

UNIVERSITÉ DE LILLE
FACULTÉ DES SCIENCES

Centre de 3^{me} Cycle d'Électronique

THÈSE DE 3^{me} CYCLE



Étude théorique et expérimentale des signaux de résonance
paramagnétique électronique en présence de modulation
de fréquence et d'amplitude du champ haute fréquence

Membres du Jury: M. GABILLARD, Président
M. LEBRUN, Examineur
M. WERTHEIMER, Examineur

Présentée à Lille, le 5 Octobre 1963

par

BERNARD PONCHEL

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : MM. H. LEFEBVRE, P. PRUVOST

Professeurs Honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON,
CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE,
FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE,
PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN,
ZAMANSKY .

Doyen : M. PARREAU , Professeur de Mathématiques

Assesseur : M. DURCHON, Professeur de Zoologie

Professeurs : MM. BERKER, Mécanique des Fluides
BACCHUS, Astronomie
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-chimie industrielles
BONTE , Géologie appliquée
BOUISSET , Physiologie animale
Mlle CHAMFY , Mathématiques
MM. CORSIN , Paléobotanique
DECUYPER , Mathématiques
DEFRETIN , Biologie maritime
N..... Analyse supérieure et calcul des probabilités
DEHORS , Physique industrielle
DELATTRE, Géologie
DELEAU , Géologie
DESCOMBES , Calcul différentiel et intégral
GABILLARD , Radioélectricité et électronique
GERMAIN , Chimie générale et chimie organique
GLACET , Chimie
GONTIER , Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC , Zoologie
HEUBEL , Chimie minérale
HOCQUETTE , Botanique générale et appliquée
KAMPE DE FERIET , Mécanique des Fluides
LEBEGUE , Botanique
LEBRUN , Radioélectricité et électronique
LEFEBVRE , Chimie appliquée

.../....

Mlle LENOBLE , Physique
MM. LUCQUIN , Chimie minérale
LURCAT , Physique
MARION , Chimie
Mlle MARQUET , Mathématiques
MM. MARTINOT LAGARDE , Mécanique des Fluides
MAUREL , Chimie
MENESSIONIER , Géologie
MONTREUIL , Chimie biologique
PEREZ , Physique
PHAM MAU QUAN , Mécanique rationnelle et expérimentale
POITOU , Algèbre supérieure
ROUELLE , Professeur de Physique et Electricité industrielle
SAVART , Chimie générale
SCHALLER , Zoologie
TILLIEU , Physique
TRIDOT , Chimie
VIVIER , Zoologie
WATERLOT , Géologie et Minéralogie
WERTHELMER , Physique

Maitres de conférences :

MM. AVARGUES , détaché à l'énergie atomique
BECART , Physique
BOILLET , Physique
BOURIQUET , Botanique
CELET , Géologie
DELHAYE , Chimie
HENNEQIN , Physique
HERZ , Mathématiques
HUARD DE LA MARRE , Calcul numérique
LACOMBE , Mathématiques
LINDER , Botanique
MONTARIOL , Chimie
Mlle NAZE , Mathématiques
MM. POLVECHE , Géologie
POUZET , Mathématiques
PROUVOST , Géologie
SCHILTZ , Physique

Chargés d'enseignement :

M. BLANCHART , Chimie appliquée et chimie de la houille
Mlle GOUSSELAND , Physique
M. LIEBART , Radioélectricité

Secrétaire : Mme BOUCHET .

A MES PARENTS

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>		page 1
<u>CHAPITRE I</u>	Généralités	
	A. Le phénomène de résonance magnétique	3
	B. Théorie macroscopique de F. Bloch	3
<u>CHAPITRE II</u>	Effet d'une modulation de fréquence du champ haute fréquence H_1	
	A. Introduction	7
	B. Théorie	9
	C. Résultats expérimentaux	12
	1. Mesure de H_m	13
	2. Observation du phénomène	14
<u>CHAPITRE III</u>	Effet d'une modulation d'amplitude du champ haute fréquence H_1	
	A. Introduction	16
	B. Théorie	18
	C. Résultats expérimentaux	20
<u>CHAPITRE IV</u>	Application : Nouveaux procédés de mesure du temps de relaxation T_2	
	A. Par modulation de fréquence	
	1. Théorie	
	a) Théorie élémentaire	22
	b) Influence d'un gradient de champ H_0	26

2.	Résultats expérimentaux	
a)	Mesures	27
b)	Résultats	28
c)	Précision des résultats	28
d)	Influence d'un gradient de champ E_0	29
B.	Par modulation d'amplitude	
1.	Théorie	30
2.	Résultats	31
<u>CHAPITRE V</u>	Description de l'appareillage	33
A.	Production de H_0	34
B.	Production de H_1	
1.	Tête de résonance	34
2.	Le générateur HF	35
C.	Détection et observation du signal de résonance	38
D.	Modulateurs	
1.	Modulateur d'amplitude de H_0	39
2.	Modulateur d'amplitude de H_1	39
<u>CONCLUSION</u>		41
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		43

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Radioélectricité et d'Electronique de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous tenons à exprimer ici notre vive reconnaissance à Monsieur le Professeur R. GABILLARD, qui nous a accueilli dans son laboratoire et qui nous a constamment guidé et conseillé.

Nous exprimons également nos remerciements sincères à Monsieur le Professeur A. LEBRUN qui nous a aidé par ses précieux conseils.

Nous assurons de notre gratitude Monsieur le Professeur WERTHEIMER, qui a accepté de nous faire l'honneur de participer à notre Jury.

Que tous nos Camarades et le Personnel du Laboratoire, pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée et l'aide constante qu'ils nous ont apportée, veuillent bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance.

Lille, le 15 septembre 1963

B. PONCHEL

INTRODUCTION

L'objet de notre travail a été l'étude systématique à la fois expérimentale et théorique de l'influence de diverses modulations du champ haute fréquence H_1 sur la forme des signaux de Résonance Paramagnétique Electronique.

La modulation en impulsions du champ haute fréquence (Echos de Spins (1) (2) (3)) a fait l'objet de très nombreuses études, aussi nous nous sommes limités au domaine un peu moins exploré des modulations sinusoidales d'amplitudes assez importantes.

Dans le même souci de conserver une certaine originalité à notre travail nous nous sommes limités à des champs directeurs H_0 relativement faibles (50 oersteds). Nous avons ainsi évité de reproduire uniquement des résultats déjà trouvés par d'autres équipes. (Uebersfeld, Théobald (4) (5) et Hervé, Pescia (6)).

Arrivant très tard sur un sujet déjà très travaillé il était normal que les résultats les plus importants aient déjà été recueillis par nos prédécesseurs. Néanmoins nous avons réussi à trouver un procédé de mesure du temps de relaxation T_2 non encore signalé et qui a l'avantage d'être à la fois assez précis et relativement insensible à l'inhomogénéité du champ directeur H_0 .

Par ailleurs nous donnons une étude théorique de l'effet des modulations du champ H_1 qui, bien qu'empruntée dans ses grandes lignes a des auteurs précédents (Bloch, Karplus, Gabillard (7) (8) (9)) possède des développements originaux (Effets sur la composante V de la modulation d'amplitude de H_1).

CHAPITRE I

GENERALITES

Le Phénomène de Résonance Magnétique

Si on a un ensemble de spins, de rapport gyromagnétique γ , placés dans un champ magnétique continu d'amplitude H_0 , ils précessionnent autour de la direction de ce champ H_0 à la fréquence $F_1 = \gamma H_0 / 2\pi$ appelée fréquence de Larmor.

Lorsqu'on applique un champ magnétique tournant H_1 de fréquence F_1 et contenu dans un plan perpendiculaire à H_0 on modifie l'orientation et l'énergie des spins : c'est le Phénomène de Résonance magnétique.

Théorie macroscopique de F. Bloch (7)

Félix Bloch, le premier, a donné une théorie macroscopique expliquant ce phénomène de résonance magnétique. Il compare cet ensemble de spins à un gyroscope aimanté de moment magnétique M .

Lorsque ce moment macroscopique M est soumis aux deux champs définis précédemment: champ continu H et champ tournant H_1 perpendicu-

laire au premier, son mouvement est décrit par l'équation:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \left[\vec{H} - \frac{\omega}{\gamma} + \vec{H}_1 \right] \quad (1)$$

ω pulsation du champ HF $H_1 = 2\pi F_1$

(Nous employons les notations usuelles en résonance magnétique : le champ magnétique H est employé au lieu de l'induction B , nous restons dans le système U. E. M. C. G. S.)

Pour résoudre cette équation on définit un trièdre fixe OXYZ. La direction du champ continu H est suivant OZ et le champ H_1 est contenu dans le plan XOY.

Dans l'équation (1) il n'a pas été tenu compte des phénomènes de relaxation qui ont pour effet d'amortir les composantes M_x , M_y , M_z de M .

Amortissement de l'aimantation statique : L'agitation thermique contrarie l'orientation des spins suivant le champ H_0 , si M_z est la valeur de M suivant OZ à l'instant t , il atteindra sa valeur d'équilibre M_0 suivant la loi :

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2)$$

Amortissement de la résonance : Les spins, par ailleurs, réagissent les uns sur les autres. Cela se traduit par le phénomène suivant : si à un instant t_0 , sous l'action d'un champ haute fréquence H_1 perpendiculaire au champ magnétique H_0 le moment M a des composantes non nulles M_x et M_y dans le plan XOY, et si à cet instant on supprime le champ HF H_1 , on observera une diminution exponentielle de constante de temps T_2 . C'est à dire que nous aurons :

$$\frac{dM_x}{dt} = - \frac{M_x}{T_2} \quad \text{et} \quad \frac{dM_y}{dt} = - \frac{M_y}{T_2} \quad (3)$$

S'il n'y avait aucune interaction spin-spin on aurait simplement $T_2 = T_1$. L'effet de l'interaction spin-spin est de faire décroître plus rapidement M_x et M_y que M_z ne croit (jusqu'à M_0), après la suppression du champ HF. On a :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2^*}$$

(T_2^* représente la contribution de l'interaction spin-spin au temps de relaxation transversal).

La résonance magnétique est la combinaison de ces deux phénomènes: précession gyroscopique et amortissement de cette précession par l'agitation thermique et les interactions entre spins. En tenant compte de (1) (2) (3) nous obtenons le système différentiel appelé " équations de Bloch ".

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} - \gamma(M_y H_z - M_z H_y) + \frac{M_x}{T_2} &= 0 \\ \text{(4)} \quad \frac{dM_y}{dt} - \gamma(M_z H_x - M_x H_z) + \frac{M_y}{T_2} &= 0 \\ \frac{dM_z}{dt} - \gamma(M_x H_y - M_y H_x) + \frac{M_z}{T_1} &= \frac{M_0}{T_1} \end{aligned}$$

En pratique le champ haute fréquence H_1 , porté par l'axe OX est un champ rectiligne d'amplitude $2H_1$ que l'on peut considérer comme la somme de deux composantes circulaires d'amplitude H_1 tournant dans le plan XOY. Une seule composante crée le couple excitateur, l'autre tournant en sens inverse a peu d'influence.

Pour simplifier ces équations on introduit un trièdre tournant OX' Y' Z' dont l'axe de rotation OZ' est dirigé suivant OZ, OX' est dirigé suivant H_1 et OY' lui est perpendiculaire. Dans ce système de coordonnées les composantes de M sont : $u = M_{x'}$, $v = M_{y'}$, $m = M_z$; de même les composantes des champs magnétiques sont respectivement : $H_{x'} = H_1$,

$H_y' = 0$, $H_z' = H - \omega/\gamma$. Les équations de Bloch s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}
 & \frac{du}{dt} - \gamma H_z' v + \frac{u}{T_2} = 0 \\
 (5) \quad & \frac{dv}{dt} - \gamma m H_1 + \gamma u H_z' + \frac{v}{T_2} = 0 \\
 & \frac{dm}{dt} + \frac{m - M_0}{T_1} + \gamma v H_1 = 0
 \end{aligned}$$

Bien souvent, ces équations sont utilisées sous une forme un peu différente :

on pose $F = v + ju$ et (5) s'écrit alors

$$\begin{aligned}
 (6) \quad & \frac{dF}{dt} + \frac{1}{T_2} + j\gamma H_z' F = -\gamma H_1 m \\
 & \frac{dm}{dt} + \frac{m - M_0}{T_2} = \gamma H_1 v
 \end{aligned}$$

C'est sous cette forme que nous employerons les équations de Bloch dans la partie théorique de notre travail.

CHAPITRE II

EFFET D'UNE MODULATION DE FREQUENCE DU CHAMP

HAUTE FREQUENCE H_1

A

INTRODUCTION

Nous venons de voir qu'il y a une relation qui lie la fréquence F_1 du champ H_1 et l'amplitude H_0 du champ continu. (Précession de Larmor : $\gamma H_0 = 2\pi F_1$). Il sera donc équivalent de moduler en fréquence le champ H_1 ou de moduler en amplitude le champ continu H_0 . Cette dernière solution présente l'avantage de ne faire appel qu'à un montage simple indépendant du générateur produisant le champ H_1 .

Ce type de modulation de fréquence a été introduit dès les débuts de la résonance magnétique par les expérimentateurs qui ont pris l'habitude de moduler le champ magnétique directeur H_0 . Soit à la fréquence du secteur et avec une amplitude large pour obtenir une représentation oscillographique de la raie de résonance, soit avec une faible amplitude et à une fréquence comprise entre 100 et 500 Hz pour permettre l'utilisation d'amplificateurs sélectifs de type 'Lock in'.

L'un des procédés les plus raffinés de balayage a été introduit en R. P. E. par Théobald et Uebersfeld (4) et est connu sous le nom de double modulation. Dans ce procédé le champ continu H_0 est d'abord modulé à 50 Hz ce qui permet une représentation oscillographique classique. A cette modulation on en superpose une autre d'amplitude H_m faible et de fréquence f_m élevée (1 MHz). On obtient ainsi une représentation oscillographique d'un signal ayant le bon rapport signal sur bruit d'un lock-in.

Dès que la fréquence de ces modulations est assez élevée pour que l'on ne puisse plus considérer que toutes les dérivées par rapport au temps sont nulles, le comportement du système de spins devient complexe et la solution des équations de Bloch dans ces cas "non adiabatiques" est plus compliquée. (1), (8), (9), (10).

Nous avons étudié systématiquement les distorsions produites par ces procédés avec l'idée de rechercher un nouveau moyen de mesure des temps de relaxation basé sur la déformation du signal observé lorsque la fréquence devient trop importante .

Tout comme pour une modulation de fréquence classique nous avons été amené à introduire un indice de modulation $n = \gamma H_m / 2\pi f_m$ ou H_m est l'amplitude du champ modulant et f_m la fréquence .

