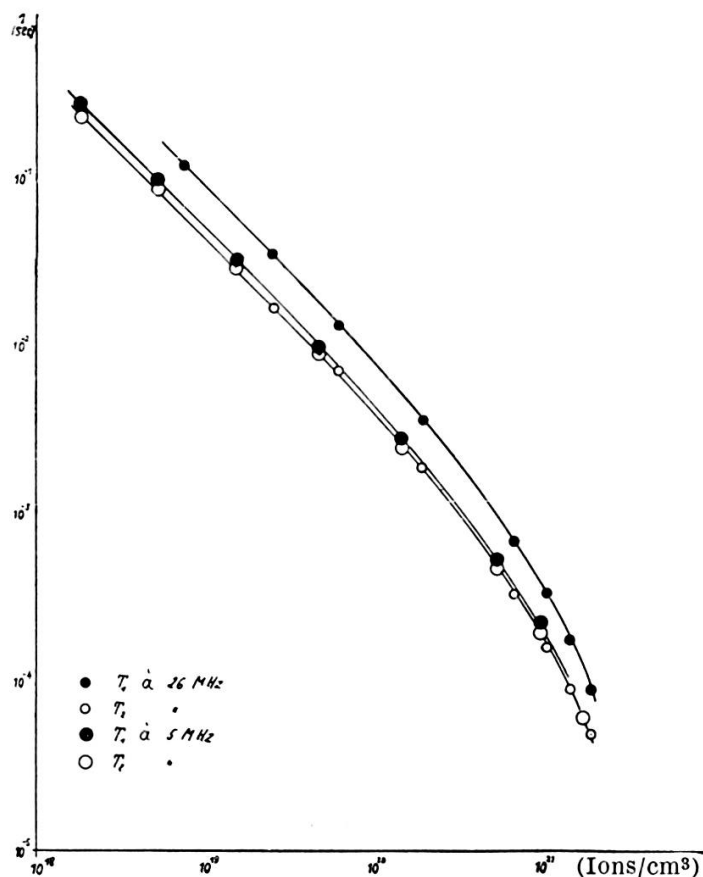


Fig. 3.

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons dans des solutions aqueuses de  $VOSO_4$  à 26 Mc/s et à 5 Mc/s. Mesure effectuée 5 heures après la préparation des solutions, à la température de 25°C.

La quatrième figure permet d'observer cet effet encore plus distinctement. Dans des solutions sulfuriques de  $VOSO_4$  — dans notre cas une solution normale d'acide sulfurique — nous avons observé que  $T_2$  décroît lorsqu'on augmente la fréquence, pendant que  $T_1$  croît comme l'exige la théorie. Par conséquent le rapport  $T_1/T_2$  varie fortement avec la fréquence, d'environ 4,4 à 19. (Les variations des temps de relaxation sont encore plus grandes quand on augmente le  $p_H$  des solutions).

Les solutions aqueuses de  $MnCl_2$  montrent une dépendance similaire de la fréquence, comme le représente la figure 5. Dans les solutions de

manganèse bivalent  $\tau_s$  a une valeur extrêmement grande [8, 9]. Mais tandis que  $T_1$  et  $T_1/T_2$  se comportent qualitativement en accord avec la théorie, comme Nolle et Morgan [10] l'ont vérifié aussi, la variation de  $T_2$  est contraire à la courbe théorique dans le domaine de fréquence examiné. Il est remarquable de constater dans les deux exemples précédents, que,

