50.376 1970 120

UNIVERSITÉ DE LILLE FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE 3° CYCLE D'ÉLECTRONIQUE

THÈSE DE 3° CYCLE

Sur l'étude de l'échange chimique en résonance magnétique nucléaire, dans le champ magnétique terrestre

Membres du Jury M. GABILLARD

Président

M. CONSTANT

Examinateur

M. GOUDMAND

Examinateur

MIIIe GAROT

Invitée

Présentée à Lille, le 27 Novembre 1970

par

Jacques CITERNE

Licencié ès-Sciences

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

DOYEN:

M. DEFRETIN, Biologie et Physiologie Animales

ASSESSEURS :

MM. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale LEBRUN, Professeur en Electronique

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS Mathématiques Appliquées

BEAUFILS Chimie

BONNEMAN Chimie
BECART Physique

BLOCH Biologie et Physiologie Animales

BONTE Sciences de la terre
BOUGHON Mathématiques Pures

BOUISSET Biologie et Physiologie Animales

BOURIQUET Biologie Végétale

CELET Sciences de la Terre

CONSTANT Electronique, Electrotechnique t

et Automatique

CORSIN Sciences de la terre

MM. DECUYPER Mathématiques Pures

DEDECKER Mathématiques Pures

DEHORS Electronique, Electrotechnique

et Automatique

DELATRRE Sciences de la terre

DELEAU Sciences de la Terre

DELHAYE Chimie

DESCOMBES Mathématiques Pures

DURCHON Biologie et Physiologie Animales

FOURET Physiques

GABILLARD Electronique, Electrotechnique

et Automatique

GLACER Chimie

GONTIER Mathématiques Appliquées

HEIM DE BALSAC Biologie et Physiologie Animales

HOCQUETTE Biologie végétale

LEBEGUE Botanique

Mme LEBEGUE Physique

MDe LENOBLE Physique

MM. LIEBAERT Electronique, Electrotechnique

et Automatique, génie Electrique

LINDER Biologie Végétale

LUCQUIN Chimie
MARION Chimie

MARTINOT LAGARDE Mathématiques Appliquées

Mie MARQUET Mathématiques Pures

MENNESSIER Géologie

MONTARIOL Chimie
MONTREUIL Chimie
MORIAMEZ Physique

MOUVIER Chimie

PEREZ Physique

PHAM MAU QUAN Mathématiques Pures

POUZET Mathématiques Appliquées

PROUVOST Sciences de la Tarre

SAVARD Chimie SCHILTZ Physique MM. SCHALLER

Biologie et Physiologie Animale

Mme SCHWARTZ

Mathématiques Pures

MM. TILLIEU

Physique

TRIBOT

Chimie

VAZART

Botanique

VIVIER

Biologie et Physiologie Animales

WATERLOT

Sciences de la Terre

WERTHEIMER

Physique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BADIER

Physique

BASTIANT

Mathématiques

MM. BELLET

Physique

BENABOLI

Mathématiques Pures

BILLARD

Physique

BOILLET

Physique

BUI TRONG LIEU

Mathématiques Pures

CHERRUAULT

Mathématiques Pures

CHEVALIER

Mathématiques

DERCOURT

Sciences de la Terre

DEVRAINNE

Chimie

Mme DIXMIER

Mathématiques

M. DOUCET

Chimie

Mme DRAN

Chimie

MM. DUQUESNOY

Chimie

GOUDMAND

Chimie

GUILBAULT

Biologie et Physiologie Animale

GUILLAUME

Biologie Végétale

HANGAN

Mathématiques

HENRY

Physique

3 ------

HERZ

Mathématiques Appliquées

HEYMAN

Physique

HUARD DE LA MAPRE

Mathématiques Appliquées

JOLY

Biologie et Physiologie Animales

MM. LABLACHE COMBIER Chimie

the fact that

LACOSTE Biologie Végétale

LAMBERT Physique

LANDAIS Chimie

LEHMANN Mathématiques Pures
Mme LEHMANN Mathématiques Pures

MM. LOUCHEUX Chimie

MAES Physique

METTETAL Zoologie
MONTEL Physique

NGUYEN PHONG CHAU Mathématiques

PANET Electronique, Electrotechnique

et Automatique

PARSY Mathématiques Pures

RACZY Physique

ROBERT Calcul Numérique

SAADA Physique SEGARD Chimie

TUBO Chimie Minérale Appliqués

VAILLANT Mathématiques Pures

VIDAL Electronique, Electrotechnique

et Automatique

Mme ZINN-JUSTIN Mathématiques Pures.

A mes parents,

A ma femme,

A mes filles,

A mes amis,

Ce travail a été effectué au laboratoire de Radioélectricité et Electronique de la Faculté des Sciences de LILLE et à la station de Phalempin qui en dépend.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur R.GABILLARD, Directeur du Laboratoire, qui m'a confié ce travail et guidé dans son étude.

Je l'ai effectué an collaboration étroite avec Y.CROSNIER Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sentiments de profonde gratitude pour son aide amicale et ses nombreux encouragements. Je le remercie tout particulièrement de m'avoir fait connaître tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental, un domaine de la Physique qui m'était jusqu'alors complètement inconnu.

Je suis extrêmement reconnaissant à Monsieur le Professeur A. LEBRUN pour les appuis, moral et matériel, qu'il m'a apportés pour me permettre de mener à bien cette étude.

J'ai tiré grand profit des enseignements de 3èmeCycle de Monsieur le Professeur E.CONSTANT, il a eu l'amabilité de participer à mon Jury, je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle N.GAROT, Professeur de Physique à la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de LILLE et à Monsieur GOUDMAND, Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de LILLE, qui m'on fait l'honneur de juger mon travail.

Enfin je remercie tous mes camarades et tout le personnel technique et administratif pour leur collaboration amicale et efficace.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPTIRE.T. LA RESONANCE NUCLEATRE HAUTE RESOLUTION	
l. Rappels concernant les déplacements chimiques et les couplages	
indirects entre spins	1
1) Déplacements chimiques	
2) Couplage indirect entre spins	
II. Aspects particuliers de la haute résolution en champ terrestre	2
CHAPITRE.II. SPECTROMETRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE UTILISANT LE CHAMP MAGNETIQUE TERRESTRE	
l. <u>Description du spectromètre</u>	5
1) la "tête de mesure" 2) l'"électronique"	
a) le balayage en champ continu	
b) l'émission	
c) la réception	
II. Performances	8
CHAPITRE.III. SPECTRE DE L'ION AMMONIUM EN CHAMP TRES FAIBLE. ETUDE EXPERIMENTALE DANS LE CHAMP TERRESTRE	
A) SPECTRE DE L'ION NH4 EN CHAMP TRES FAIBLE	
1. Expression de l'hamiltonien a) Hamiltonien du système sans interaction	14 15
b) Hamiltonien d'interaction indiracte	
c) Hamiltonien complet	
ll. Calcul de niveaux d'énergie	16
a) Choix de la représentation	
b) Méthode de perturbation	
c) Application à l'ion ammonium	

III. Calcul des probabilités de transition	18
IV. <u>Description du spectre de l'ion NH₄</u> en champ très faible	19
B) ETUDE EXPERIMENTALE EN CHAMP TERRESTRE	27
i. Etude préliminaire à 14kilogauss(60MHz)	27
II. Etude dans le champ magnétique terrestre (0,5G)	27
a) Position des raies b) Intensité des raies c) largeur des raies	
CHAPITRE.IV. ECHANGES CHIMIQUES DES PROTONS DANS UNE SOLUTION DE NITRATE D'AMMONIUM	
1. Etude théorique de triplet des ions ammonium en fonction de la vitesse des échanges 1) Equation de BLOCH du triplet en absence d'échanges 2) Equation de BLOCH du triplet en présence d'échanges 3) Remarques	36
4) Forme théorique du spectre de dispersion des protons des ions NH ₄ ⁺ a) Cas des échanges lents b) cas des échanges rapides	
II. Etude expérimentale du triplet des ions ammonium en fonction du PH de la solution 1) Description des spectres enregistrés 2) Comparaison entre l'expérimentation et la théorie 3) Discussion a) Analyse de l'explication A	45
b) Analyse de l'explication B 4) Conclusion	
CONCLUSION	
ANNEXES	

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'étude des échanges chimiques entre noyaux de même espèce peut être effectuée à partir desspectres de résonance nucléaire.

Toutefois, cela n'est possible qu'à condition de pouvoir observer les formes naturelles des spectres, sans déformation apportée par l'appareillage.