B

THEORIE

Nous utilisons la même approche théorique du problème que celle employée par Karlus (8). On suppose essentiellement que la modulation lente du champ magnétique H_0 ne produit aucun phénomène non adiabatique ce qui nous permet de considérer le champ H résultant à chaque instant de la superposition du champ continu et du champ de balayage à 50 Hz comme un champ continu.

Les équations de Bloch s'écrivent alors :

$$(1) \quad \begin{aligned} \frac{dF}{dt} + \left(\frac{1}{T_2} + j\gamma dH \right) F &= -\gamma H_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} &= \gamma H_1 v \end{aligned}$$

avec $F = v + ju$, et $dH = H_0 - H + H_m \cos 2\pi f_m t$ ou H_0 est le champ continu à la résonance $H_0 = f_0 2\pi / \gamma$

L'intégration du système (1) fournit :

$$\begin{aligned} F &= \cancel{M_0} - \gamma H_1 \exp(jn \sin \omega t) \int_0^\infty M_z \exp \left[\frac{t'}{\tau} + jn(\sin \omega t' - \sin \omega t) \right] dt' \\ M_z &= M_0 + \gamma H_1 \int_{-\infty}^0 \exp \left(\frac{t'}{T_1} \right) v(t') dt' \\ \text{avec } \omega &= 2\pi f_m, \quad n = \gamma H_m / 2\pi f_m, \quad 1/\tau = 1/T_2 + j\gamma(H_0 - H) \end{aligned}$$

A cause du balayage, nous pouvons dire que les variables $v(t)$, $u(t)$, $M(t)$ sont certainement des fonctions périodiques de période $T = 2\pi/\omega$

Nous pouvons les décomposer en séries de Fourier .

Détermination de Mz

$$\text{Posons } v(t') = V_0 + V_a \cos(awt' + \varphi_a)$$

Portons cette expression dans l'équation de Mz , il vient :

$$Mz = Mo + \gamma H_1 \sum_{a=1}^{\infty} Va \int_{-\infty}^0 \cos(awt' + \varphi_a) \exp\left(\frac{t'}{T_1}\right) dt'$$

Il est facile d'obtenir en intégrant par partie :

$$I_a = \int_{-\infty}^0 \cos(awt + \varphi_a) \exp\left(\frac{t'}{T_1}\right) dt' = \frac{T_1 \left[\cos(awt + \varphi_a) + awT_1 \sin(awt + \varphi_a) \right]}{1 + a^2 \omega^2 T_1^2}$$

soit en posant $\alpha_a = \text{arctg}(awT_1)$

$$I_a = \frac{T_1 \cos(awt + \varphi_a + \alpha_a)}{\sqrt{1 + a^2 \omega^2 T_1^2}}$$

Nous obtenons alors :

$$Mz = Mo + \gamma H_1 T_1 \left[V_0 + \sum_{a=1}^{\infty} \frac{V_a \cos(awt + \varphi_a + \alpha_a)}{1 + a^2 \omega^2 T_1^2} \right]$$

Les composantes $V_0, V_1, \dots, V_p \dots$ de la décomposition en séries de Fourier de $v(t')$ sont au plus égales à Mo . Comme H_1 est faible ($\gamma H_1 T_1 V_0 \ll Mo$), on prendra dans tout ce qui suit $Mz \approx Mo$.

Nous avons donc pour F :

$$F = v + ju = -\gamma H_1 Mo \exp(jn \sin \omega t) \int_{-\infty}^0 \exp\left[\frac{t'}{T_1} + jn(\sin \omega t' - \sin \omega t)\right] dt'$$

$$\text{En tenant compte de ce que : } \begin{cases} \exp(jn \sin \omega t) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} J_l(n) \exp(jl \omega t) \\ \exp(-jn \sin \omega t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} J_k(n) \exp(-jk \omega t) \end{cases}$$

Nous avons :

$$\frac{F}{\gamma H_1 Mo} = - \sum_{l=-\infty}^{+\infty} J_l(n) \exp(jl \omega t) \int_{-\infty}^0 \sum_{k=-\infty}^{+\infty} J_k(n) \exp\left[\frac{t'}{T_1} + jk \omega (t' - t)\right] dt'$$

soit après intégration :

$$\frac{F}{\gamma H_1 M_0} = - \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} J_l(n) J_k(n) \exp [j(1-k)\omega t] \frac{j [k\omega + (H_0-H) + j/T_2]}{[k\omega + (H_0-H)]^2 + [1/T_2]^2}$$

ceci nous donne pour le réel :

$$v = -\gamma H_1 M_0 T_2 \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} J_l(n) J_k(n) \frac{\cos [m\omega t + \varphi(k)]}{1 + [k\omega + (H_0-H)]^2 T_2^2}$$

avec $m = 1-k$, $\varphi(k) = \arctg [k\omega + \gamma(H_0-H)] T_2$

Le signal de résonance que l'on observe correspond au terme indépendant du temps de cette série, c'est à dire à celui que l'on obtient en faisant $m = 0$.

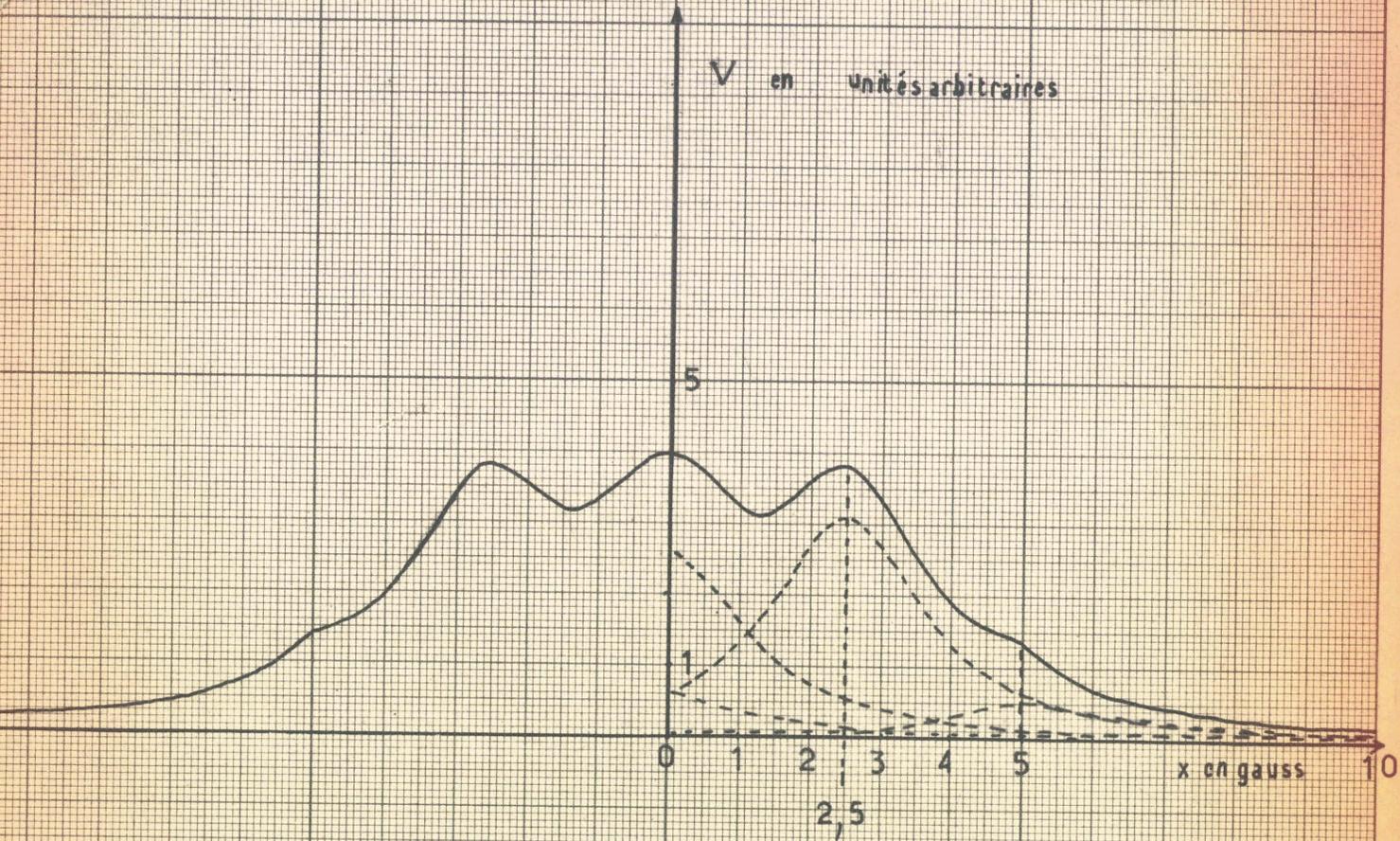
Nous pouvons donc écrire : $v = v_0 + v_1 + v_2 + \dots + v_p + \dots$

$$\text{avec } v_p = -\gamma H_1 M_0 T_2 \frac{[J_p(n)]^2}{1 + T_2^2 [p\omega + \gamma(H_0-H)]^2}$$

Le maximum de chaque terme est obtenu pour la valeur du champ magnétique qui annule le crochet du dénominateur c'est à dire pour : $H = H_0 + p\omega/\gamma$.

Le signal se compose donc d'une raie centrale entourée d'un certain nombre de raies latérales correspondant aux valeurs entières positives et négatives de p . (Courbe théorique n°: 1) .

Exemple de courbe théorique



Courbe spectrale pour $f_s = 7$ Mhz

$n = 1,5$

Courbe n° 1

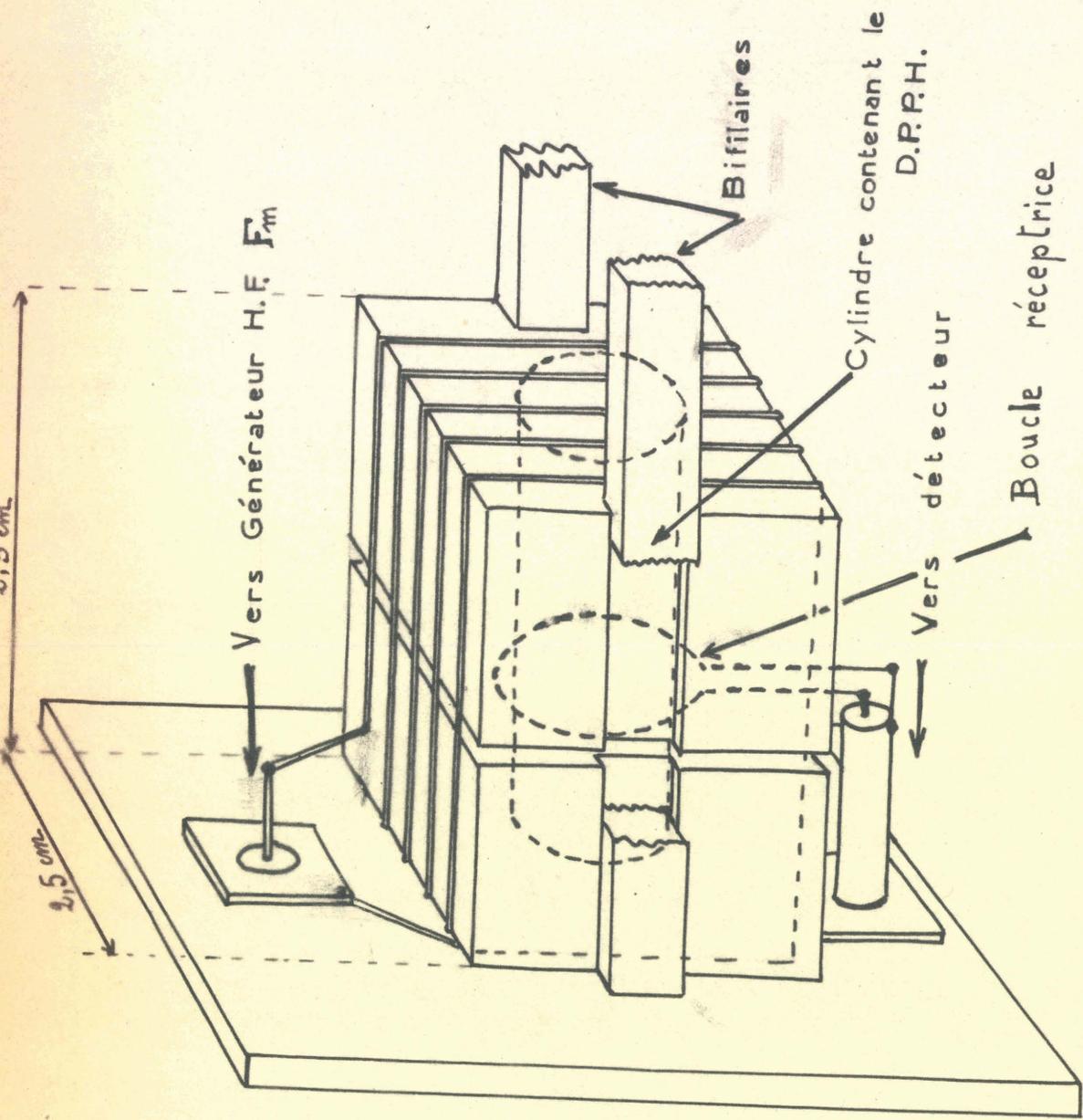


C RÉSULTATS EXPERIMENTAUX DE LA MODULATION
 DE FREQUENCE DU SIGNAL DE RESONANCE

L'ensemble de l'appariellage mis en oeuvre pour réaliser nos expériences sera décrit plus loin. Toutefois, pour la compréhension des résultats obtenus, nous détaillerons ici le porte-échantillon qui nous a permis d'effectuer la modulation d'amplitude du champ H_0 ; ainsi que l'appareillage employé pour mesurer l'intensité du courant de modulation.

Le champ modulant H_m est produit au voisinage même de l'échantillon du D. P. P. H., par des spires rectangulaires qui sont bobinées directement sur le porte-échantillon, l'axe de cette bobine coïncidant avec l'axe des bobines d'Helmholtz (figure 2).

Dans la partie théorique nous n'avons fait intervenir que la fréquence et l'indice de modulation n . La fréquence F_m peut être lue directement sur le cadran du générateur ou mesurée à moins de un millième. La mesure de l'indice de modulation $n = \gamma H_m / 2\pi F_m$ repose donc essentiellement sur la mesure de l'amplitude H_m du champ modulant. Nous verrons en effet qu'il est vain de vouloir mesurer des champs magnétiques Haute fréquence avec une précision supérieure à quelques pour cent.



- SCHÉMA DU PORTE-ÉCHANTILLON -

-fig. 2 -

1) Pour mesurer H_m nous avons employé successivement deux méthodes.