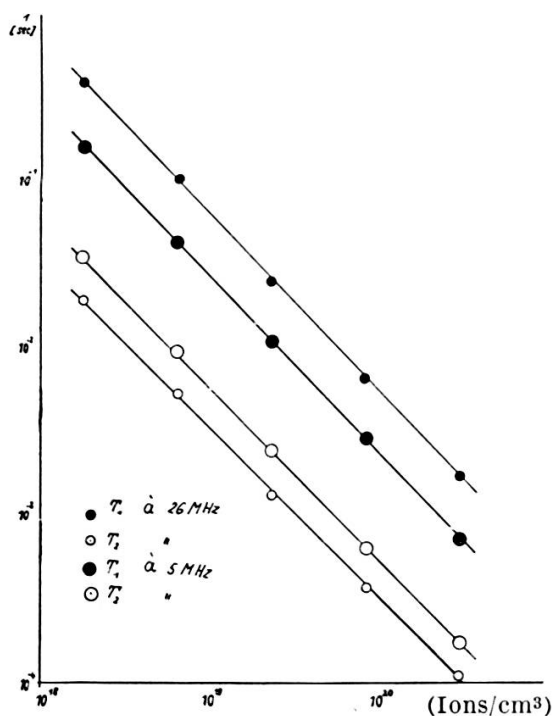


Fig. 4.

Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons dans des solutions de  $VOSO_4$  dans  $H_2SO_4$  normal, à 26 Mc/s et à 5 Mc/s. Mesure effectuée 5 heures après la préparation des solutions, à la température de 25°C.

malgré la variation de fréquence d'un facteur supérieur à cinq, le rapport  $T_1/T_2$  ne tend pas encore vers un à la fréquence la plus basse et qu'à la fréquence haute  $T_1/T_2$  n'a pas encore atteint une valeur maximum. Pour des solutions de  $Mn^{++}$ , Bloom [11] réussit à vérifier que  $T_1$  montre une dispersion à 100kc/s, où  $T_1$  tend vers  $T_2$ . On peut donc observer au moins deux domaines de dispersion des temps de relaxation nucléaire dans les solutions de manganèse bivalent. Ce phénomène n'est pas encore expliqué théoriquement.

La dernière figure enfin représente les temps de relaxation pour des solutions de  $Fe(NO_3)_3$ . Quant à la dépendance de fréquence, qui nous intéresse ici, elle est assez faible. Ce n'est pas surprenant, car d'après les mesures de Kozyrev  $\tau_s$  est assez court dans ces solutions.

Fig. 5.

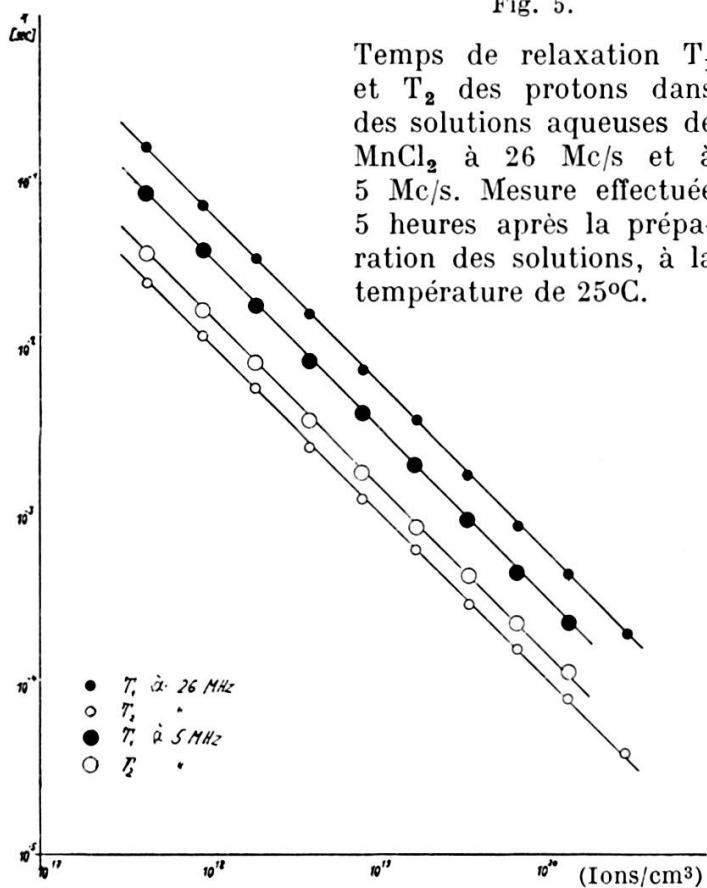
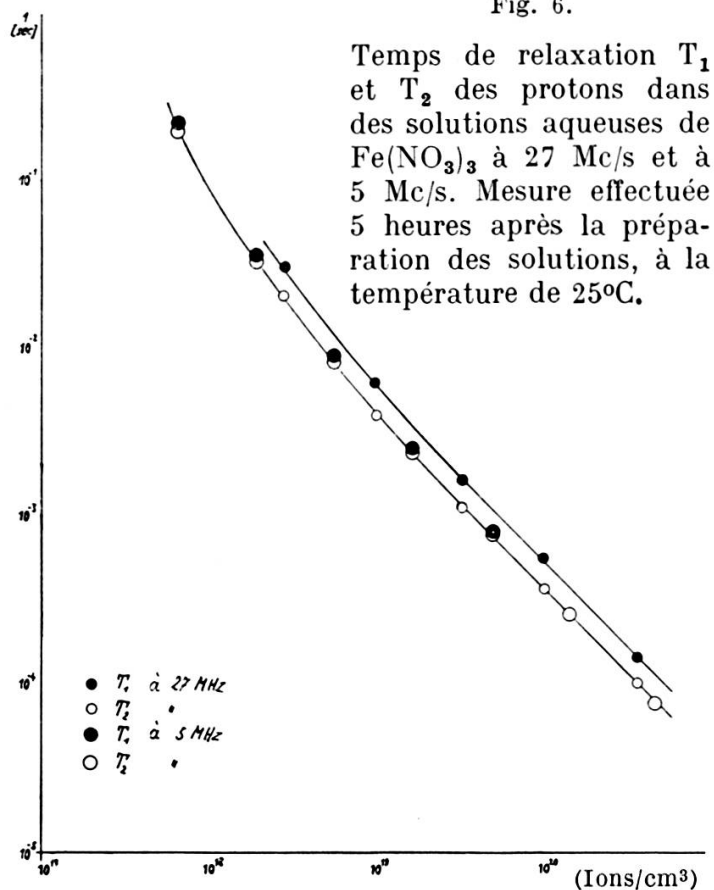