C'est pourquoi, utilisant la très haute résolution du spectromètre fonctionnant en champ terrestre construit par A. BERTHE (1) dans ce laboratoire, nous avons entrepris une étude systématique des mécanismes d'échange. Pour cela, nous nous sommes servis d'un corps choisi en fonction de la sensibilité de l'appareil : une solution aqueuse de nitrate d'ammonium ($NH_{\Lambda}NO_{3}$).

R.J.S. BROWN et D.D. THOMPSON $^{(2)}$, utilisant la précession libre en champ magnétique terrestre, ont mis en évidence, pour la première fois, le spectre de cette solution en champ faible et ont montré son évolution lorsque les mécanismes d'échanges chimiques interviennent ; ces travaux étaient essentiellement qualitatifs. H. OTTAVI $^{(3)}$, avec un spectromètre à prépolarisation fonctionnant en champ faible, a précisé quantitativement le phénomène et signalé l'existence de deux types d'échange, l'un exclusivement entre les protons des ions NH_4^{-1} , et l'autre entre ces protons et ceux de l'eau ; il n'a pu, cependant, dissocier ces deux types d'échanges en raison de la méthode d'observation utilisée.

La première partie de notre travail a donc consisté à obtenir avec notre appareillage le spectre haute résolution de la solution de nitrate d'ammonium et à vérifier les travaux antérieurs.

Ensuite, nous avons observé l'évolution de la forme des raies lorsque l'on fait varier la vitesse des échanges. Les spectres enregistrés nous ont permis de déceler les deux mécanismes d'échange cités ci-dessus et nous avons comparé les formes de raies obtenues expérimentalement à celles que laissait prévoir la théorie.

CHAPITRE.I.

LA RESONANCE NUCLEAIRE HAUTE RESOLUTION

:=:=:=:=:

I. RAPPELS CONCERNANT LES DEPLACEMENTS CHMIQUES ET LES COUPLAGES INDIRECTS ENTRE SPINS

Un des buts principaux de la résonance nucléaire haute résolution est la détermination des structures moléculaires. Deux sortes d'effets, se traduisant sur la forme d'un spectre, dépendent directement de la configuration électronique d'une molécule : les déplacements chimiques et le couplage indirect entre spins.

1) Déplacements chimiques

lls traduisent le fait que le champ magnétique effectif à l'emplacement du noyau est différent du champ Ho appliqué. Cette différence comporte essentiellement deux termes, l'un dû au diamagnétisme atomique causé par les électrons périphériques, l'autre dû au paramagnétisme dont les liaisons entre atomes sont l'origine. Ces deux termes sont proportionnels au champ Ho et leur somme constitue ce qu'on appelle l'effet d'écran électronique d'un noyau dans une molécule ou encore son déplacement chimique. Ce déplacement chimique permet de distinguer dans une molécule ou dans un mélange de molécules des groupes de noyaux identiques (proton par exemple) occupant des positions distinctes au point de vue chimique ; sur un spectre, il indique qu'un noyau, dans un champ magnétique donné, peut résonner à plusieurs fréquences suivant la molécule ou le groupement d'atomes dans la molécule qui le contient ; sur les spectromètres commerciaux fonctionnant en champ magnétique élevé (14Kilogauss) on mesure ce déplacement en unité de fréquence par rapport à la fréquence de résonance du proton du tétraméthylsilane (TMS).

2) Couplage indirect entre spins

Il faut d'abord remarquer que, en raison du mouvement Brownien le couplage direct ne s'observe pas autrement sur les liquides que par l'élargissement naturel des raies. Le couplage indirect entre noyaux, dans une molécule, se fait par l'intermédiaire des couches électroniques de la molécule. On peut décrire simplement, mais grossièrement, ce couplage en disant que le moment nucléaire d'un noyau, changeant d'orientation dans le liquide, induit, pendant la durée de celle-ci, un courant dans la distribution électronique de la molécule. Le champ magnétique, créé par ce courant induit, interagit alors avec l'aimantation nucléaire d'un noyau voisin dans la molécule. Cette interaction ne dépend que de la position relative des deux moments nucléaires. Ainsi l'observation de la résonance d'un groupe de noyaux (i), de spin li, dans une molécule contenant également des noyaux (j), de spins l_i , montre non pas une raie simple mais un spectre de 21;+1 raies à cause des 21;+ 1 orientations du spin l, dans le champ Ho. L'écart constant entre chaque raie du "multiplet" (i), mesuré en Hertz, traduit le couplage indirect entre les noyaux i et j de la molécule. Ce couplage, nous le verrons, est décrit par une énergie d'interaction de la forme:

$$f$$
 $J_{ij} \overrightarrow{J_i} \cdot \overrightarrow{J_j}$

où T; et T;, sont les vecteurs représentant les spins des noyaux i et j,etJ;, la constante d'interaction indirecte entre ces noyaux. Cette constante, qui peut être soit positive ou négative, est indépendante du champ statique Ho.

II. ASPECTS PARTICULIERS DE LA HAUTE RESOLUTION EN CHAMP TERRESTRE

Les déplacements chimiques, importants dans les champs élevés, se révèlent très faibles et pratiquement inexistants en champ terrestre. Cependant, pour des molécules ou ions possédant des noyaux, en interaction indirecte, dont les rapports gyromagnétiques sont très différents, nous voyons apparaître, dans le calcul des niveaux d'énergie, certains termes qui se comportent comme des déplacements chimiques et qui, par extension, sont appelés "déplacements chimiques internes" (4).

Il est bien évident que les origines de ce déplacement chimique sont tout à fait différentes de celles du déplacement chimique vrai. Ce type de déplacement chimique, négligeable en champ fort devant le déplacement chimique vrai, peut intervenir en champ aussi faible que le champ terrestre. Les constantes d'interaction indirecte J auront, quant à elles, les mêmes valeurs en champ terrestre (0,5 Gauss) et en champ élevé (14 Kilogauss).

Les premiers travaux de haute résolution en champ terrestre ont été effectués, à l'Institut de Physique de la matière condensée à GENEVE, par l'équipe de chercheurs du Professeur G.J. BENE. Ils ont suivis les expériences de G. HOCHSTRASSER (5) lequel, au sein de cette équipe, a utilisé pour la première fois le champ magnétique terrestre comme champ directeur dans une expérience de résonance magnétique. Il a pu ainsi observer les formes naturelles des raies de différents corps liquides (eau, benzène, etc ...), mesurer avec grande précision leur largeur (au μ G prés) pour en déduire les temps de relaxation du proton dans ces différents corps. D'autres chercheurs de la même équipe, et en particulier E. DUVAL (6), ont montré que le champ magnétique terrestre se révélait utile pour la mesure précise de constantes d'interaction J inférieures au Hertz (Ex : couplage P^{31} - H^{1} dans le triéthylphosphate).

Ces différents travaux nous ont d'abord montré que des études de relaxation et de haute résolution étaient réalisables en champ terrestre sur des corps liquides présentant les propriétés suivantes :

- a) le poids en hydrogène, dans la molécule, dépasse largement 1% de la masse molaire.
- b) les temps de relaxation des protons doivent être suffisamment longs (supérieurs à 0,1s) pour donner des raies naturelles étroites .
- c) les constantes d'interaction indirecte entre groupes de noyaux dans la molécule sont faibles, de l'ordre du Hertz ou inférieures.
- d) les déplacements chimiques in ernes sont grands devant les largeurs naturelles des raies.

Les conditions a) b) c) sont liées aux limites du spectromètre ayant pour champ directeur le seul champ terrestre. Nous reviendrons sur cet ensemble de conditions au chapître suivant.

En champ terrestre un choix judicieux de l'échantillon s'impose parmi un éventail de substances dont le nombre est malheureusement restreint.

Pour notre étude du phénomène d'échange chimique, notre choix s'est porté sur l'ion $\mathrm{NH_4}^+$ d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium $(\mathrm{NH_4NO_3})$, ce sel ayant la propriété d'être très hygroscopique (solubilité dans l'eau 120g pour $100\mathrm{cm}^3$). Cet ion, dans la solution, remplit les conditions a) (5g d'hydrogène pour 100 grammmes de $\mathrm{NH_4NO_3}$), b) et d); par contre il n'en est pas de même pour la condition c) car, le spectre de résonance des protons de l'ion est formé d'un triplet résultant du couplage indirect entre les protons et le noyau d'azote et la constante de couplage J est très supérieure au Hertz :

 $J \simeq 53 \text{ Hz}^{(2, 3, 7)}$

CHAPITRE.II.

SPECTROMETRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE UTILISANT LE CHAMP MAGNETIQUE TERRESTRE

:=:=:=:=:=:

Le spectromètre construit au laboratoire par A. BERTHE utilisant un dispositif de BLOCH, permettait, comme celui de G. HOCHSTRASSER construit avec un dispositif de pont, des études de relaxation des protons dans des corps liquides simples (eau, benzène, etc ...); il semblait en outre adapté pour la haute résolution sur des substances très particulières vérifiant les conditions a) b) c) (chapître.!.).

Nous avons modifié partiellement "l'électronique" de ce spectromètre pour rendre possible une étude de haute résolution sur l'ion $\mathrm{NH_4}^+$ d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium.

I. DESCRIPTION DU SPECTROMETRE

Les schémas de principe du dispositif de Bloch ou "tête de mesure" et de l'électronique sont représentés figure.1. et figure.2.

1) La "tête de mesure"

La bobine de réception (R) d'axe Oy a un facteur de qualité de l'ordre de 230 à la fréquence 2kHz. L'échantillon liquide qu'elle contient, a un volume supérieur à 15 litres.

Le champ radiofréquence H_1 est fourni par un système de bobines de Helmholtz (E) de 0,6m de diamètre.

Le champ constant H_o, parallèle à Oz, est le champ magnétique terrestre dont la valeur, mesurée dans une expérience de précession libre (8) sur les protons de l'eau est :

 $H_0 = 473,2 - 0,1 \text{ mG}$

Enfin, des bobines de Helmholtz (B) de 1,2m de diamètre, orientées suivant le champ magnétique terrestre, fournissent un champ lentement variable ΔH_o, dit "de balayage", nécessaire à la mise en évidence de la résonance en raison de 3,5mG/mA.

2)"L'électronique"

Elle comprend, les dispositifs de balayage du champ continu, d'émission et de réception.

a) le balayage du champ continu

Le champ de balayage est produit par un générateur T.B.F. délivrant une tension variable, linéaire, en "dents de scie", aux bornes des bobines (B).

L'enregistrement du triplet des ions NH₄⁺ nécessite l'emploi d'un balayage supérieur à 12,5mG de part et d'autre de la raie des protons de l'eau de la solution. Nous avons testé l'homogénéité de ce champ produit par ces bobines de Helmholtz par deux expériences de précession libre sur les protons de l'eau contenus dans des échantillons de volume très différents :

échantillon 1 : $V_1 = 0,5$ litre (photo.1.) échantillon 2 : $V_2 = 15$ litres

Le dispositif expérimental est représenté figure.3.

Avec un champ de l'ordre de 15mG ajouté au champ terrestre par les bobines (B), le signal de précession libre des protons de l'eau était toujours visible avec l'échantillon de volume V_1 mais disparaissait complétement avec celui de volume V_2 . Ces résultats corroborent parfaitement la loi relative à l'inhomogénéité de champ ΔH produit par un système de bobines de Helmholtz, donnée par la relation (7) :

$$\left|\frac{\Delta H}{H}\right| \leqslant 1,15 \left(\frac{r}{A}\right)^4$$
 (1)

où A est la distance moyenne des bobines ; r la distance entre le point où l'on étudie le champ H et le centre de symétrie du système. Etant donné les deux échantillons d'eau utilisés, les limites des domaines intéressants sont déterminés respectivement par :

$$r_1 = 6cm$$
 $r_2 = 20cm$

L'évaluation de l'ordre de grandeur de l'inhomogénéité ΔH du système de bobines de Helmholtz, pour une amplitude de balayage H de 15mG, et la comparaison avec la largeur de raie naturelle de l'eau utilisée ΔHo=50 G, sont données dans le tableau.l.

V ₁ : 0,51	r ₁ : 6cm	ΔH ₁ /H : 1,15.10 ⁻⁴	ΔΗ ₁ : 1,8μG	ΔH ₁ <<ΔH ₀
V ₂ : 151	r ₂ : 20cm	ΔH ₂ /H : 1,38.10 ⁻²	ΔH ₂ : 210μG	ΔH ₂ >>ΔH _o

tableau.l.

Le choix d'un échantillon de faible volume semble tout à fait judicieux pour tourner cette difficulté. Il faut cependant noter que les signaux de R.M.N. deviennent de plus en plus petits au fur et à mesure que l'intensité du champ directeur Ho diminue et, lorsque ce dernier atteint des valeurs de l'ordre du gauss les signaux sont de plus en plus difficiles à extraire du bruit de fond. Cette seconde difficulté vient du fait que l'amplitude des signaux est proportionnelle au carré du champ directeur. En effet, d'une part l'aimantation nucléaire macroscopique est proportionnelle au champ directeur, d'autre part, la tension induite en régime permanent dans la bobine de réception par la précession du vecteur aimantation, est proportionnelle à la fréquence de précession qui est, elle aussi, proportionnelle au champ directeur. Ainsi, lorsque le champ directeur passe de 14 kilogauss pour les spectromètres commerciaux courants à la valeur approximative de 0,5 gauss du champ terrestre, il faut s'attendre à observer un signal 10^9 fois plus faible. C'est là un handicap très sérieux que l'on cherche à tourner par la construction d'une bobine de réception de grandes dimensions à coefficient de qualité élevé nécessitant l'emploi d'échantillons de grand volume pour ne pas perdro en coefficient de remplissage [6]. Nous voyons donc apparaître l'incompatibilité qui existe entre le choix d'échantillon de grand volume et l'emploi d'un champ de balayage important que réclame généralement l'enregistrement des spectres de résonance magnétique nucléaire. Avec des corps liquides, dont les constantes d'interaction indirectes dépassent quelques hertz (condition c) chapître.!.), il est très difficile, voi**re même** impossible, de mener des études haute résolution en champ aussi faible que le champ terrestre, selon la méthode couramment utilisée par les spectromètres commerciaux à champ élevé c'est-à-dire avec un balayage en champ à une fréquence fixe.

Afin de conserver un balayage en champ de faible amplitude, nous avons obtenu l'enregistrement des raies du triplet de $\mathrm{NH}_4^{}$ en ajustant successivement la fréquence du champ radiofréquence d'excitation au voisinage de chacune des fréquences des différentes raies.

b) L'émission

Ce processus expérimental, dont l'application n'est possible que lorsque l'on connaît précisément la constante J du multiplet, nous a conduit à remplacer l'oscillateur à quartz fonctionnant seulement au voisinage de la fréquence de LARMOR des protons de l'eau dans le champ terrestre (2014-2016Hz), par un générateur du commerce à fréquence variable.

Les bobines de Helmholtz d'excitation sont alimentées par un générateur B.F. à résistance capacité dont nous avons testé la stabilité en fréquence au voisinage de 2 kilohertz. Une dérive en fréquence inférieure à 10^{-4} était décelable après 12 heures suivant la mise en route. Un dispositif de correction automatique de gain (C.A.G.) assure une stabilité en amplitude des signaux meilleure que 10^{-4} .

Une tension crête de 10mV aux bornes de ces bobines crée un champ radiofréquence de $200\mu G$ crête (composante active H_1 = $100\mu G$). L'homogénéité du champ radiofréquence est assurée à 20% prés sur tout l'échantillon.

c) La réception

La tension aux bornes de la bobine de réception amplifiée environ 1000 fois par deux étages amplificateurs à large bande de fréquence (50 kHz), est envoyée à un amplificateur synchrone fonctionnant sur la fréquence de LARMOR de la raie étudiée. Cet amplificateur synchrone est constitué par un amplificateur sélectif à "double T" (Q = 20) suivi d'un détecteur synchrone dont le rendoment est voisin de 1. L'utilisation d'un tel amplificateur synchrone dans la chaîne de réception a permis d'améliorer sensiblement la qualité des enregistrements.

II. PERFORMANCES

Nous avons testé la sensibilité de notre spectromètre en étudiant la résonance des protons du chloroforme (CHCl₃), débarrassé d'éthanol dissout par un barbotage prolongé sur du chlorure de calcium, suivi d'une distillation.

Par la méthode de précession libre nous avons mesuré le**s temps** de relaxation du chloroforme ainsi traité (photo.2.).

 $T_1 = 15 \text{sec.}$ $T_2 = 5 \text{sec.}$

Le poids en hydrogène dans la molécule (CHC 1_3) est inférieur à 1% de la masse molaire (condition a) chapître.1.).