Première méthode : Elle consiste à placer directement dans l'échantillon une petite boucle qui recueille un signal directement proportionnel à la valeur du champ de modulation. Cette f.e.m. induite se mesure à l'aide d'un millivoltmètre alternatif. On étalonne cette boucle en la plaçant au préalable dans un champ H_m homogène à la même fréquence. On évalue au préalable ce champ H_m par la rotation d'un petit pendule formé d'un ruban métallique très fin (fil d'argent) et d'un miroir plan circulaire entouré par une boucle dont on détermine la surface S . On mesure l'angle de rotation par une méthode analogue à celle de Poggendorf. On peut calculer le moment d'inertie après avoir posé la boucle et le miroir ; par la mesure de la période on en déduit la constante de torsion Γ .

On montre que le couple de torsion maximum C_m , obtenu quand l'angle de torsion est égal à 45° , vaut : $C_m = B_m^2 S^2 / 4L$ (L étant la self de la boucle qu'il faut aussi calculer). On voit donc que l'on peut finalement avoir B .

Cette méthode n'est pas immédiate, il faut faire des calculs et des mesures préliminaires qui ont aussi pour effet de diminuer d'autant la précision. Par ailleurs nous étions mal placés pour avoir une bonne stabilité de l'ensemble, des vibrations de toutes sortes rendaient les mesures d'angle de rotation peu précises.

Deuxième méthode : Nous avons donc été amenés à utiliser une autre méthode pour mesurer H_m . Ce champ H_m est en effet produit par un

courant HF d'intensité I_m qui circule dans la bobine de modulation. Connaissant le nombre et les dimensions des spires nous pouvons évaluer l'amplitude du champ modulant H_m par la loi de Biot et Savart : $H_m = k I_m$ (k facteur de proportionnalité dépend de la géométrie de la bobine et aussi sans doute un peu de la fréquence).

Nous mesurons l'intensité I_m au moyen d'un thermocouple. Comme les intensités I_m sont de l'ordre de 1 à 5 ampères nous avons dû employer un transformateur d'intensité de rapport 5, trois spires au primaire, quinze au secondaire. De nouveau lorsque la fréquence de modulation va varier cela peut entraîner une légère modification des indications données par le thermocouple. Pour ces raisons, il est certain que nous ne pouvons avoir la valeur de l'indice de modulation : $n = \frac{1}{2} k I_m / 2\pi F_m$ avec une précision supérieure à dix pour cent. Cela va nous permettre néanmoins dans la première partie de nos résultats d'avoir un ordre de grandeur de n et de voir comment varie le phénomène de modulation de fréquence du signal de résonance à différentes fréquences F_m et pour des amplitudes H_m différentes.

2) OBSERVATION DU PHENOMENE DE MODULATION.

Nous photographions les courbes expérimentales sur l'écran d'un oscilloscope. Nous les superposons ensuite au moyen d'un agrandisseur aux courbes théoriques tracées sur papier millimétrique.

Pour évaluer en gauss la distance qui sépare les raies, nous avons au préalable mesuré la largeur du balayage à 50 Hz en dépla-

gant le sommet de la raie simple aux deux extrémités de la trace. Connaissant le champ H_0 au centre, le rapport des intensités du courant continu nécessaire pour produire H_0 au centre et aux extrémités de la trace nous fournit l'amplitude en gauss du balayage et par suite la distance entre raies.

Nous avons reproduit sur papier millimétré un certain nombre de courbes spectrales théoriques et expérimentales : Courbes n° 3, 4, 5, 6, correspondant respectivement aux fréquences de modulation : 5,7 ; 9,35 ; 16,5 ; 20 MHz en faisant varier à chaque fois l'amplitude H_m du champ modulant.

Pour chaque courbe nous avons indiqué l'indice de modulation n , en pointillé la courbe expérimentale, en trait plein la courbe théorique.

En première approximation les courbes expérimentales et théoriques se superposent. Toutefois les creux des courbes expérimentales semblent plus prononcés que ceux des courbes théoriques. Cela peut être dû au fait que la détection n'est pas linéaire pour la partie la plus faible du signal.

De l'étude de ces résultats il ressort que le signal de résonance se déforme très vite sous l'influence du champ modulant, surtout pour les fréquences de modulation les plus basses. Par exemple pour 5,7 MHz une amplitude de 2,44 gauss suffit à faire apparaître nettement des raies secondaires.

Courbes spectrales pour $F_s = 5,7 \text{ MHz}$

Courbe n° 3

— courbe théorique

- - - " pratique

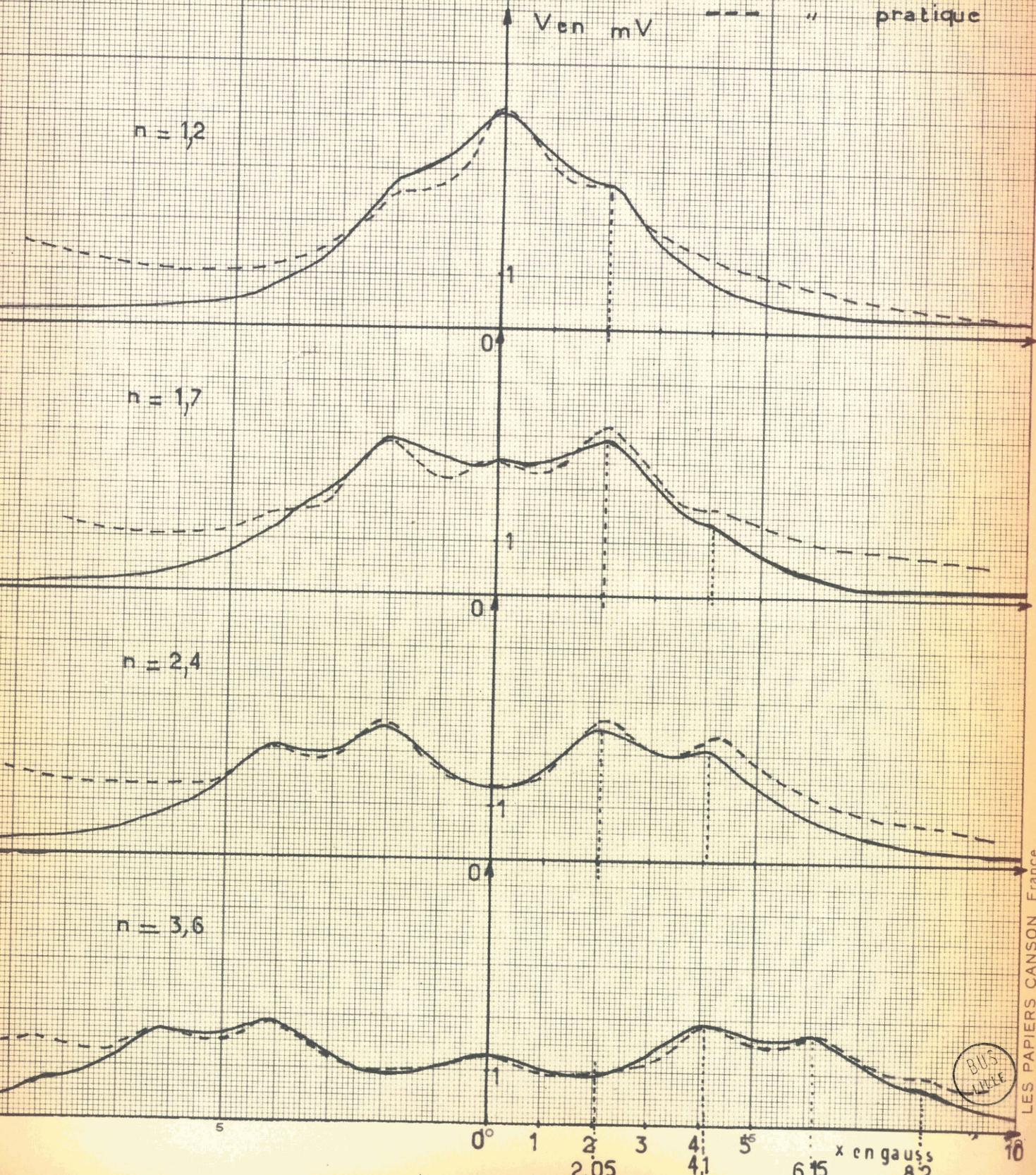
$V_{en} \text{ mV}$

$n = 1,2$

$n = 1,7$

$n = 2,4$

$n = 3,6$

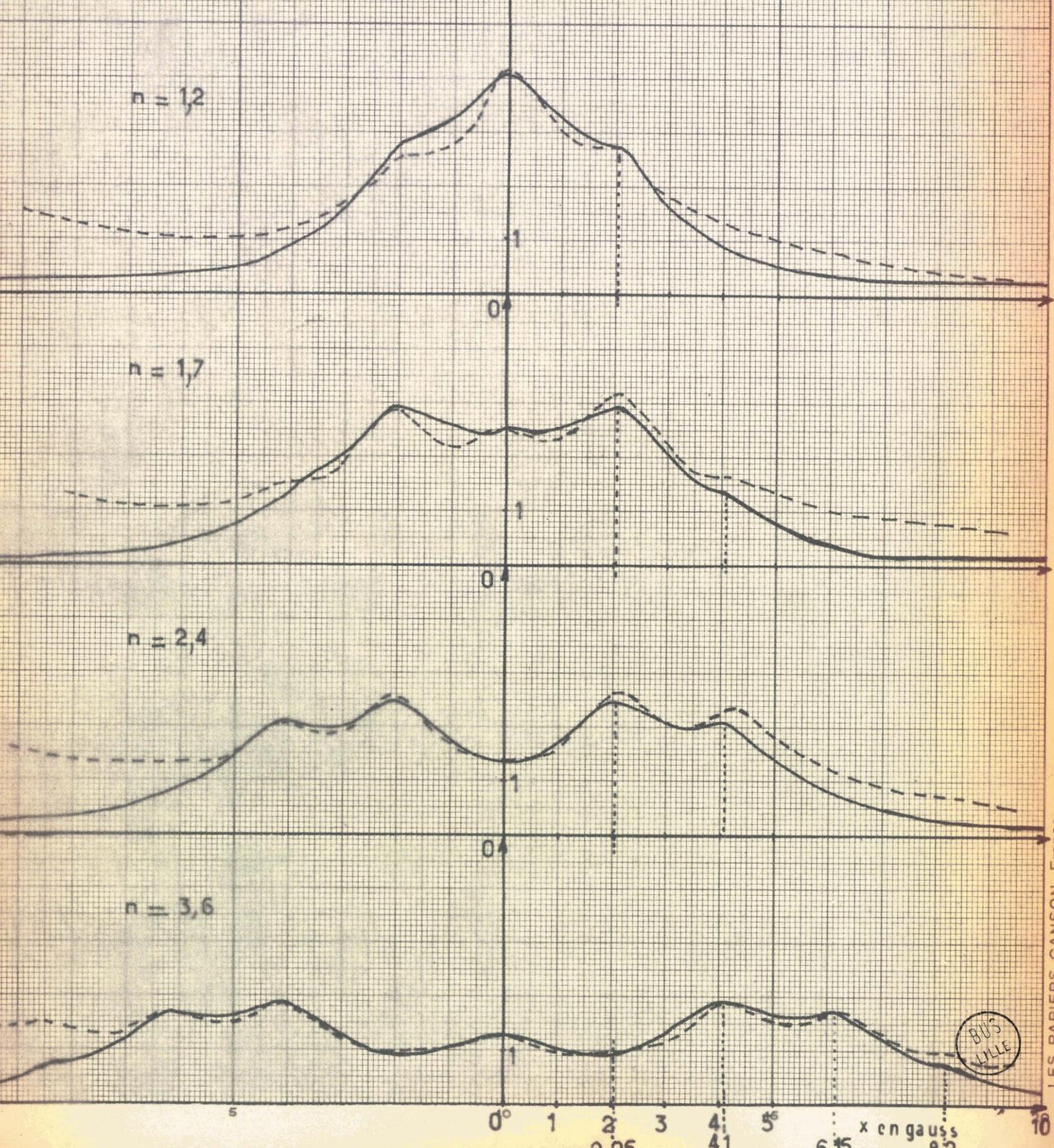


Courbes spectrales pour $F_s = 5,7$ Mhz

Courbe n° 3

— courbe théorique
 - - - " pratique

V en mV



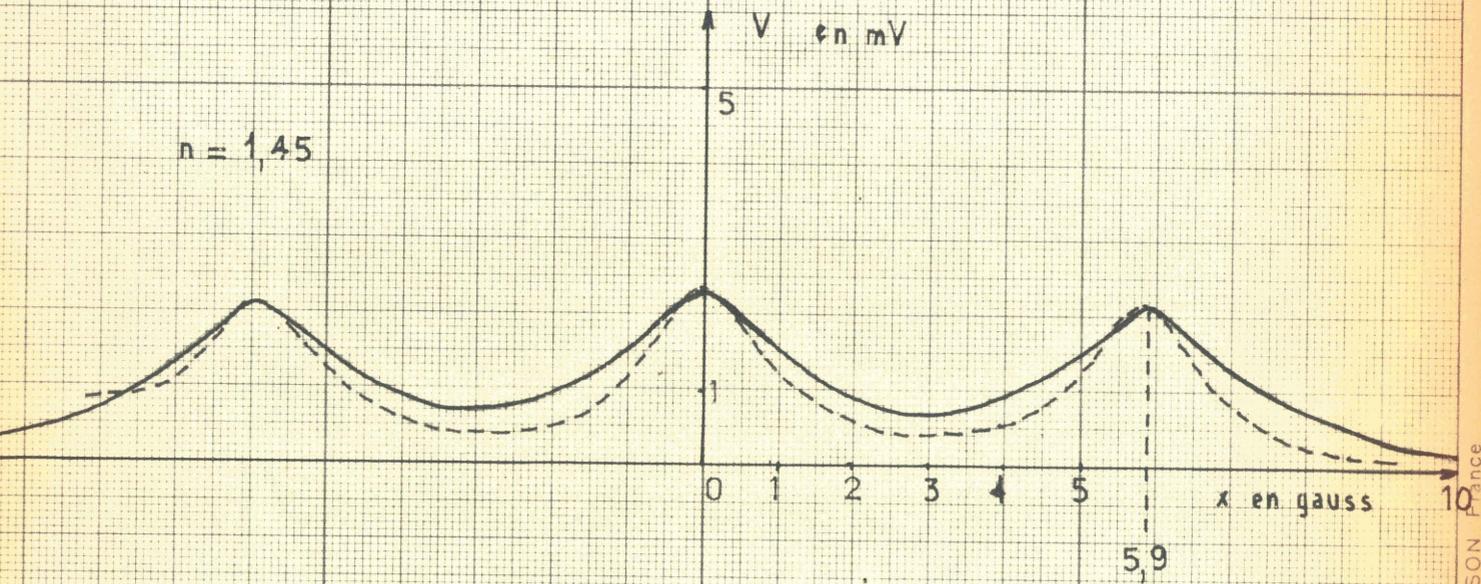
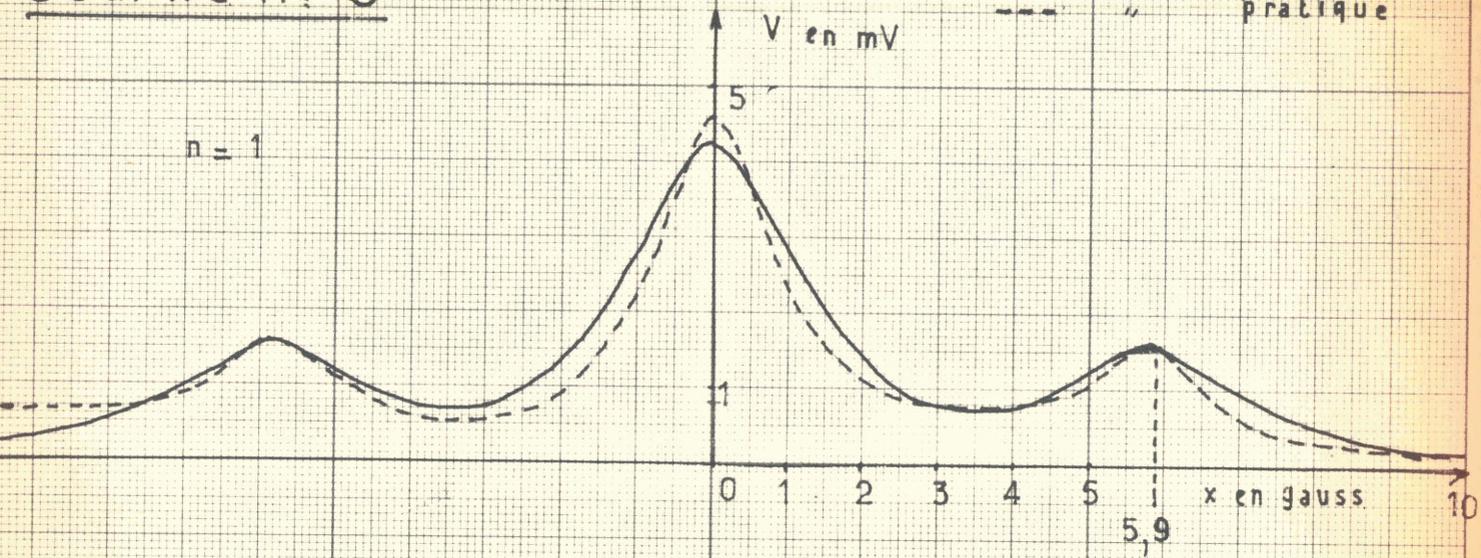
BUS
LILLE