Fig. 6.



Pour résumer on peut constater que, malgré l'intérêt que présente la théorie de l'interaction indirecte des spins dans les solutions de sels paramagnétiques, cette théorie ne peut pas encore expliquer tous nos résultats expérimentaux. Nos mesures ont montré en particulier que les rapports  $T_1/T_2$  élevés sont causés par une variation de  $T_1$  et  $T_2$  contraire, quand on fait croître la fréquence; cet effet n'est pas expliqué par la théorie. Pour clarifier ce problème, nous mesurons actuellement les temps de relaxation nucléaire dans des solutions d'ions paramagnétiques dans de l'eau lourde.

1. BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL, R. V. POUND, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).  
— *Nuclear Magnetic Relaxation*, The Hague, Nijhoff (1948).
  2. ZIMMERMAN, J. R., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1605 (1953).  
— *J. Chem. Phys.*, **22**, 950 (1954).
  3. LAUKIEN, G., J. SCHLÜTER, *Zeitsch. f. Phys.*, **146**, 113 (1956).
  4. KOZYREV, B. M., *Discuss. Faraday Soc.*, **19**, 135 (1955).
  5. MORGAN, L. O., A. W. NOLLE, R. L. HULL, J. MURPHY, *J. Chem. Phys.*, **25**, 206 (1956).
  6. SOLOMON, I., *Phys. Rev.*, **99**, 559 (1955).  
—, N. BLOEMBERGEN, *J. Chem. Phys.*, **25**, 261 (1956).
  7. BLOEMBERGEN, N., *J. Chem. Phys.*, **27**, 572 (1957).  
— *J. Chem. Phys.*, **27**, 595 (1957).
  8. ENGLAND, T. S., E. E. SCHNEIDER, *Physica*, **17**, 221 (1951).
  9. TINKHAM, M., R. WEINSTEIN, A. F. KIP, *Phys. Rev.*, **84**, 848 (1951).
  10. NOLLE, A. W., L. O. MORGAN, *J. Chem. Phys.*, **26**, 642 (1957).
  11. BLOOM, A. L., *J. Chem. Phys.*, **25**, 793 (1956).
-