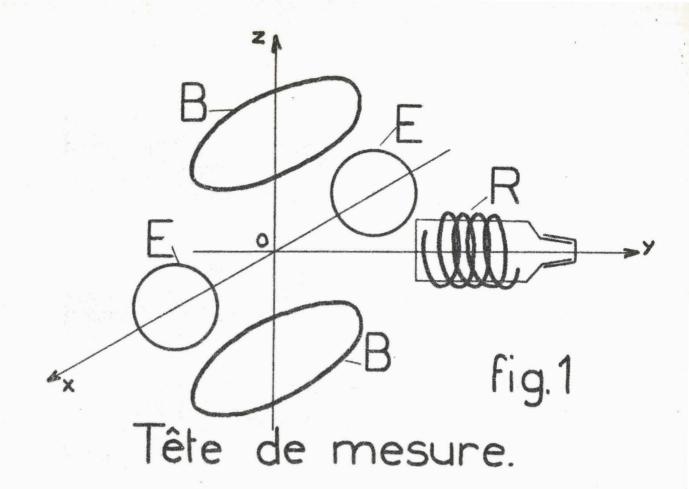
Avec une constante de temps τ = 10s le signal de résonance des protons du chloroforme d'amplitude voisine du μ Volt est relevé avec un rapport signal sur bruit de 2,5 (fig.4.).

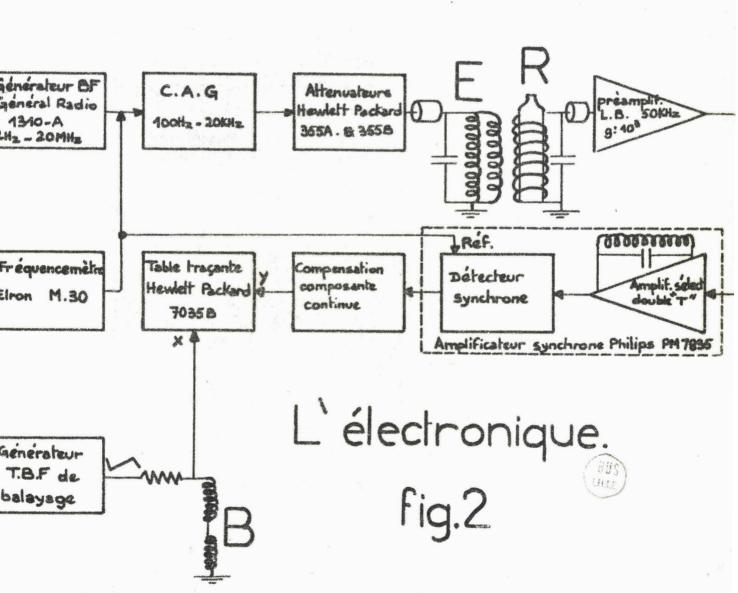
Dans des conditions expérimentales presque identiques, mais avec une constante de temps τ = 3s, on relève pour les protons de l'eau (10% en poids d'hydrogène dans la molécule) des signaux d'amplitude $20\mu Volt$ avec un rapport signal sur bruit de 25 (fig.5.).

La limite de notre spectromètre reste fixée par la dérive thermique de la bobine de réception. La capacité d'accord, réalisée à l'aide de condensateurs à faible coefficient de température, est sans influence. La tête de mesure, éloignée de toute pièce métallique, est placée dans un châlet en bois à l'extérieur du laboratoire où se trouve l'"électronique". La bobine de réception subit ainsi des variations de température importante, du lever au coucher du soleil, qui provoquent des variations de son inductance et de sa résistance parallèle, donc de la tent sion induite à ses bornes par les bobines de champ radiofréquence. Cette tension, dite"de fuite", minimisée par réglage mécanique pour éviter la saturation des étages de réception, sert dans la méthode de BLOCH de porteuse du signal pour la détection.

Cette dérive thermique, très sensible lorsque nous utilisons des balayages de longue durée (supérieurs à 200s), et des grandes constantes de temps de détection (10s), nécessaires à l'enregistrement de raies larges (>500 μ G), telles celles du triplet des protons de l'ion NH $_4^+$, rend l'étude de celles-ci très difficile, malgré un poids en hydrogène voisin de 2% de la masse molaire pour chaque raie du triplet. Les raies larges sont plus facilement décelables si elles modifient la forme naturelle d'une raie fine située à une fréquence de LARMOR voisine.

Notre dispositif de thermostatisation et de régulation de température du châlet abritant la tête de mesure de notre spectromètre ne nous a pas permis d'éliminer complètement cette dérive.





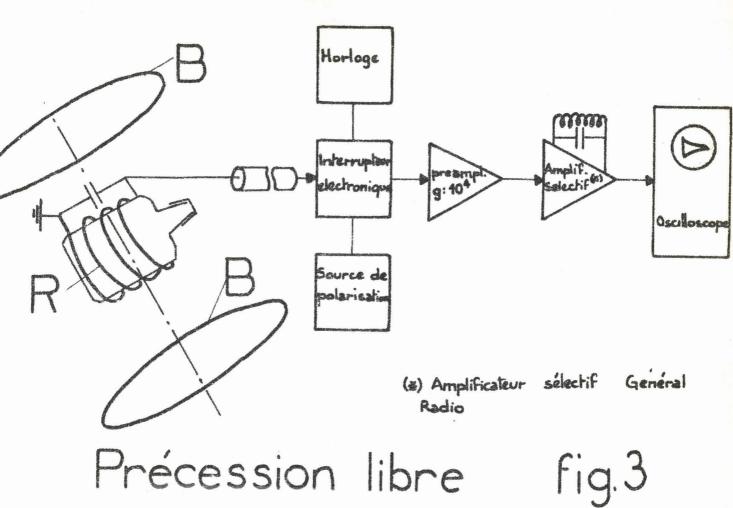
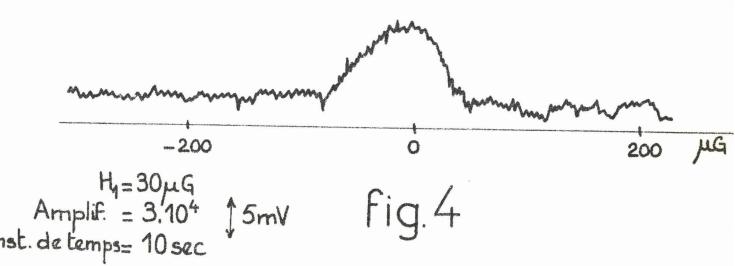




Photo. 1

Chloroforme



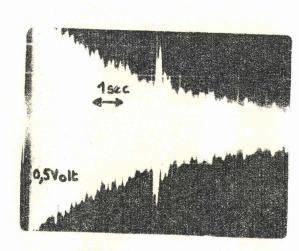
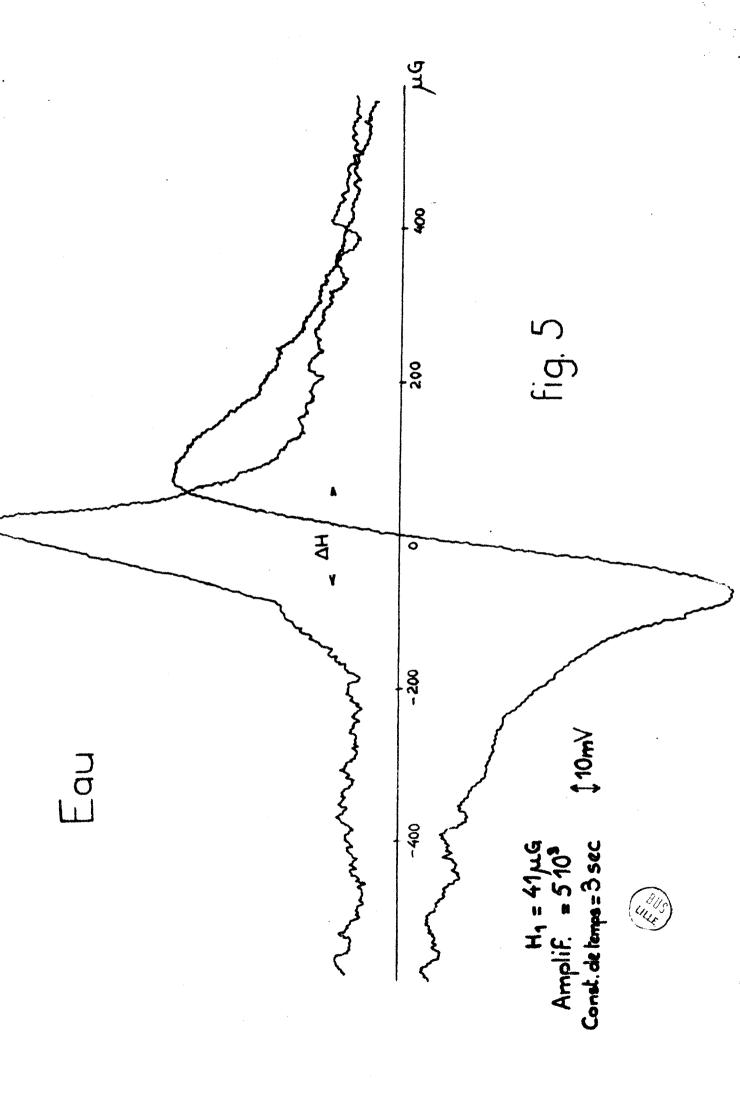


Photo. 2



CHAPITRE. III.