Courbes spectrales pour $F_s = 16,5 \text{ MHz}$

— courbe théorique

- - - " pratique

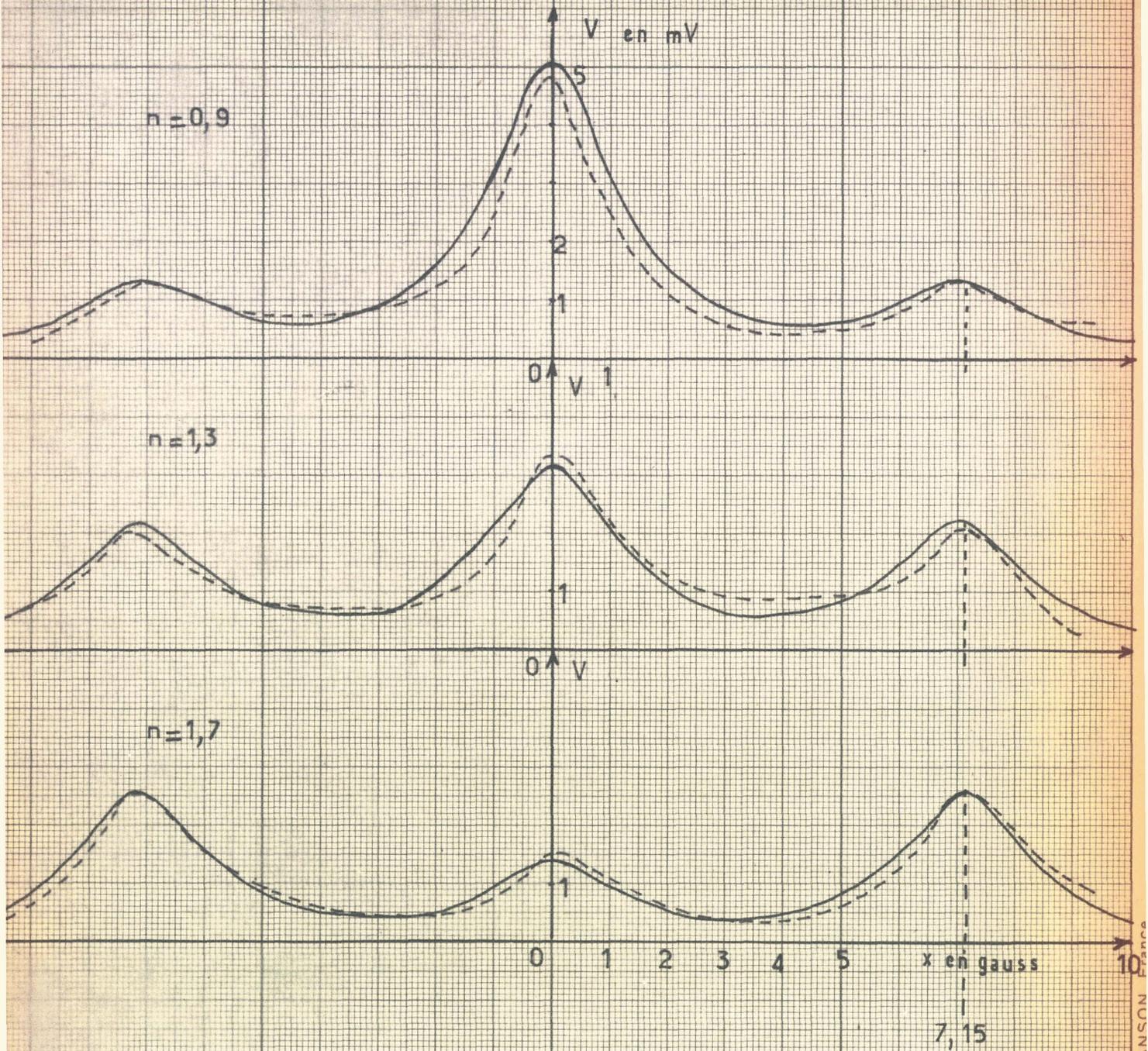
Courbe n° 5



Courbes spectrales pour $F_s = 20 \text{ Mhz}$

Courbe n°6

— courbe théorique
--- " pratique



BUS
LILLE

LES PAPIERS CANSON

CHAPITRE III

EFFET D'UNE MODULATION D'AMPLITUDE DU CHAMP

HAUTE FREQUENCE H_1

A

INTRODUCTION

Nous nous sommes efforcés de mettre au point une méthode originale de modulation d'amplitude sinusoïdale du champ HF H_1 avec l'idée d'étudier l'influence de cette modulation sur la forme des signaux de résonance magnétique et de rechercher des procédés de mesure des temps de relaxation.

Suivant que l'on veut mesurer les temps de relaxation T_1 ou T_2 , on doit se placer dans des conditions expérimentales différentes. En effet si on réécrit les équations de Bloch :

$$\frac{dF}{dt} + \left(\frac{1}{T_2} + j\gamma H_z \right) F = -\gamma H_1 M_z$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} = -\gamma H_1 v$$

On voit que T_1 n'intervient que si l'expression $\gamma H_1 v$ n'est pas négligeable. Il faut pour cela que le champ H_1 soit suffisamment intense pour saturer la résonance. Une variation de l'amplitude de H_1

produit alors une variation de la composante de M_z de l'aimantation suivant le champ directeur. On peut donc recueillir dans une bobine d'axe OZ située autour de l'échantillon un signal proportionnel à $\frac{dM_z}{dt}$.

Les premiers à expérimenter dans ce sens : Whitefield^d et Redfield (11) ont modulé en amplitude un champ H_1 de 19 MHz à 280 Hz. Hervé, Pescia (6) ont repris cette idée, mais avec un champ d'hyperfréquence à 10200 MHz ce qui leur a permis d'observer aussi bien la résonance paramagnétique que la résonance ferromagnétique et surtout la fréquence très grande de H_1 leur a permis de le moduler en amplitude à des fréquences de 1 à 10 MHz (celle-ci peut alors être voisine et même dépasser le seuil défini par $1/T_1$).

Par contre si on veut mesurer T_2 , et c'est le but de notre travail, il faut que l'expression qui contient T_1 soit négligeable, il faut donc que le champ H_1 soit faible et dans ce cas on peut confondre M_z et M_0 . Nous montrerons que l'on module ainsi le signal d'absorption v . La tête de résonance sera alors un système de Bloch, l'axe de la bobine réceptrice étant perpendiculaire à H_0 et H_1 .

B

THEORIE

On suppose encore que la modulation lente du champ magnétique H_0 ne produit aucun phénomène non adiabatique .

Le champ haute fréquence H_1 modulé en amplitude s'écrit :

$$H_1 = H_1(1 + k \sin \Omega t) \quad \text{ou : } k \text{ est le coefficient de modulation et } \Omega \text{ la pulsation du signal modulant}$$

Portons H_1 dans les équations de Bloch . On obtient :

$$\frac{dF}{dt} + F(1/T_2 + j\gamma\Delta H_0) = -\gamma M_z H_1(1 + k \sin \Omega t) \quad (1)$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} = \gamma v H_1(1 + k \sin \Omega t) \quad (2)$$

Nous verrons que l'amplitude H_1 de H_1 doit encore être plus faible que dans la première partie de notre travail aussi cela nous permet de faire encore la simplification suivante : $M_z \approx M_0$.

L'intégration de l'équation (1) nous donne :

$$F = -\gamma M_0 H_1 \exp[-t(1/T_2 + j\gamma\Delta H)] \int_{-\infty}^t \exp[t'(1/T_2 + j\gamma\Delta H)] (1 + k \sin \Omega t') dt'$$

Nous allons décomposer F en deux termes I_1 et I_2 :

$$I_1 = -\gamma M_0 H_1 \exp[-t(1/T_2 + j\gamma\Delta H)] \int_{-\infty}^t \exp[t'(1/T_2 + j\gamma\Delta H)] dt'$$

$$I_2 = -\gamma M_0 H_1 \exp[-t(1/T_2 + j\gamma\Delta H)] \int_{-\infty}^t \exp[t'(1/T_2 + j\gamma\Delta H)] k \sin \Omega t' dt'$$

$$\text{Le calcul de } I_1 \text{ donne : } I_1 = \frac{-\gamma M_0 H_1}{1/T_2 + j\gamma\Delta H} = \frac{-\gamma M_0 H_1 T_2 (1 - j\gamma\Delta H T_2)}{1 + (\gamma\Delta H T_2)^2}$$

Le calcul de I_2 donne :

(On rappelle que $U = \int_{-\infty}^t \exp(t'u) \sin \Omega t' dt' = \frac{\exp(tu) [\sin \Omega t - \Omega \cos \Omega t]}{u^2 + \Omega^2}$)

$$I_2 = - \frac{\gamma M_0 H_1 k \left[(1/T_2 + j\gamma \Delta H) \sin \Omega t - \Omega \cos \Omega t \right]}{\Omega^2 + (1/T_2 + j\gamma \Delta H)^2} = \frac{N}{D}$$

Transformons le dénominateur D : $D = (1 + \Omega^2 T_2^2 - \gamma^2 T_2^2 H^2 - 2j\gamma \Delta H T_2)$

On multiplie ensuite numérateur et dénominateur par l'expression conjuguée du dénominateur D , on obtient finalement pour I_2 :

$$I_2 = - \frac{\gamma k M_0 H_1 T_2 \left[(1 + j\gamma \Delta H T_2) \sin \Omega t - \Omega T_2 \cos \Omega t \right] \left[T_2^2 (\Omega^2 - \gamma^2 \Delta H^2) + 1 + 2j\gamma \Delta H T_2 \right]}{\left[T_2^2 (\Omega^2 - \gamma^2 \Delta H^2) + 1 \right]^2 + \left[\gamma \Delta H T_2 \right]^2}$$

Le signal d'absorption v est réel, nous prendrons donc la partie réelle de F

$$v = - \frac{\gamma M_0 H_1 T_2 - \gamma k M_0 H_1 T_2 \left[1 + T_2^2 (\Omega^2 - \gamma^2 \Delta H^2) \right] \sin \Omega t - \left[(\Omega^2 - \gamma^2 \Delta H^2) T_2^2 + 1 \right] T_2 \Omega \cos \Omega t}{1 + (\gamma \Delta H T_2)^2 + \left[1 + T_2^2 (\Omega^2 - \gamma^2 \Delta H^2) \right]^2 + \left[\gamma \Delta H T_2 \right]^2}$$

Lorsqu'on coupe le balayage , on étant à la résonance : $\Delta H = 0$ et v devient : $v = - \gamma M_0 H_1 T_2 \left[1 + \frac{k (\sin \Omega t - \Omega T_2 \cos \Omega t)}{1 + \Omega^2 T_2^2} \right]$

Signal qu'on peut mettre sous la forme :

$$v = - \frac{\gamma M_0 H_1 T_2 \left[1 + k \sin(\Omega t - \varphi) \right]}{\sqrt{1 + \Omega^2 T_2^2}} \quad \text{avec } \varphi = \text{Arctg} \Omega T_2 \quad (4)$$

On ne détecte que la variation sinusoidale du signal :

$$s = - \frac{\gamma M_0 H_1 T_2 k \sin(\Omega t - \varphi)}{\sqrt{1 + \Omega^2 T_2^2}} \quad (5)$$

C

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA MODULATION
D'AMPLITUDE DU SIGNAL DE RESONANCE

Nous avons essayé tout d'abord de voir l'effet d'une modulation d'amplitude du champ H_1 à des fréquences relativement faibles : quelques kilohertz.

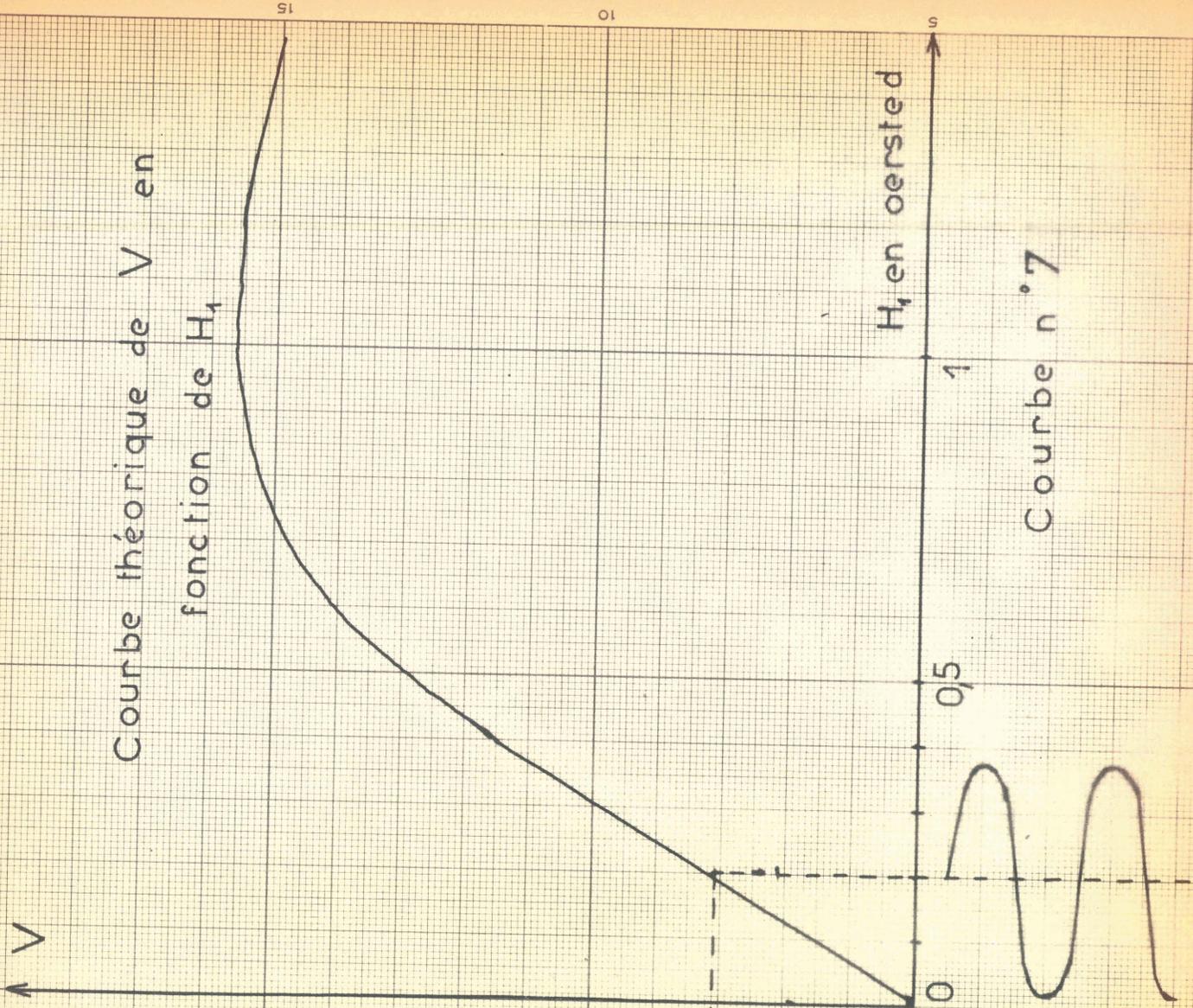
Si on trace la courbe signal d'absorption V à la résonance en fonction de l'amplitude du champ H_1 :

$$V = \frac{M_0 H_1 T_2}{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2} \quad (\text{Voir courbe n}^\circ 7)$$

on se rend compte que la modulation de H_1 donnera une bonne modulation de V dans la zone de plus grande pente c'est-à-dire pour des champs H_1 relativement faibles : 0,1 à 0,3 oersted. Dans ce cas la modulation de V est quasiment linéaire, ce que nous observons sur le signal oscillographique.

Nous observons l'onde modulée sur un oscilloscope, Une boucle, montée sur la sonde et placée au voisinage des bifilaires près de l'échantillon recueille un signal proportionnel au champ haute fréquence H_1 . Pour mesurer commodément le coefficient de modulation k on prend une photographie du signal.

Courbe théorique de V en fonction de H_1



influence d'une modulation de H_1

Courbe n°7

De même pour le signal d'absorption un balayage à 50 Hz du champ H_0 permet de le visualiser sur l'écran d'un oscilloscope et on peut donc aussi en prendre un cliché.

La grosse difficulté de cette expérience vient de ce que l'on recueille toujours en plus du signal d'absorption un signal parasite dû à un couplage entre la bobine réceptrice et le champ H_1 . Nous avons réalisé un porte-échantillon qui nous permet par des vis de positionnement de déformer et d'orienter la boucle de façon à avoir un couplage minimum.

Suivant la position de cette boucle on obtient l'une des deux courbes ci-dessous. (Fig. 8 et Fig; 9).

Ce phénomène s'explique en considérant que le signal observé est la somme \vec{S} du vecteur signal de résonance \vec{V} et du vecteur couplage HF \vec{d} ; Le signal de résonance \vec{V} s'inscrit dans un cercle et suivant l'orientation du vecteur couplage \vec{d} , la somme \vec{S} passe par un maximum ou un minimum. Ce qu'illustrent les figures (10) et (11).

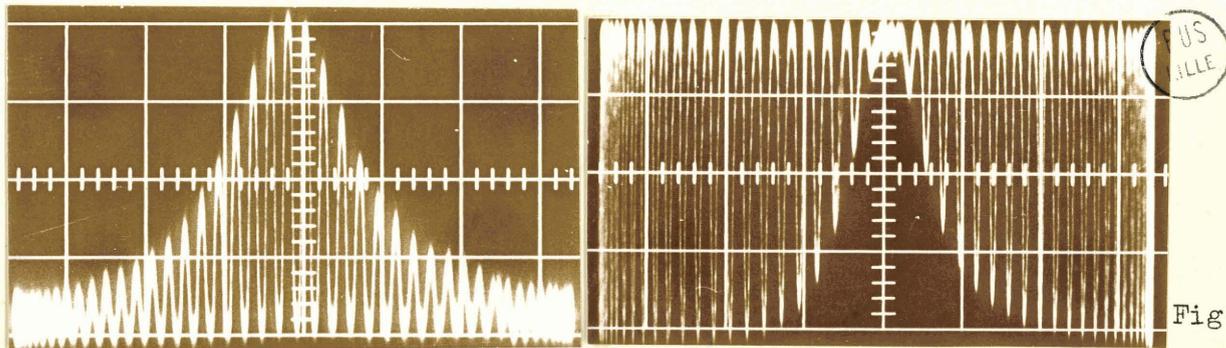


Fig.8 Fréquence de modulation $F_m=4700\text{Hz}$, coefficient de modulation $k=0,85$

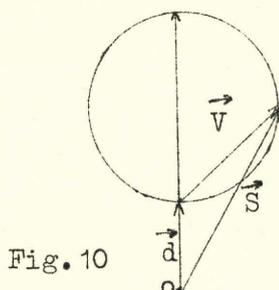


Fig. 10

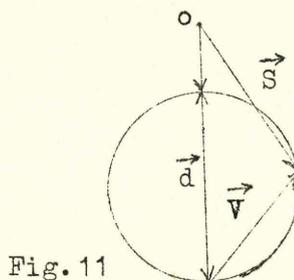


Fig. 11

CHAPITRE IV

APPLICATIONS : NOUVEAUX PROCÉDES DE MESURE DU TEMPS
DE RELAXATION T_2

A PAR MODULATION DE FREQUENCE

1 THEORIE

a) Théorie élémentaire Lorsqu'on module le champ magnétique H_0 à une fréquence f_m ayant l'ordre de grandeur de l'inverse du temps de relaxation T_2 , on constate qu'il existe deux valeurs de l'indice de modulation n pour lesquelles les premières raies latérales possèdent exactement la même amplitude que la raie centrale (Voir courbe n° 5, $f_m = 16,5 \text{ MHz}$, $n = 1,45$).

Pour la plus faible de ces deux valeurs la contribution des termes du second ordre est très petite et on peut ne tenir compte que des termes correspondant à $p = -1$, $p = 0$, $p = +1$

Pour $H = H_0$ l'amplitude du signal est :

$$\frac{V(H_0)}{\gamma M_0 H_1 T_2} = - \left[\frac{J_0^2(n)}{1 + T_2^2 \omega^2} + 2 \frac{J_1^2(n)}{1 + T_2^2 \omega^2} \right] \quad (1)$$

Pour $H = H_0 \pm \omega/\gamma$ l'amplitude du signal est de :

$$\frac{V(H_0 \pm \omega/\gamma)}{\gamma M_0 H_1 T_2} = - \left[\frac{J_1^2(n)}{1 + T_2^2 \omega^2} + \frac{J_0^2(n)}{1 + T_2^2 \omega^2} + \frac{J_1^2(n)}{1 + 4 T_2^2 \omega^2} \right]$$

Lorsque n est tel que l'égalité d'amplitude de la raie médiane et des raies latérales est réalisée, on a :

$$\frac{J_1^2(n)}{1 + \beta^2} + \frac{2J_1^2(n)}{1 + \beta^2} = \frac{J_1^2(n)}{1 + \beta^2} + \frac{J_0^2(n)}{1 + \beta^2} + \frac{J_1^2(n)}{1 + 4\beta^2} \quad (2)$$

avec $\beta = T_2 \omega$

Cette équation peut encore s'écrire :

$$\frac{J_0^2(n)}{J_1^2(n)} = \frac{4\beta^2 - 2}{4\beta^2 + 1}$$

ou encore $\beta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2 + \lambda^2}{1 - \lambda^2}} \quad (3) \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{J_0(n)}{J_1(n)}$

Pour mesurer T_2 on module à une fréquence f_m telle que $2\pi f_m T_2$ soit voisin de l'unité, puis l'on mesure l'indice de modulation pour lequel les raies latérales ont la même amplitude que la raie centrale. On détermine alors β à partir de n au moyen de la relation (3). On a ensuite $T_2 = \beta/\omega = \beta/2\pi f_m$.

La figure (12) est un abaque donnant directement β en fonction de n . Nous n'avons représenté que la partie qui correspond à n compris entre 1,95 et 2,10.

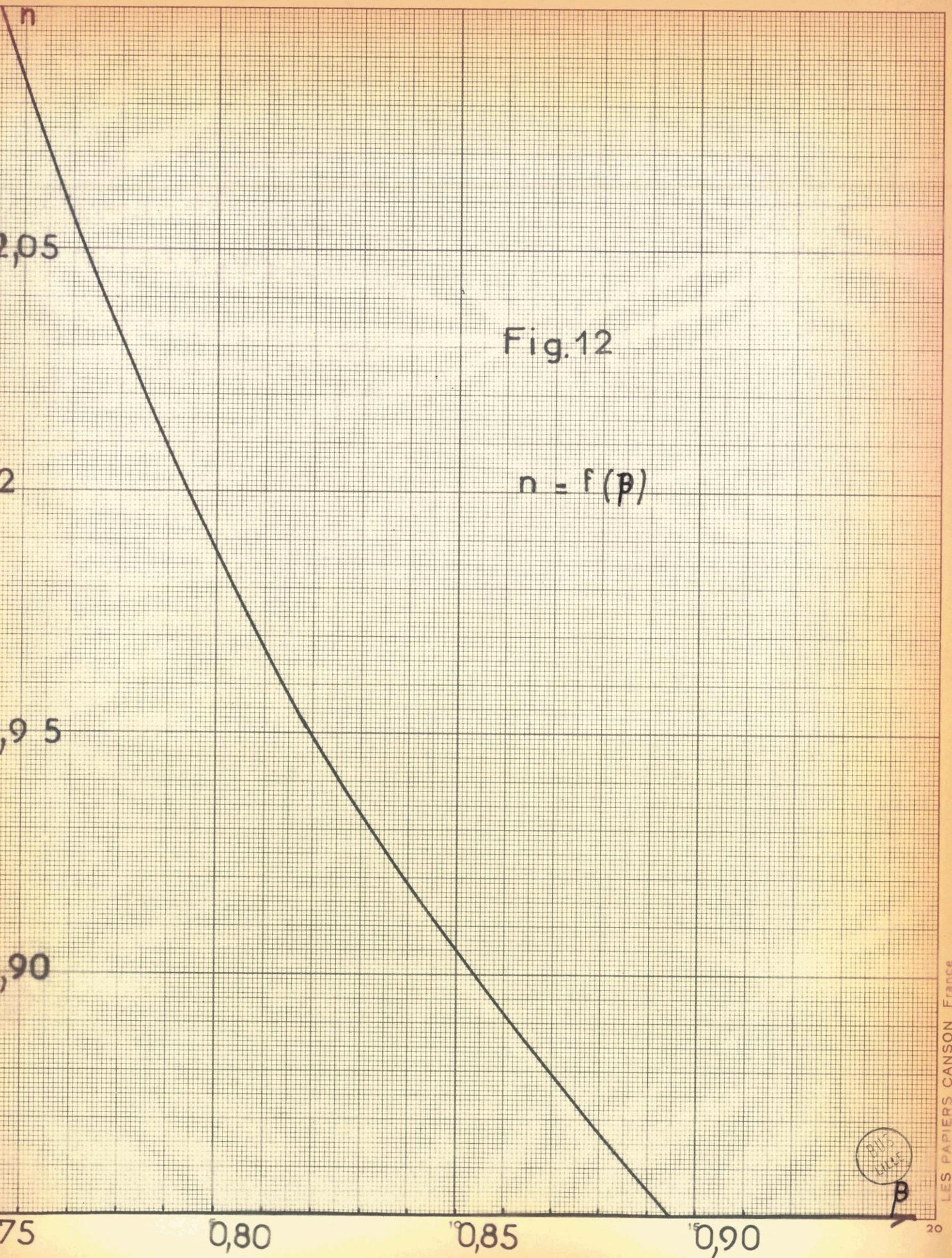


Fig.12

$$n = f(p)$$



B

En effet si nous traçons le rectangle d'erreur pour différentes valeurs de n nous constatons que pour les valeurs les plus faibles de n le rectangle d'erreur s'élargit considérablement et que nous avons de ce fait un $\Delta \beta$ et par suite un ΔT_2 important. Par ailleurs pour les valeurs supérieures de n , les termes du second ordre que nous avons négligés pour écrire l'égalité (1) ne sont plus négligeables et finalement la partie utile de la courbe est celle pour laquelle la pente est voisine de -2 , soit pour n compris entre $1,95$ et $2,10$. Si n tombe en dehors de cet intervalle il faut changer la fréquence f_m .

L'intérêt de cette méthode de mesure de T_2 par rapport aux méthodes classiques dans lesquelles on mesure la largeur de la raie de résonance à la moitié de son amplitude maximum est que le signal de résonance n'est utilisé que pour apprécier l'égalité d'amplitude des raies latérales et de la raie centrale. Ce procédé élimine ainsi les erreurs qu'apportent dans la méthode classique la non linéarité du détecteur et l'inhomogénéité du champ magnétique H_0 .