SPECTRE DE L'ION AMMONIUM EN CHAMP TRES FAIBLE ETUDE EXPERIMENTALE DANS LE CHAMP TERRESTRE

:=:=:=:=:=:=:

Nous avons étudié expérimentalement sur une solution de nitrate d'ammonium (NH $_4$ NO $_3$) le spectre de l'ion ammonium NH $_4$ $^+$ dont la structure déterminée aux rayons X est bien connue $^{(9)}$. Cet ion a la forme d'un tétra-èdre régulier dont l'atome d'azote occupe le centre et les atomes d'hydrogène chacun des sommets. Les distances N 14 - H 1 et H 1 - H 1 dans l'ion sont respectivement 1,01Å et 1,65Å. J.M. ROCARD $^{(7)}$ H. OTTAVI $^{(3)}$ ont effectués une étude analogue. Leurs résultats donnent pour J = 53Hz à 1Hz prés. Nous ferons d'abord l'étude théorique du spectre de cet ion, pour cela nous rappelerons une des méthodes générales d'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire ; ensuite nous exposerons les résultats expérimentaux et les comparerons à la théorie.

A) SPECTRE DE L'ION NH , EN CHAMP TRES FAIBLE

L'approche théorique d'un tel spectre a déjà été donnée par R.J.S. BROWN et D.D. THOMPSON lesquels ont entrepris l'étude de l'ion $\mathrm{NH_4}^+$ par la méthode de précession libre. Pour la clarté de notre exposé il nous paraît nécessaire de reprendre ce calcul qui n'est autre que la théorie des perturbations appliquée à l'analyse des spectres de résonance magnétique, utilisée pour la première fois, par W.A. ANDERSON sur la molécule d'alcool éthylique. La mise en oeuvre de cette méthode nécessite en premier lieu d'écrire l'hamiltonien de l'ion $\mathrm{NH_4}^+$ dans le champ magnétique constant $\mathrm{H_6}$.

I) EXPRESSION DE L'HAMILTONIEN

Nous le mettrons sous la forme :

où $\mathcal{H}^{(o)}$ est l'hamiltonien du système sans interaction, et $\mathcal{H}^{(1)}$ l'hamiltonien d'interaction dû à l'existence d'un couplage indirect entre le noyau d'azote et chacun des protons de l'ion.

a) hamiltonien du système sans interaction

Un noyau qui possède un spin \vec{l} , a un moment angulaire $\vec{\pi}\vec{l}$ et un moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{h}\vec{l}$; γ étant le rapport gyromagnétique du noyau considéré et \vec{h} la constante de Planck divisée par 2π .

Pour un proton de l'ion $\mathrm{NH_4}^+$ placé dans le champ constant $\vec{H}_{\mathbf{o}}$, l'énergie est :

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\gamma ph \vec{l} \cdot \vec{H}_0 \tag{2}$$

ce qui correspond à une fréquence :

$$v = \frac{W}{h} = \frac{-\gamma_p \vec{l} \cdot \vec{H}_o}{2\pi} = \frac{\gamma_p}{2\pi} \vec{l}_z H_o$$
 (3)

si Ho est choisi suivant la direction négative de oz.

Opérant de même pour le noyau d'azote de rapport gyromagnétique γ_N et de spin \vec{S} et en tenant compte de l'équivalence des quatre protons de l'ion $(\gamma_N=1,94.10^3~\text{s}^{-1}.\text{G}^{-1})$, on obtient :

$$\mathcal{J}_{N}^{(0)} = \frac{H_{0}}{2\pi} \left[\gamma_{p} \left(\sum_{i=1}^{4} |z^{i}| + \gamma_{N} S_{Z} \right) = \nu_{p} \left(\sum_{i=1}^{4} |z^{i}| + \nu_{N} S_{Z} \right) + \nu_{N} S_{Z} \right]$$
 (4)

Les fréquences ν_p et ν_N , proportionnelles à Ho, sont les fréquences de résonance des protons et du noyau d'azote lorsqu'on les place séparément dans le champ Ho.

On notera F le vecteur de spin total des quatre protons :

$$\vec{F} = \sum_{i=1}^{4} \vec{T}_{i} \tag{5}$$

b) hamiltonien d'interaction indirecte

Il est dû au couplage indirect entre le noyau d'azote et chacun

des protons, et s'écrit : (1)
$$\mathcal{H}_1 = J(\sum_{j=1}^4 \vec{j}). \vec{\xi} = J \vec{f}. \vec{\xi}$$
 (6)

Nous ne faisons pas figurer le couplage entre protons dans cet hamiltonien car il n'apparaîtra pas dans les énergies de transition bien qu'en réalité ce couplage puisse être important (11).

Il sera commode pour la suite d'exprimer le produit scalaire È.S comme suit :

$$\vec{F} \cdot \vec{S} = F_z S_z + \frac{1}{2} (F_+ S_- + F_- S_+)$$
 (7)

avec:

$$F_{\pm} = \sum_{j=1}^{4} I_{\pm}^{j}$$
 (8)

$$I_{+}^{j} = I_{\times}^{j+1} I_{y}^{j}$$
 (9)

$$S_{+} = S_{\times} + IS_{y}$$
 (10)

c) hamiltonien complet

Il s'exprime en unité de fréquence par :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} = v_p F_z + v_N S_z + J [F_z S_z + \frac{1}{2} (F_+ S_- + F_- S_+)]$$
 (11)

avec:

$$\mathcal{H}^{(o)} = v_p F_z + v_N S_z$$
 (12)

$$\mathcal{J}_{L}^{(1)} = J \left[F_{z} S_{z} + \frac{1}{2} (F_{+} S_{-} + F_{-} S_{+}) \right]$$
 (13)

II) CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE

Nous effectuerons ce calcul par la méthode de perturbation en considérant l'énergie d'interaction entre les deux groupes de noyaux comme étant une énergie perturbante. L'ordre de perturbation nécessaire est déterminé par le rapport $\frac{J}{v_n - v_N} = 0.03 < 1$ de sorte que, pour l'ion

ammonium en champ aussi faible que le champ terrestre, un calcul de perturbation au second ordre sera exigé.

Conformément au principe d'application de cette méthode, nous devons choisir une représentation dans laquelle la matrice de l'opérateur (o) est diagonale.

a) Choix de la représentation

Nous choisirons pour vecteurs de base les vecteurs l m,n, g_{F} ,j > 0Dans ce formalisme :

. Les nombres m et n représentent les projections suivant l'axe oz des spins totaux des deux sortes de noyaux présents dans l'ion :

$$m = F_z = F$$
, $F-1$, ... $-F+1$, $-F$
 $n = S_z = S$, $S-1$, ... $-S+1$, $-S$

le nombre F peut prendre les valeurs positives 2, 1, 0 (4 protons de spin $\frac{1}{2}$ dans NH_4^+ et le nombre S la valeur unité (azote de spin 1).

. Le nombre g_F est ce que l'on appelle le poids statistique (12) ou la multiplicité de spin ; il indique le nombre de vecteurs propres de F^2 pour une valeur donnée de F et F_z = m. Dans le cas d'une collection de n noyaux identiques de spin $\frac{1}{2}$, g_F est donné par l'expression générale :

$$g_F = \frac{n!(n-2k+1)}{(n-k+1)!k!}$$
 avec $F = \frac{n}{2}$ et
$$k = \begin{cases} 0,1 & \dots & \frac{n}{2} \text{ si n est pair} \\ 0,1 & \dots & \frac{n-1}{2} \text{ si n est impair} \end{cases}$$

Pour le groupe de protons de l'ion NH_4^+ (n = 4) :

$$F = 2$$
 $g_2 = 1$
 $F = 1$ $g_1 = 3$
 $F = 0$ $g_2 = 2$

. L'indice j sert à classer ces vecteurs dans un certain ordre (tableau.l.)

Cette base de vecteurs propres $|m,n,g_Fj| > \infty$ communs à F^2 , F_z et S^2 , S_z ainsi construite ne détermine pas complètement le système, ne tenant pas compte de la multiplicité de certains états. A cause de la symétrie de l'Hamiltonien total \mathcal{H}_z par rapport à chacun des protons, on peut faire le calcul des fréquences et des probabilités de transition du système dans cette représentation, à condition d'affecter ensuite l'intensité de chaque

transition à l'intérieur de chacune des multiplicités, du poids statistique $g_{\mathtt{F}}$ correspondant.