En effet, une inhomogénéité du champ magnétique H_0 élargit la raie de résonance tout en réduisant son amplitude. Mais les raies latérales sont réduites dans la même proportion que la raie centrale et une méthode basée sur l'appréciation de l'égalité d'amplitude de ces raies échappe à l'influence de l'inhomogénéité de H_0 (du moins tant que cette dernière ne dépasse pas une valeur que nous allons déterminer par le calcul).

b) INFLUENCE D'UN GRADIENT DE CHAMP MAGNETIQUE H_0

Soit un élément de volume de l'échantillon pour lequel le champ magnétique est $H_0 + \delta H$.

Nous avons pour la raie centrale :

$$\frac{v(H_0)}{\gamma_{H_1} M_0 T_2} = - \left[\frac{J_0^2(n)}{1 + (\gamma T_2 \delta H)^2} + \frac{2J_1^2(n)}{1 + T_2^2(\omega + \gamma \delta H)^2} \right]$$

et pour les raies latérales :

$$\frac{v(H_0 + \omega/\gamma)}{\gamma_{H_1} M_0 T_2} = - \left[\frac{J_1^2(n)}{1 + (\gamma T_2 \delta H)^2} + \frac{J_0^2(n)}{1 + T_2^2(\omega + \gamma \delta H)^2} + \frac{J_1^2(n)}{1 + 4T_2^2(\omega + \gamma \delta H)^2} \right]$$

Le terme $\frac{J_0^2(n)}{1 + T_2^2(\omega + \gamma \delta H)^2}$ devient : $\frac{J_0^2(n)}{1 + (T_2 \gamma \delta H)^2 + (T_2 \omega)^2 + 2\gamma T_2^2 \delta H \omega}$

Composons les signaux de deux éléments de volume pour lesquels le champ est respectivement $H_0 + \gamma \delta H$ et $H_0 - \gamma \delta H$.

La somme de deux termes rectangles donne :

$$\frac{J_0^2(n)}{1 + T_2^2(\omega^2 + \gamma^2 \delta H^2)} \left[\frac{1}{1 + 2T_2^2 \gamma \omega \delta H} + \frac{1}{1 - 2T_2^2 \gamma \omega \delta H} \right] \frac{1}{1 + T_2^2(\omega^2 + \gamma^2 \delta H^2)}$$

Posons $\frac{2T_2^2 \gamma \omega \delta H}{1 + T_2^2(\omega^2 + \gamma^2 \delta H^2)} = \varepsilon$: terme petit, ici $\varepsilon \approx 0,15$

Nous pourrions donc écrire la parenthèse sous la forme :

$$1 / 1 + \varepsilon + 1 / 1 - \varepsilon = 1 - \varepsilon + 1 + \varepsilon / 1 - \varepsilon^2 \approx 2$$

Posons $S = \gamma \delta H T_2$ et $\beta = \omega T_2$

Si $\varphi(S)$ est la fonction de répartition des spins de l'échantillon, on a pour amplitude au centre de la raie centrale :

$$\frac{v(H_0)}{\gamma_{H_1} M_0 T_2} = -2 \int_0^{\Delta} \left[\frac{J_0^2(n)}{1 + S^2} + \frac{2J_1^2(n)}{1 + \beta^2 + S^2} \right] \varphi(S) dS$$

Si on a affaire à un gradient constant qui fait varier le champ de $S = -\Delta$ à $S = +\Delta$ dans le volume de l'échantillon, cette intégrale devient :

$$\frac{v(H_0)}{\gamma_{H_1} M_0 T_2} = -2 \int_0^{\Delta} \left[\frac{J_0^2(n)}{1 + S^2} + \frac{2J_1^2(n)}{1 + \beta^2 + S^2} \right] dS$$

qui donne :

$$\frac{v(H_0)}{\gamma_{H_1 MoT_2}} = - J_0^2(n) 2 \operatorname{arctg} \Delta - \frac{2 J_1^2(n)}{1 + \beta^2} \frac{2 \sqrt{1 + \beta^2} \operatorname{arctg} \frac{\Delta}{\sqrt{1 + \beta^2}}}{\sqrt{1 + \beta^2}}$$

Si Δ est assez petit pour que $\operatorname{tg} \frac{\Delta}{\sqrt{1 + \beta^2}} \neq \frac{\Delta}{\sqrt{1 + \beta^2}}$

$$\frac{v(H_0)}{\gamma_{H_1 MoT_2}} = - 2 \Delta \left[\frac{J_0^2(n)}{1 + \beta^2} + \frac{2 J_1^2(n)}{1 + \beta^2} \right]$$

De même pour la raie latérale nous aurons :

$$\frac{v(H_0 \pm \omega/\gamma)}{\gamma_{H_1 MoT_2}} = - 2 \int_0^{\Delta} \left[\frac{J_1^2(n)}{1 + s^2} + \frac{J_0^2(n)}{1 + \beta^2 + s^2} + \frac{J_1^2(n)}{1 + 4\beta^2 + 4s^2} \right] ds$$

Les intégrales des deux premiers termes sont les mêmes que précédemment .

L'intégrale du dernier terme est :

$$- 2 \int_0^{\Delta} \frac{J_1^2(n)}{1 + 4\beta^2 + 4s^2} ds = - \frac{J_1^2(n)}{1 + 4\beta^2} \cdot \frac{2 \sqrt{1 + 4\beta^2}}{2} \cdot \operatorname{arctg} \frac{2 \Delta}{\sqrt{1 + 4\beta^2}}$$

Si on peut confondre l'arc et tangente on a encore :

$$2 \frac{\sqrt{1 + 4\beta^2}}{2} \cdot \operatorname{arctg} \frac{2 \Delta}{\sqrt{1 + 4\beta^2}} \neq 2 \Delta \quad \text{et}$$

$$\frac{v(H_0 \pm \omega/\gamma)}{\gamma_{H_1 MoT_2}} = - 2 \Delta \left[\frac{J_1^2(n)}{1 + \beta^2} + \frac{J_0^2(n)}{1 + \beta^2} + \frac{J_1^2(n)}{1 + 4\beta^2} \right]$$

L'inhomogénéité n'a donc pour effet que de réduire dans la même proportion la raie centrale et les raies latérales , elle n'affecte donc pas le procédé de mesure lorsqu'elle n'est pas trop grande . La seule condition est que l'on puisse confondre 2Δ et $\operatorname{arctg} 2 \Delta$.

2

RESULTATS EXPERIMENTAUXa) Mesures :

Il est nécessaire ici de mesurer l'indice de modulation n avec plus de précision que dans la première partie de notre travail.

Nous avons vu que le champ modulant H_m peut s'écrire $H_m = k I_m$ (I_m intensité du courant modulant, k coefficient dépendant de la bobine de modulation). Nous allons éliminer k en faisant le rapport des intensités I_m à deux fréquences voisines. Comme dans chaque cas la valeur de T_2 est la même nous avons :

$$f m_1 / f m_2 = \beta_1 / \beta_2 \quad (\text{en effet } \beta = 2\pi T_2 f m)$$

Pour une valeur de $f m_1$ on a β_1 ; sur la courbe (12) on repère la valeur correspondante de $n : n_1$. On fait de même pour une autre fréquence $f m_2$. Comme à chaque fois on a noté la valeur de I_m , on peut calculer le rapport $n_1 / n_2 = f m_2 \cdot I_{m1} / f m_1 \cdot I_{m2}$. On compare ensuite ce rapport avec celui que l'on a relevé sur la courbe.

C'est une méthode par approximations successives. Il faut avoir une idée, à priori, de l'ordre de grandeur du temps de relaxation T_2 . On le détermine par exemple par la largeur de courbe à mi-hauteur de la raie de résonance simple. Pour un certain nombre de chiffres autour de la valeur précédente de T_2 , on fait le rapport n_1 / n_2 en s'aidant de la courbe (12) et on détermine ainsi celui qui se rapproche le plus du rapport n_1 / n_2

mesuré

b) Résultats :

Par la largeur de courbe à mi-hauteur, on a un T_2 voisin de :
 $7 \cdot 10^{-8}$.

On module maintenant aux deux fréquences :

$f_{m_1} = 1,59$ MHz et $f_{m_2} = 1,78$ MHz

et les intensités sont :

$I_{m_1} = 0,51$ A et $I_{m_2} = 0,525$ A

et qui nous donne un rapport n_1/n_2 mesuré : 1,087.

Sur la courbe nous avons successivement

pour $T_2 = 7,7 \cdot 10^{-8}$	$\beta_1 = 0,7688$	$\beta_2 = 0,8607$	$n_1/n_2 = 1,089$
pour $T_2 = 7,8 \cdot 10^{-8}$	$\beta_1 = 0,7788$	$\beta_2 = 0,8719$	$n_1/n_2 = 1,083$
pour $T_2 = 7,9 \cdot 10^{-8}$	$\beta_1 = 0,7888$	$\beta_2 = 0,8830$	$n_1/n_2 = 1,079$

Le rapport n_1/n_2 calculé qui se rapproche le plus de celui mesuré est celui obtenu pour $T_2 = 7,8 \cdot 10^{-8}$.

c) Précision des résultats :

Sur la courbe (12) la pente étant voisine de -2. Si on admet que l'on a sur la fréquence f_m une précision du millièmo, toute l'erreur vient de la mesure de I_m on a en effet

$$\Delta n/n = \Delta I_m/I_m = \Delta \beta/2\beta = \Delta T_2/2T_2$$

Ceci ajouté aux erreurs de pointés on peut admettre que l'on a une précision d'environ 8/100 sur la valeur de T_2 .

$$7,2 \cdot 10^{-8} < T_2 = 7,8 \cdot 10^{-8} < 8,4 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

d) Influence d'un gradient de champ H_0 :

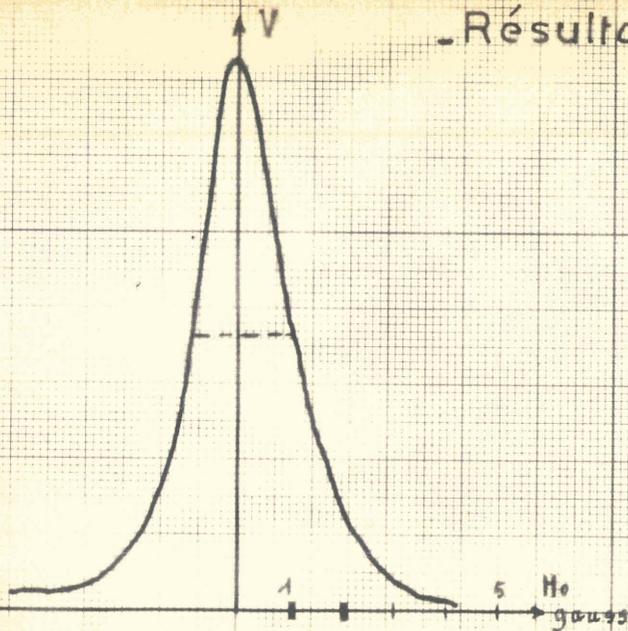
Lorsqu'on ajoute un gradient de champ continu, la raie de résonance simple s'élargit et son amplitude décroît. (voir fig. 13)

Il en est de même en modulation de fréquence, mais les raies latérales sont réduites dans la même proportion que la raie centrale et une méthode basée sur l'appréciation de l'égalité d'amplitude de ces raies échappe à l'influence de l'inhomogénéité. Du moins tant que, comme nous l'avons montré dans le calcul théorique on peut confondre Arc et tangente de : $\gamma \Delta H_0 T_2 / \sqrt{1+\beta^2}$, soit en pratique tant que cette inhomogénéité n'est pas supérieure à 0,6 gauss par centimètre.

Fig.13

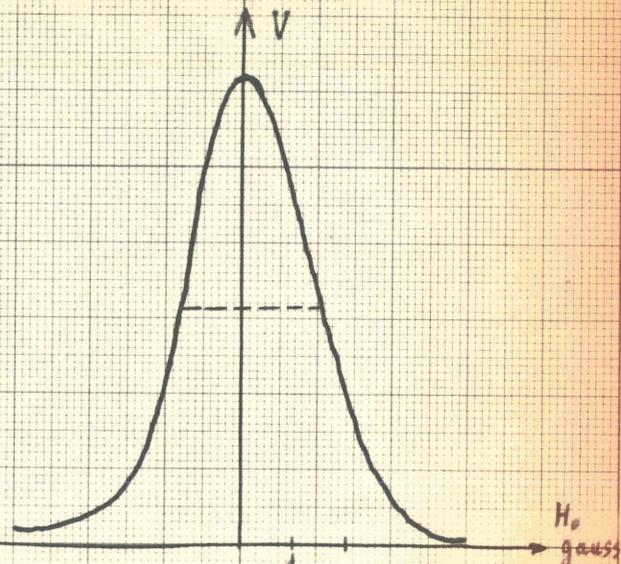
- Influence d'un gradient de champ H_0 -

- Résultats expérimentaux -



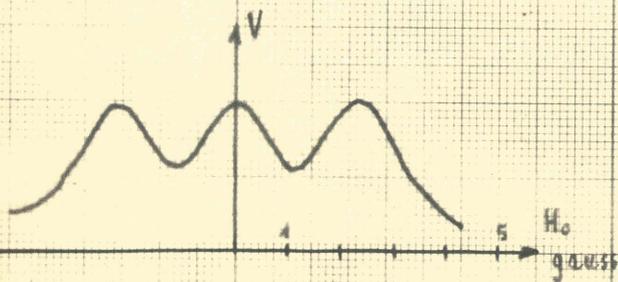
- Courbe de résonance simple

- Demi-largeur à mi-hauteur: 0,95 gauss

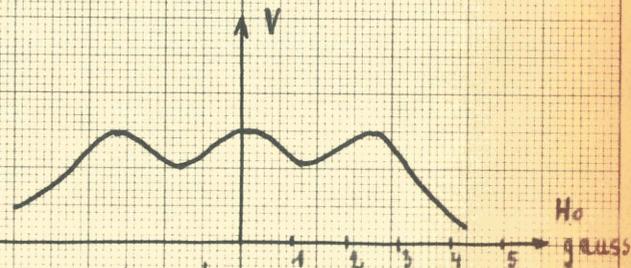


- Courbe de résonance en ajoutant une inhomogénéité de: $\frac{dH_0}{dx} = 0,57 \text{ gauss/cm}$

- Demi-largeur à mi-hauteur: 1,4 gauss



- Courbe de résonance avec modulation H.F. à 7,5 MHz



- Courbe de résonance avec modulation H.F. à 7,5 MHz en ajoutant une inhomogénéité de: $\frac{dH_0}{dx} = 0,57 \text{ gauss/cm}$



B

PAR MODULATION D'AMPLITUDE

1 THEORIE

On voit dans la formule n° 5 que la hauteur du signal est fonction de k et de Ω .