L'hamiltonien $\Re^{(o)}$ est représenté dans cette base de vecteurs par une matrice diagonale (tableau.2.) dont les coefficients sont les valeurs propres $E_j^{(o)}$ de l'opérateur $\Re^{(o)}$ associées aux vecteurs propres $|m,n,g_F,j>$

b) Méthode de perturbation

Sans décrire plus avant cette méthode (voir référence (13)), disons simplement qu'elle permet de calculer approximativement les valeurs propres E_j et les vecteurs propres associés $[m,n,g_F,j]$ de \mathcal{K} lorsque l'on connaît les valeurs propres E_j de l'opérateur $\mathcal{K}^{(0)}$ ainsi que les vecteurs propres $[m,n,g_F,j]$.

En nous limitant à une approximation du second ordre pour les niveaux d'énergie E_j et à une approximation du premier ordre pour les états propres $|m,n,g_Fj>$, on obtient :

$$E_{j} = E_{j}^{(o)} + H_{ij}^{(1)} + \sum_{i \neq j} \frac{H_{ji}^{(1)} \cdot H_{ij}^{(1)}}{E_{j}^{(o)} - E_{i}^{(o)}}$$
 (5)

$$|m,n,g_{F},j\rangle = |m,n,g_{F},j\rangle$$
 $\Rightarrow \frac{H_{ij}}{[o]} \frac{H_{ij}}{[o]} |m,n,g_{F},i\rangle$ (6)

Les coefficients $H_{ij}^{(1)}$ étant les éléments de la l^{ème} ligne, j^{ème} colonne de la matrice de l'opérateur $\mathcal{H}^{(1)}$ dans la représentation choisie (tableau.3.).

c) Application à l'ion ammonium

Les valeurs propres E_j et les vecteurs propres associés $|m,n,g_F,j>$ de l'opérateur $\mathcal L$ sont classés dans le tableau.4. A partir de ce tableau, nous avons déduit le diagramme d'énergie des protons de l'ion ammonium (figure.1.).

III. CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION

Pour les transitions dans le groupe des quatre protons, ce sont les seuls qui nous intéresserons, nous avons les régles de transitions :

$$\begin{cases} \Delta m = -1 \\ \Delta F = \Delta n = 0 \end{cases}$$
 (17)

L'intensité relative d'une transition entre les états $|m,n,g_F\rangle \rightarrow |m-1,n,g_F\rangle$ dans une multiplicité donnée g_F est proportionnelle au facteur :

$$g_{F}||^{2}$$
 (18)

dans lequel on ne retient que les termes du premier ordre dans l'élément de matrice après élévation au carré.

La connaissance des éléments de matrice de l'opérateur F⁻¹ dans la base |m,n,g_F,j>^(o)(AnnexelDrend les calculs des intensités relatives des transitions élémentaires.Les résultats sont rassemblés au tableau.5.

IV. DESCRIPTION DU SPECTRE DE L'ION NH4 EN CHAMP TRES FAIBLE

Sur ce spectre représenté figure.2. nous avons tracé à l'échelle les rales A, B, C des protons de l'ion $NH_4^{}$ et la rale D des protons de l'eau dans la solution.

Il montre l'existence en champ terrestre d'un déplacment chimique interne entre les protons des lons $\mathrm{NH_4}^+$ et les protons de l'eau dans la solution. Ce déplacement chimique est de l'ordre de d :

$$d = \frac{J^2}{v_p - v_N}$$

En champ terrestre : H_o = 0,5 gauss ; v_p = 2016Hz ; v_N = 147Hz ; Sa valeur est :

$$d = 1.5 Hz$$

Nous voyons également sur ce spectre que les deux groupes de raies satellites situés en fréquence à environ $v_p \stackrel{t}{=} J$, auront très certainement une largeur de raie globale supérieure à la raie centrale du triplet, et une intensité composée inférieure.

F	2	j	1	j	0	j
m,n,g _F ,j> ⁽⁰⁾	2, 1,1>(0) 2,0,1>(0) 2,-1,1>(0) 1,1,1>(0) 1,0,1>(0) 1,-1,1>(0) 0,0,1>(0) 0,0,1>(0) 0,-1,1>(0) -1,1,1>(0) -1,0,1>(0) -1,-1,1>(0) -2,1,1>(0) -2,0,1>(0) -2,0,1>(0)	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14	1, 1,3>(0) 1, 0,3>(0) 1,-1,3>(0) 0, 1,3>(0) 0, 0,3>(0) 0,-1,3>(0) -1, 1,3>(0) -1, 0,3>(0) -1,-1,3>(0)	16 17 18 19 20 21 22 23 24	0, 1,2> ⁽⁰⁾ 0, 0,2> ⁽⁰⁾ 0,-1,2> ⁽⁰⁾	25 26 27

Tableau.1.

```
0 0
0
       0
           0 0
                 0
                     0
                               0
                                   0
                                       0
                                           0
                                                     0
                                                       0
                                                           0
                                                               0
                                                                      BUS
       Tableau.2. Matrice de 📆 (o)
```

```
0 0 0 0
0 0 0 1/2 0 0
0 0 -2J 0 J\(\bar{2}\) 0 0
01/2 01 0000
0 0 1/2 0 0 0 1/3 0 0
  0 0 0 0 - 1 0 1 1 3 0 0
    0 0 \sqrt{3} 0 0 0 0 0 0
       0 0 \sqrt{3} 0 0 0 \sqrt{3} 0 0
         0 0 0 0 0 0 1/3 0 0
            0 1/3 0 0 - 1 0 0 0 0
               0 0 1/3 0 0 0 1/2 0 0
                 00001000
                   0 0 1/2 0 -21 0 0
                      0 0 0 0 0 0
                        0 0 0 0 2J
                                             F = 1
                                       00010
                                       0 1 0 0 0 0 0
                                         0 1 0 0 0 1 0
                                            0 0 0 0 0 J
```

0 1 0 -1 0

J 0

0 0 0

0 0

Tableau.3. Matrice de *** (1)

j	E	m,n,g _F >	F
1	2vp+vN+2J	2, 1,1 ⁽⁰⁾	
2	$2v_p + 2J^2/v_p - v_N$	$ 2, 0, 1\rangle^{(0)} \sqrt{2}/v_p - v_N 1, 1, 1\rangle^{(0)}$	
3	$2v_p - v_N - 2J + 2J^2 / v_p - v_N$	$ 2,-1,1\rangle^{(0)} 1/\overline{2}/v_p-v_N 1,0,1\rangle^{(0)}$	
4	$v_{p} + v_{N} + J - 2J^{2} / v_{p} - v_{N}$	$ 1, 1, 1\rangle^{(0)} J\sqrt{2}/v_p - v_N 2, 0, 1\rangle^{(0)}$	
5	$v_p + J^2 / v_p - v_p$	$ 1, 0, 1\rangle^{(0)} J\sqrt{2}/v_p - v_N 2, -1, 1\rangle^{(0)} + J\sqrt{3}/v_p - v_N 0, 1, 1\rangle^{(0)}$	
6	$v_p - v_N - J + 3J^2 / v_p - v_N$	$ 1,-1,1\rangle^{(0)} 1/\sqrt{3}/v_p - v_N 0,0,1\rangle^{(0)}$	
7	v_N -3J $^2/v_p$ - v_N	$ 0, 1, 1\rangle^{(0)} J \sqrt{3} / v_p - v_N 1, 0, 1\rangle^{(0)}$	2
8	0	$ 0, 0, 1\rangle^{(0)} J\sqrt{3}/v_p - v_N 1, -1, 1\rangle^{(0)} + J\sqrt{3}/v_p - v_N -1, 1, 1\rangle^{(0)}$ $ 0, -1, 1\rangle^{(0)} J\sqrt{3}/v_p - v_N -1, 0, 1\rangle^{(0)}$	2
9	$-v_N + 3J^2/v_p - v_N$	$ 0,-1,1\rangle^{0}+J\sqrt{3}/v_{p}-v_{N} -1,0,1\rangle^{0}$	
10	$-v_p + v_N - J - 3J^2 / v_p - v_N$	-1, 1, 1 > 0 $ -1 > 0 $ $ -1 > 0 $ $ -1 > 0 $ $ -1 > 0$	
11	$-v_p-J^2v_p-N$	$ -1, 0, 1^{(0)} - \sqrt{3}/v_p - v_N 0, -1, 1^{(0)} + \sqrt{2}/v_p - v_N -2, 1, 1^{(0)}$	
12	$-v_p-v_N+J+2J^2/v_p-v_N$	$ -1,-1,1\rangle^{(0)} + J\sqrt{2}/v_p - v_N -2, 0,1\rangle^{(0)}$	
13	$-2v_p+v_N-2J-2J^2/v_p-v_N$	$ -2, 1, 1 \stackrel{(0)}{>} J\sqrt{2}/v_p - v_N -1, 0, 1 \stackrel{(0)}{>}$	
14	$-2v_p-2J^2/v_p-v_N$	$ -2, 0, 1\rangle^{(0)} J\sqrt{2}/v_p - v_N -1, -1, 1\rangle^{(0)}$	
15	-2v _p -v _N +2J	-2,-1,1 ⁽⁰⁾	
16	ν _p +ν _N +J	1, 1,3> ^(o)	
17	$v_p + J^2 / v_p - v_N$	$ 1, 0,3\rangle^{(0)} + J/v_p - v_N \qquad 0, 1,3\rangle^{(0)}$	
18	ν _p +ν _N -J+J ₂ /ν _p -ν _N	$ 1,-1,3\rangle^{(0)}$ $ 0,0,3\rangle^{(0)}$	
19	$v_N - J^2 / v_p - v_N$	$ 0, 1,3\rangle^{(0)} J/v_p - v_N \qquad 1, 0,3\rangle^{(0)}$	
20	0	$ 0, 0,3\rangle^{(0)} 1,-1,3\rangle^{(0)} + 1,-1,3\rangle^{(0)}$	1
21	$-v_N+J^2/v_p-v_N$	[0,-1,3] (0) $(-1,0,3]$	
22	$-v_p+v_N-J-J^2/v_p-v_N$	[-1, 1,3] $[-1]$ $[-$	
23	$-v_p-J^2/v_p-v_N$	$ -1, 0,3\rangle - J/v_p - v_N \qquad 0,-1,3\rangle $	
24	-v _p -v _N +J	-1,-1,3 ^(o)	
25	v_N	0, 1,2 ⁽⁰⁾	
26	0	(0, 0,2 ⁽⁰⁾	0
27	-v _N	(BHS)	