On peut s'arranger pour opérer à deux fréquences de modulation F_1 et F_2 . En modifiant le coefficient de modulation k on peut avoir la même hauteur de signal. Cela doit permettre de s'affranchir de la loi de détection du cristal.

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{k_1}{\sqrt{1 + \Omega_1^2 T_2^2}} \cdot \frac{\sqrt{1 + \Omega_2^2 T_2^2}}{k_2} = 1$$

soit encore :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1 + \Omega_1^2 T_2^2}{1 + \Omega_2^2 T_2^2} \quad (6)$$

On peut facilement modifier cette formule pour en tirer T_2 :

$$k_1^2 + k_1^2 \Omega_1^2 T_2^2 = k_2^2 + k_2^2 \Omega_2^2 T_2^2$$

$$\text{soit } T_2 = \sqrt{\frac{k_1^2 - k_2^2}{k_2^2 \Omega_1^2 - k_1^2 \Omega_2^2}} = \sqrt{\frac{(k_1 + k_2)(k_1 - k_2)}{(k_2 \Omega_1 + k_1 \Omega_2)(k_2 \Omega_1 - k_1 \Omega_2)}} \quad (7)$$

On peut facilement mesurer k_1 et k_2 en prenant une photo de l'onde modulée, par ailleurs on lit les fréquences de modulation ; on peut donc en déduire T_2 .

2 RESULTATS

ESSAI DE MESURE DU TEMPS DE RELAXATION T_2 .

Si on reprend la formule (6), pour que les termes $\Omega_1^2 T_2^2$ et $\Omega_2^2 T_2^2$ soient du même ordre de grandeur que 1, et même plus grands, il faut que la fréquence soit comprise entre 1 et 5 MHz. Ceci est indispensable pour avoir une bonne précision sur T_2 .

Les conditions expérimentales seront beaucoup plus difficiles à réaliser. En effet nous verrons dans la description de l'appareillage que le champ H_1 est produit par un amplificateur accordé à 150 MHz ; il faut donc diminuer le coefficient de qualité du circuit d'accord ainsi que celui de la tête de résonance. Cela implique une perte de puissance HF et le signal V est d'autant plus faible.

On parvient encore à avoir une onde modulée à 90 % à 5 MHz malheureusement le couplage parasite est si intense que nous ne pouvons plus l'éliminer, et sur l'oscilloscope on ne distingue plus la modulation proprement dite du signal de résonance.

Par ailleurs lorsqu'on change le coefficient de modulation, on change le niveau moyen du champ HF H_1 donc la hauteur du signal de résonance. Comme le détecteur travaille à très bas niveau, la loi de détection n'est pas linéaire, il faudrait donc en tenir compte dans une éventuelle évaluation de la hauteur du signal sur l'écran de l'oscilloscope.

Nos essais ont été négatifs. Il ne semble pas dans l'état actuel de notre appareillage que nous puissions évaluer même de façon approximative la hauteur réelle du signal modulé d'absorption V. La mesure de T_2 dans ce cas est illusoire et sans valeur.

CHAPITRE V

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Pour observer la résonance paramagnétique électronique nous avons utilisé la méthode dite " des champs croisés " de Bloch.

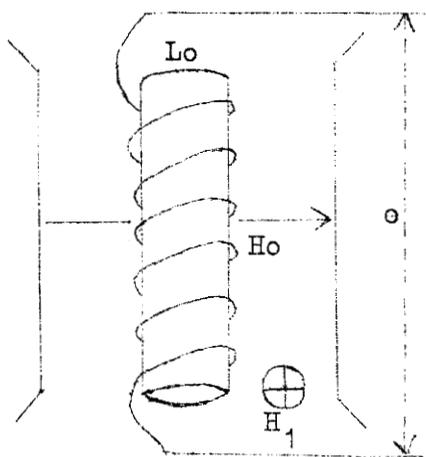


Fig. 14

On crée un champ continu H_0 et un champ haute fréquence d'amplitude $2H_1$ perpendiculaire à H_0 . Une self L_0 , d'axe perpendiculaire à la fois à H_0 et H_1 , contient la substance à étudier (fig. 14), (ici du B. P. P. H.). Cette self capte une partie du flux dû au couplage parasite entre la self L_0 et l'appareil qui produit le champ H_1 .

Le schéma général (fig. 15) de notre appareillage respectera cette disposition de principe; nous détaillerons successivement les montages fournissant le champ H_0 , le champ H_1 , et mettant en évidence le signal de résonance.

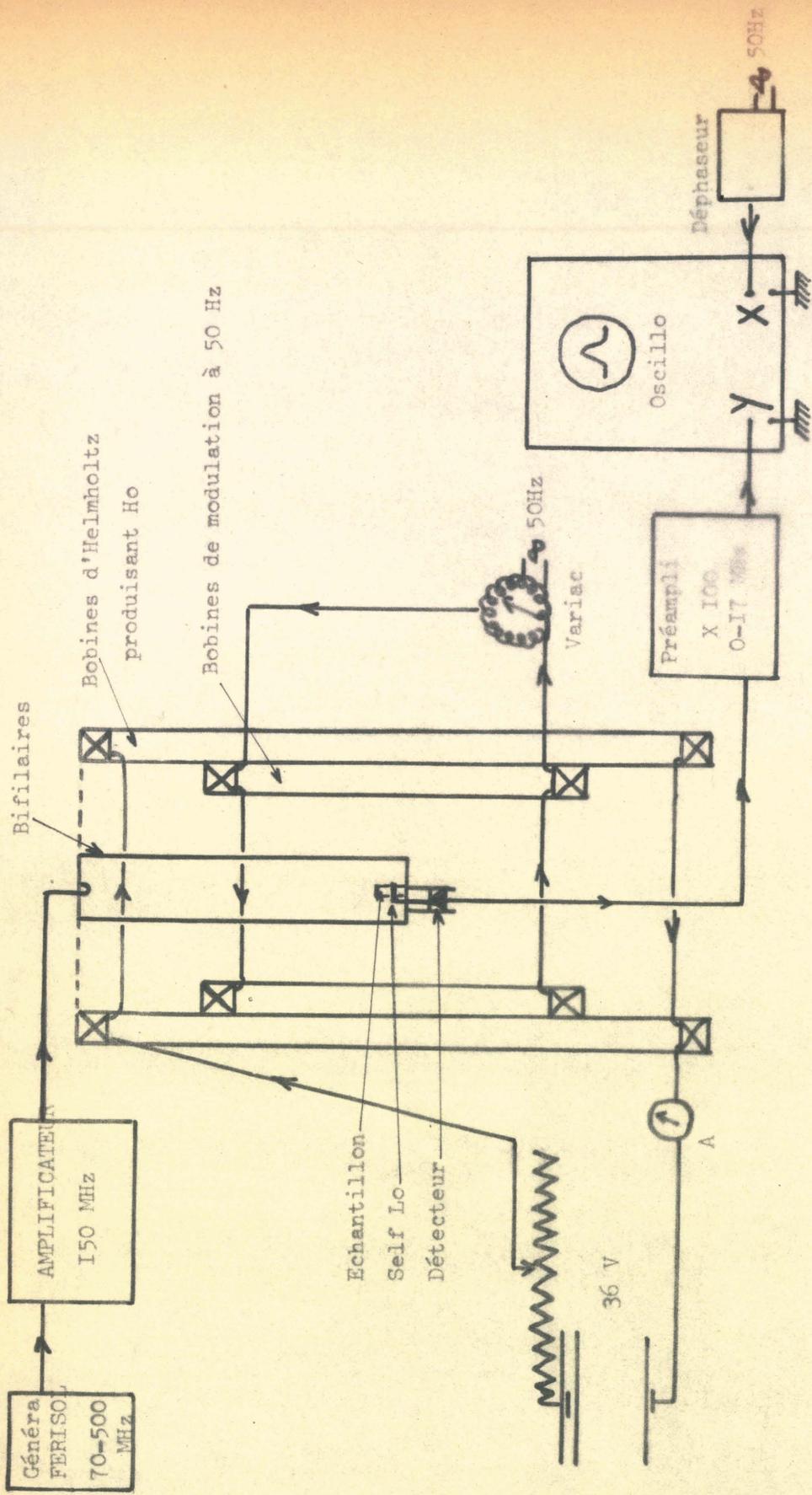


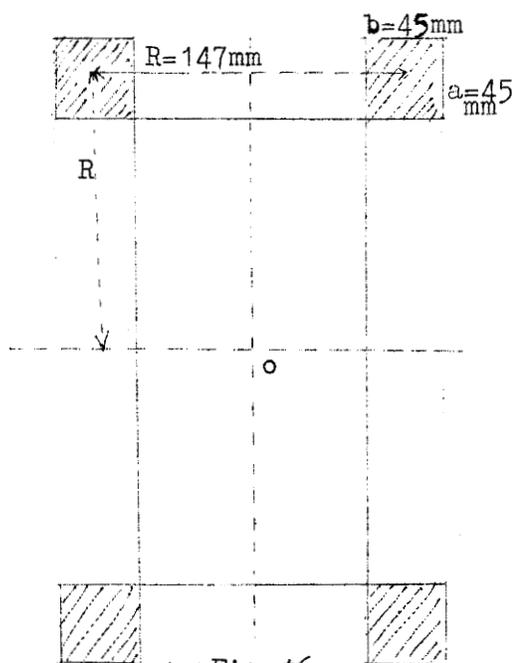
Schéma général

Fig. 15



A) PRODUCTION DU CHAMP CONTINU H_0 ET DE SON BALAYAGE A 50 Hz

Le champ continu H_0 est créé par deux bobines circulaires et concentriques en position d'Helmholtz, c'est à dire que le rayon de la spire moyenne est égal à la distance moyenne entre les bobines. (fig. 16)



Pour que ce champ H_0 soit le plus homogène possible, il faut que la section rectangulaire du bobinage soit telle que le rapport des cotés $\frac{a}{b} = 1,0776$ (Thèse G. Béné Paris 1951) (10).

Les dimensions sont données sur le croquis. Pour respecter la condition $\frac{a}{b} = 1,08$ chaque bobine comporte 51 couches de 47 spires chacune.

La fréquence du générateur HF étant de 150 MHz il faut que H_0 soit de

l'ordre de 54 gauss. Nous alimentons ces bobines par des accumulateurs de f.o.m. 36V en série avec un rhéostat et un ampèremètre. L'intensité I_0 du courant est de 0,7 A.

Le balayage à 50 Hz de ce champ continu H_0 est obtenu par un deuxième système d'Helmholtz branché sur le secteur par l'intermédiaire d'un variac. La largeur de ce balayage, mesurée par déplacement du centre de la raie aux extrémités de la trace, est de 20 gauss environ.

E) PRODUCTION DU CHAMP HAUTE FREQUENCE H_1

1) TETE DE RESONANCE : Le champ HF H_1 est produit par une ligne bifilaire court-circuitée aux deux extrémités, elle est constituée de deux tiges rectangulaires (5x7mm) en laiton d'environ 20 cm de longueur.

On place la substance à étudier au voisinage d'un ventre de courant, c'est à dire au voisinage d'un court-circuit.

Dans le cas présent on a réduit la distance entre les courts-circuits ($\lambda/4 = 50$ cm) en couplant les bifilaires au générateur HF par un transformateur de rapport douze, (une spire au primaire, douze au secondaire) et un condensateur variable symétrique de 12 pf pour accorder l'ensemble. Fig. 17.

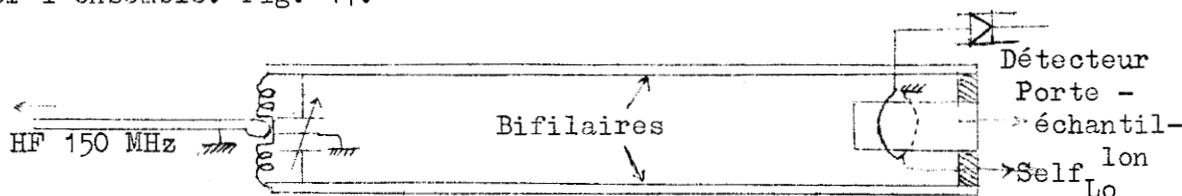


Fig.17

Le rôle du transformateur est double car il permet non seulement d'élever la tension délivrée par le générateur mais il permet en outre d'adapter les impédances entre le générateur et la tête de résonance. En effet si on trace sur un abaque de Smith l'impédance en fonction de l'accord on décrit un cercle de rayon 1, c'est donc que nous avons un T.O.S. voisin de 1 et que la ligne est bien adaptée à l'impédance de sortie du générateur (impédance du câble de sortie $Z_c = 50 \Omega$).

Initialement un blindage en aluminium entourait les bifilaires. Il s'est avéré qu'il n'avait pas beaucoup d'influence aussi l'avons nous enlevé afin de pouvoir accéder au porte-échantillon et à la boucle de détection.

2) LE GÉNÉRATEUR HF : Le générateur HF que nous utilisons pour exciter la tête de résonance comporte en fait un générateur proprement dit de faible puissance de sortie (Férisol 70-500MHz ; 0,1 à 0,2 watt de sortie) et un amplificateur accordé à 150 MHz.

Nous avons choisi cette solution de préférence à un oscillateur unique de puissance moyenne (20 watts) car pour la partie modulation d'amplitude nous sommes obligés de moduler la tension d'alimentation soit de plaque soit d'écran. Or la modulation d'une tension d'alimentation d'un oscillateur se traduit par une dérive en fréquence de la fréquence émise et rend difficiles les différents réglages. Et comme nous voulions observer une modulation d'amplitude et la différencier d'une modulation de fréquence il fallait que cette fréquence soit stable.

Nous avons donc construit un amplificateur de puissance, accordé à 150 MHz. Le tube utilisé est une double tétrode 6QE 06/40 neutrodyné intérieurement. La nature même du tube nous obligeait à choisir un montage type push pull en classe A, ceci pour permettre une modulation d'amplitude linéaire.

a) Blindage :

La fréquence et la puissance de cet amplificateur (20 à 40 watts) imposent un blindage sérieux. Nous avons construit une boîte parallélépipédique à deux étages pour loger et séparer les circuits d'accord de grille et de plaque de 50 x 10 x (2x9) cm en tôle de laiton de 2,5 mm d'épaisseur.

b) Câblage :

La fréquence d'accord de 150 MHz soit une longueur d'onde de $\lambda = 2m$ nous oblige à cabler court, les sorties sont découplées par des capacités de 500 à 1000 pf, des selfs d'arrêt de 20 à 25 spires bobinées sur mandrins de carton bakélinisé de 1 cm de diamètre suffisent.

c) Chauffage :

Les deux filaments sont branchés en parallèle, l'une des extrémités est réunie à une batterie de chauffage de 6,5 V environ, l'autre à la masse.