Tableau.4. Valeurs et vecteurs propres de X

F	TRANSITIONS	INTENSITE	FREQUENCE
2	$ \begin{vmatrix} 2, 1, 1 \rangle & \longrightarrow & 1, 1, 1 \rangle \\ 2, 0, 1 \rangle & \longrightarrow & 1, 0, 1 \rangle \\ 2, -1, 1 \rangle & \longrightarrow & 1, -1, 1 \rangle \\ 1, 1, 1 \rangle & \longrightarrow & 0, 1, 1 \rangle \\ 1, 0, 1 \rangle & \longrightarrow & 0, 0, 1 \rangle \\ 1, -1, 1 \rangle & \longrightarrow & 0, -1, 1 \rangle \\ 0, 1, 1 \rangle & \longrightarrow & -1, 1, 1 \rangle \\ 0, 0, 1 \rangle & \longrightarrow & -1, 0, 1 \rangle \\ 0, 0, 1 \rangle & \longrightarrow & -1, -1, 1 \rangle \\ -1, 1, 1 \rangle & \longrightarrow & -2, 1, 1 \rangle \\ -1, 0, 1 \rangle & \longrightarrow & -2, -1, 1 \rangle \\ -1, -1, 1 \rangle & \longrightarrow & -2, -1, 1 \rangle $	2 2 3 3 3 3 3 3 2 2 2	ν _p +J+2d ν _p +d ν _p -J-d ν _p +J+d ν _p +d ν _p -J ν _p +d ν _p +d ν _p +d ν _p +J-d ν _p +d ν _p +d ν _p +J-d ν _p +d
1	$ \begin{vmatrix} 1, 1,3 \rangle & \longrightarrow & 0, 1,3 \rangle \\ 1, 0,3 \rangle & \longrightarrow & 0, 0,3 \rangle \\ 1,-1,3 \rangle & \longrightarrow & 0,-1,3 \rangle \\ 0, 1,3 \rangle & \longrightarrow & -1, 1,3 \rangle \\ 0, 0,3 \rangle & \longrightarrow & -1, 0,3 \rangle \\ 0,-1,3 \rangle & \longrightarrow & -1, 1,3 \rangle $	3 3 3 3 3 3	ν _p +J+d ν _p +d ν _p +J ν _p +d ν _p -J+d (BUS)

Tableau.5.

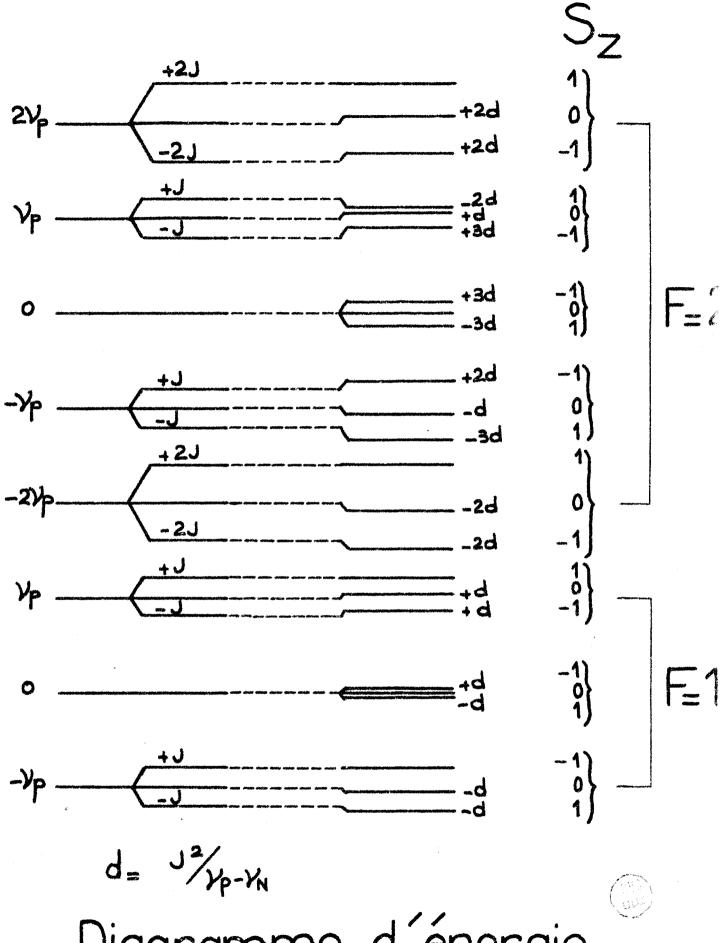
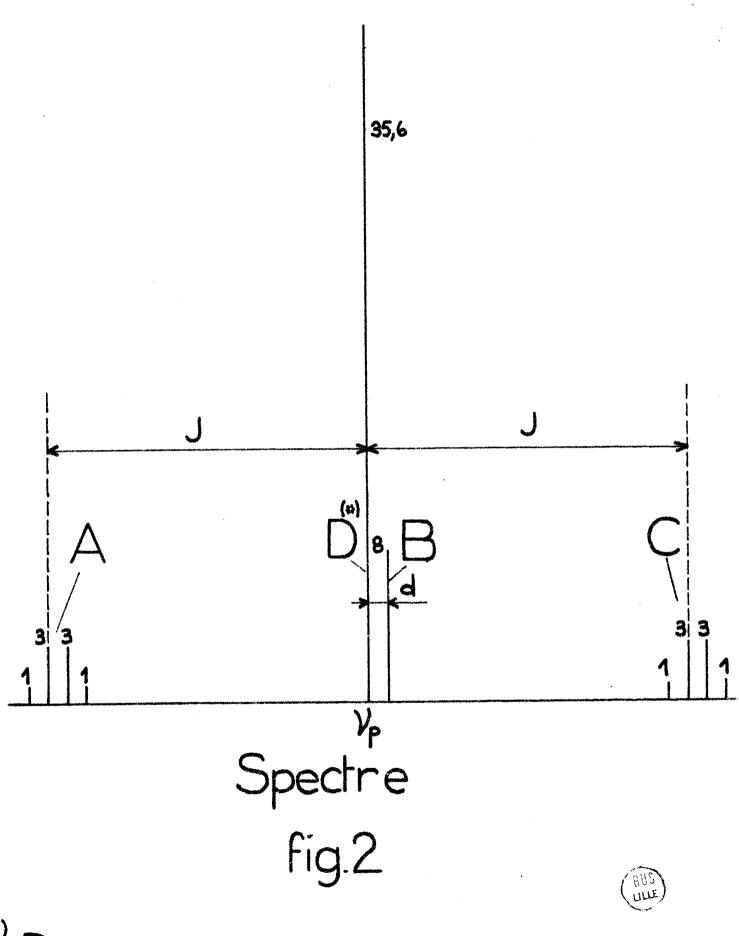


Diagramme d'énergie fig.1



D: raie des protons de l'éau de la solution

B) ETUDE EXPERIMENTALE EN CHAMP TERRESTRE

Nous utilisons une solution d'eau distillée saturée à 60% en poids de nitrate d'ammonium. En partant de ce pourcentage, nous avons calculé que le rapport de la raie des protons de l'eau à la raie centrale du triplet des ions $\mathrm{NH_A}^+$ devait être égal à 4,45.