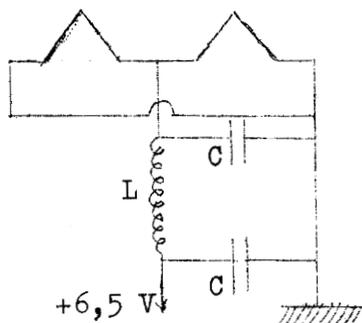


fig. 18

Nous découplons le point chaud du filament par un filtre en π (fig 18) constitué par deux capacités de 500 pf et d'une self de 10 spires sur mandrin de 1 cm de diamètre.

La cathode est réunie à la masse

d) Schéma général: fig 19 (11)

A 150 MHz, les circuits accordés de grille et de plaque sont des bifilaires (tubes de cuivre rouge, diamètre 6mm longueur 40 mm) accordés à leurs extrémités par des condensateurs symétriques. Les chances d'oscillation pouvant être causées par résonance parallèle dans le circuit de grille sont réduites en reliant le rotor du condensateur d'accord C_1 à la masse, à travers une résistance R_1 de 220 Ω . Du côté plaque le rotor du condensateur d'accord C_2 est en l'air. La tension anodique qui doit être appliquée aux deux plaques A_1 et A_2 est transmise par l'intermédiaire des bobines d'arrêt L_3, L_4 , connectées en des points de tension minimum. Ces deux points sont sensiblement au milieu de chaque bifilaire, on les détermine plus précisément avec un V. E. Du côté grilles la polarisation est appliquée sur les contacts même du support du tube à travers des bobines d'arrêt L_5, L_6 et découplées par une capacité C_4 de 1000 pf.

Pour les écrans réunis à une même broche de sortie nous ne mettons ni bobine d'arrêt ni capacité de découplage car c'est par les écrans

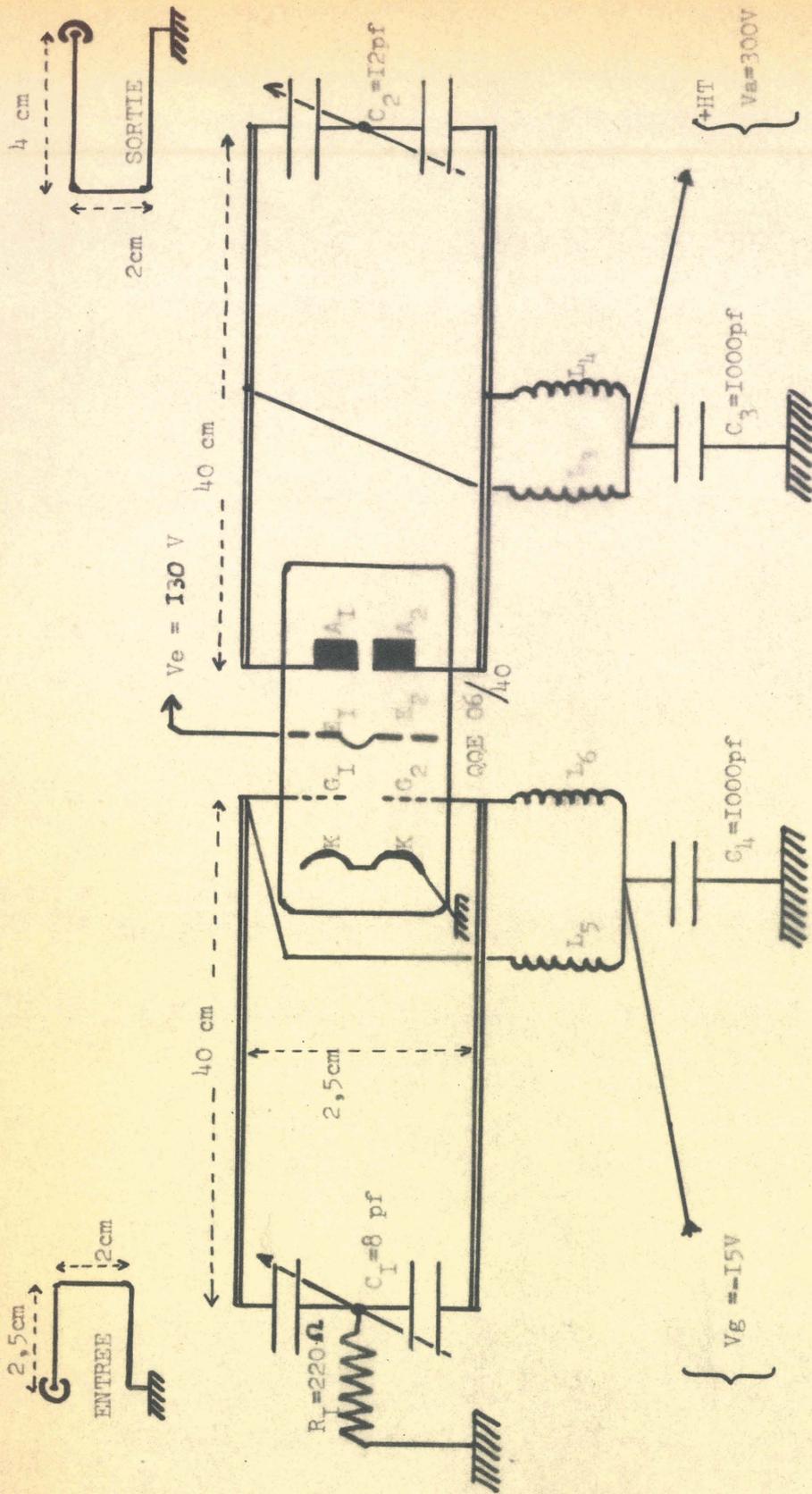


Schéma ampli 150 MHz Fig. 19

que nous modulons en amplitude la tension de sortie. Self d'arrêt et capacité de découplage seront à la sortie des modulateurs.

Entrée et sortie sont couplées aux bifilaires par des boucles rectangulaires : coté grille de 2 x 2,5cm, coté plaque de 2 x 4 cm au niveau des condensateurs symétriques d'accord C_1 et C_2 à 4 ou 5 millimètres des bifilaires.

C) DETECTION ET OBSERVATION DU SIGNAL DE RESONANCE

L_0

La self qui recueille le signal de résonance dans le schéma de principe (fig 14) est ici constituée par une seule spire bobinée directement sur le porte-échantillon de diamètre $\Phi = 12\text{mm}$ et d'axe parallèle au plan des bifilaires de la tête de résonance. Cette boucle est connectée à une fiche N fixée sur le court-circuit des bifilaires. La détection se fait par un détecteur Général Radio précédé d'un tronçon de guide coaxial "air-line" de 10 cm. Nous avons observé en effet que, de la sorte la détection était accordée et donnait un maximum de signal.

Nous amplifions ce signal par un préamplificateur Tektrónix de gain 100 à large bande. (0 - 17 MHz). Nous attaquons ensuite l'oscilloscope. Nous faisons un "Lissajous" en attaquant l'amplificateur horizontal par une tension à 50 Hz que nous déphasons pour superposer les deux courbes. Nous effaçons ensuite une des deux traces car il subsiste une légère induction parasite de 50 Hz qui a pour effet de décaler les courbes en hauteur. Nous photographions ces courbes sur l'écran en "single sweep" ce qui nous permet d'avoir des clichés parfaitement nets.

D) MODULATEURS

1) Modulateurs d'amplitude du champ H_0

Pour la modulation de fréquence du signal de résonance, nous devons faire circuler dans la bobine de modulation (Voir schéma 2 du porte-échantillon) des courants assez intenses, de l'ordre de 1 à 5 ampères.

Nous avons construit à cet effet un amplificateur de puissance accordé point par point de 1,6 à 20 MHz. Nous utilisons encore un tube QQE 06/40 et un montage Push-Pull, en classe B cette fois ($V_g = -25V$). Le principe de l'amplificateur est le même que précédemment, toutefois les découplages sont plus importants : selfs d'arrêt bobinées sur ferrites, capacités de 4.700 pf.

Les circuits d'accord de grille et de plaque sont classiques, transformateurs à point milieu et condensateurs symétriques variables de 100 à 200 pf. Le transformateur de sortie est élévateur d'intensité. Le câble de sortie va à la bobine de modulation en passant par le primaire du transformateur d'intensité du thermocouple. L'impédance réelle ramenée dans le circuit principal est très faible ($0,01 \Omega$) elle modifiera donc peu le coefficient de qualité de l'ensemble.

Suivant la fréquence d'accord on devra changer le nombre de spires des transformateurs ou les ferrites.

b) Modulateurs d'amplitude du champ H_1

Pour la modulation d'amplitude du champ HF H_1 , nous modulons la tension d'alimentation écran de l'amplificateur HF. Il faut donc que la sortie soit découplée de la tension d'alimentation du modulateur et laisse passer la tension $V_e = 130 V$.

nous avons procédé comme le montre la figure 20 par l'intermédiaire d'une capacité et d'une résistance.

Nous avons aussi essayé de moduler à des fréquences plus élevées, de 1 à 5 MHz. Nous avons utilisé pour cela l'amplificateur accordé précédent en changeant le nombre de spires du secondaire du transformateur de sortie pour en faire un transformateur élèveur de tension et en isolant, au point de vue continu, l'extrémité qui était à la masse, comme le montre la figure 21.

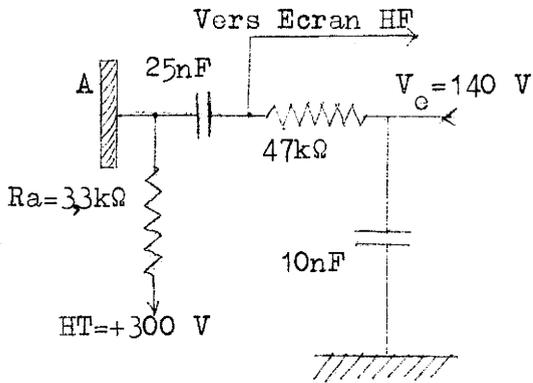


Fig. 20

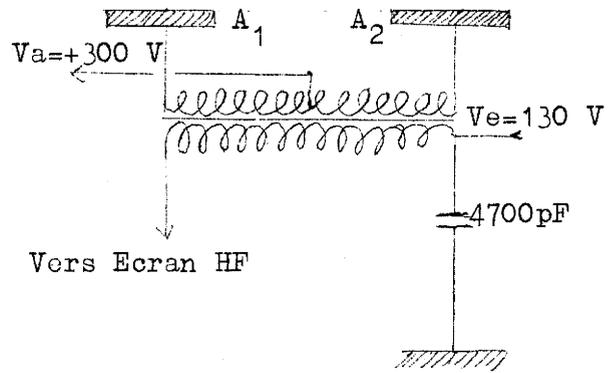


Fig. 21

C O N C L U S I O N

Il semble donc que les méthodes que nous avons employées pour mettre en évidence les deux types de modulation du signal de résonance sont d'une mise en oeuvre aisée, ne nécessitant pas un appareillage compliqué.

Cela est dû au fait que nous travaillons en champ faible et que par suite la fréquence du champ H_1 est relativement basse (150 MHz).

Pour produire ce champ H_1 , une ligne bifilaire suffit et le porte-échantillon, à l'air libre est d'un accès facile. On peut l'entourer, par exemple, de la bobine de modulation dans la première partie de notre travail. De même dans la seconde partie, moduler en amplitude un amplificateur à 150 MHz est certainement plus facile que de moduler un carcénotron à 10 500 MHz.

Par contre, comme la hauteur du signal et par suite la sensibilité croît comme le carré de la fréquence HF, nous avons eu de grandes difficultés pour observer le signal de résonance; le rapport signal sur bruit n'étant pas très bon.

De ce fait nos mesures d'amplitude de signal sont assez peu précises, et bien que nos deux calculs théoriques aboutissent à des formules relativement simples, les valeurs du temps de relaxation T_2 que nous pouvons en déduire ne sont sans doute pas exactes à moins de dix pour cent.

Par ailleurs, comme nous avons toujours opéré avec des champs H_1 de faible amplitude, nous avons pu considérer M_z comme égal à M_0 ; mais il est alors évident, en regardant les équations de Bloch que nous ne pouvons mesurer que T_2 .

En définitive, les méthodes employées et surtout la fréquence du champ H_1 utilisée ne permettent pas de faire des mesures très précises; tout au moins à la température ambiante. Ces mêmes expériences reprises à très basses températures, dans l'hélium liquide, par exemple, donneraient peut être des renseignements intéressants sur le temps de relaxation T_2 .

Néanmoins, nous pensons avoir apporté une modeste contribution à l'étude des signaux de R.P.E. . La découverte de résultats originaux dans ce domaine est actuellement très difficile et c'est pourquoi nous sommes heureux d'avoir quand même réussi à mettre au point une méthode originale de mesure du temps de relaxation T_2 , même si sa précision ne la rend finalement pas plus intéressante que les méthodes déjà connues.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. C. TORREY Phys. Rev. 76 1949 p 1059
- 2 E. L. HAHN Phys. Rev. 80 1950 p 580
- 3 E. L. HAHN et D. E. MAXWELL Phys. Rev. 88 1952 p 1070
- 4 J. G. THEOBALD et J. UEBERSFELD Colloque AMPERE PISE (1960) p 347
- 5 J. G. THEOBALD Thèse BESANÇON Juil. 1962
- 6 J. HERVE et J. PESCIA C. R. 25 Juil. 1960 250 p 665
 J. PESCIA Col. AMPERE 1960
 J. HERVE et J. PESCIA Col. AMPERE 1961
 J. HERVE et J. PESCIA C. R. 255 1962 p 2926
- 7 F. BLOCH Phys. Rev. 70 1946 p 460
- 8 R. KARPLUS Phys. Rev. 73 1948 p 1027
- 9 R. GABILLARD Thèse PARIS 1952
- 10 F. E. SALPETER Proc. Phys. Soc. 63 1949 4A p 337
- 11 G. WHITEFIELD et G. REDFIELD Phys. Rev. 106 1957 p 918
- 12 G. BENE Thèse PARIS 1951
- 13 Rev. Générale d'Electronique 181 dec. 1961 F. JUSTER p 36
- 14 R. GABILLARD et B. PONCHEL C. R. 254 1962 p 2727
 R. GABILLARD et B. PONCHEL Col. AMPERE 1962
- 15 B. PONCHEL D. E. S. LILLE Nov. 1960
- 16 P. GRIVET La Résonance Paramagnétique Nucléaire C. N. R. S.



SECOND SUJET

" Méthodes optiques de la Résonance Magnétique "

Présenté à Lille , le 29 Janvier 1963
devant la Commission d'Examen .

Vu et permis d'imprimer,

Lille, le

Le RECTEUR DE L'ACADEMIE

Vu et approuvé,

Lille, le

Le DOYEN DE LA FACULTE
DES SCIENCES DE LILLE,

H. PARREAU