Le PH de la solution voisin de 5 pour la solution brute est amené au voisinage de 1 par addition d'une petite quantité d'acide nitrique. Cecl a pour but de ralentir les échanges chimiques d'hydrogène d'un ion $\mathrm{NH}_4^{}$ à l'autre ; nous verrons en effet, au chapître.IV, que des échanges chimiques trop rapides réduisent le triplet à une raie centrale unique se superposant à la raie des protons de l'eau de la solution.

I. ETUDE PRELIMINAIRE A 14 KILOGAUSS (60MHz)

Faite sur un spectromètre VARIAN A.60, elle nous a permis de vérifier quantitativement le rapport des intensités des raies (fig.3.). Dans un champ aussi élevé, le rapport $\frac{J}{v_p^{-\nu}N}$ est peu différent de 10^{-5} ; le calcul du spectre au premier ordre par la méthode de perturbation est alors suffisant car les corrections du second ordre des niveaux d'énergie, étant proportionnelles au déplacement chimique interne d, s'avèrent négligeables (d \sim 0). Le spectre des protons de l'ion NH $_4^+$ présente alors trois raies d'intensitéségales. Le déplacement chimique vrai entre les deux groupes de protons dans la solution est important et, est de l'ordre de 145^{+0} ,5Hz. Cette étude nous a permis également de mesurer la constante d'interaction indirecte de notre solution :

$$J = 52.5 - 0.5Hz$$

II. ETUDE DANS LE CHAMP MAGNETIQUE TERRESTRE (0,5G)

La figure.4. représente un enregistrement des deux raies centrales B et D du spectre précédemment montré sur la figure.2. La raie centrale B du triplet est facilement observable car elle déforme la raie voisine D de l'eau de la solution. Nous donnons, à titre d'exemple, l'enregistrement de la figure.4. sur lequel le pic de grande amplitude correspond à l'eau de la solution tandis que la déformation juxtaposée est due aux ions $NH_A^{-\frac{1}{4}}$.

Il nous a été très difficile d'extraire du bruit de fond les satellites latéraux A et C, leurs intensités étant beaucoup plus faibles que celle de la raie centrale B et leurs largeurs beaucoup plus grandes. Nous montrons leur aspect sur l'enregistrement de la figure.5.

a) Position des raies

Les deux raies B et D ne sont pas suffisamment séparées pour permettre une mesure directe et précise du déplacement chimique interne d, à cause du pointé difficile du sommet de la raie B des protons de l'ion NH_A^{\dagger} .

Le processus suivi pour séparer ces raies est le suivant : nous avons pris un enregistrement de la raie de l'eau, obtenu avec un champ radiofréquence H_1 et un balayage ΔH_0 identiques à ceux utilisés dans l'expérience de la figure.5. La largeur ΔH de la raie de l'eau en fonction du champ radiofréquence est représentée figure.6. Ensuite, nous avons tracé une courbe de Lorentz dont l'amplitude et la largeur ont été déduites grossièrement de la déformation B. Puis, procédant par tâtonnements, nous avons ajusté, d'une part, l'amplitude de la raie de l'eau, d'autre part, l'amplitude et la largeur de la courbe de Lorentz des ions $NH_4^{}$ jusqu'à ce que nous obtenions fidèlement le profil enregistré sur la figure.5.

La figure.7. montre les deux formes de raies finalement retenues pour l'eau et les ions $\mathrm{NH_A}^+$, et le profil résultant de leur addition.

Avec cette méthode, le champ radiofréquence étant de 41 μ G, nous avons trouvé pour la raie B, une largeur de 520 μ G et une amplitude 2,5 fois plus faible que celle de la raie D.

Nous avons ainsi mesuré, avec une précision meilleure, le déplacement chimique interne d :

$$d = 1,4 - 0,1Hz$$

Citons à titre de comp**arais**on la valeur de d mesuré par R.J.S.BROWN et D.D. THOMPSON⁽²⁾ par la précession libre en champ terrestre :

$$d = 1,35Hz$$

L'une et l'autre méthode étant basées sur des mesures graphiques, on ne peut en espérer une grande précision. Il est satisfaisant de retrouver au moins les ordres de grandeur.

Il ne nous a pas été possible d'observer avec notre appareillage, la strucutre fine des satellites latéraux A et C, situés en fréquence à environ ν_p $^{\frac{1}{2}}$ J. Nous pensons que cette observation aurait été facilitée par l'emploi d'un accumulateur de spectres.

b) Intensité des raies

Il peut paraître surprenant que l'on observe, expérimentalement, un rapport de 2,5 entre les intensités des deux raies centrales B et D du spectre de la solution au lieu du rapport 4,5 obtenu en champ élevé. Ce rapport, plus faible, s'explique par le fait que, pour un champ H_1 de $41\mu G$ la saturation radiofréquence intervient plus pour les protons de l'eau que pour ceux de l'ion NH_4^{\dagger} . Une étude de l'évolution du spectre de notre solution, faite en fonction de l'intensité du champ radiofréquence H_1 , dans le champ terrestre (fig.8.) et à 14 kilogauss, confirme cette explication.

c) Largeur des raies

Nous avons mesuré la largeur $\Delta H_{\rm B}$ de la raie B des ions ammonium pour quelques valeurs du champ radiofréquence $H_{\rm 1}$ inférieures à $100\mu{\rm G}$ et nos résultats sont représentés sur la figure.9. L'emploi de champs radiofréquences plus intenses nous est interdit car, pour de tels champs une tension de "fuite" importante (1Volt crête à crête) est induite aux bornes de la bobine de réception, par couplage avec les bobines excitatrices, malgré une recherche d'orthogonalité très soignée. Il en résulte une saturation de la chaîne de réception, qui empêche toute observation.

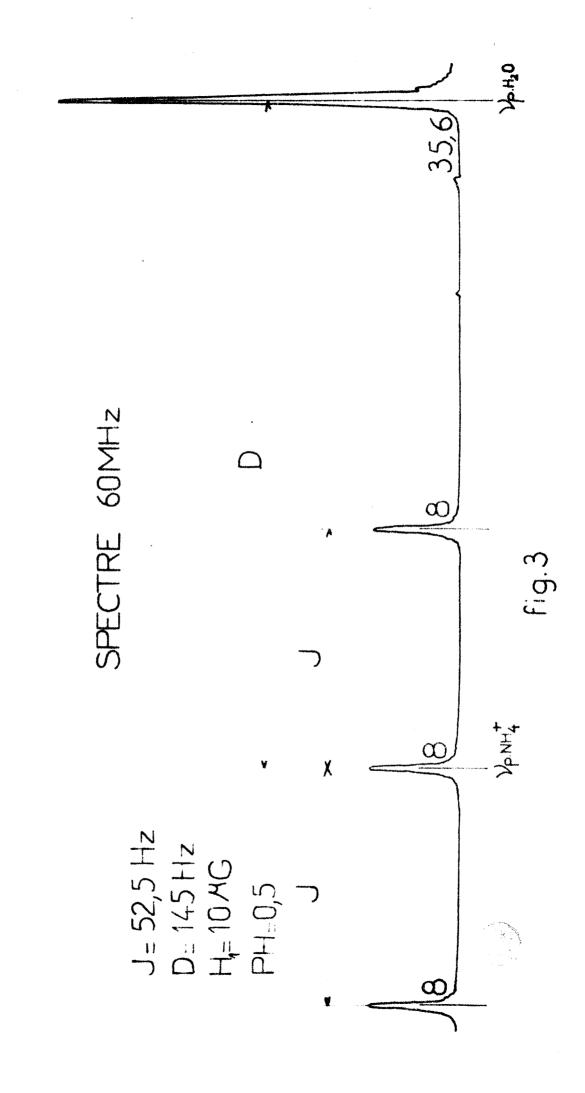
On constate sur la figure.9. que pour les amplitudes de champs H_1 utilisées la largeur ΔH_B de la raie B, dépend peu de l'amplitude du champ H_1 aux erreurs graphiques près.

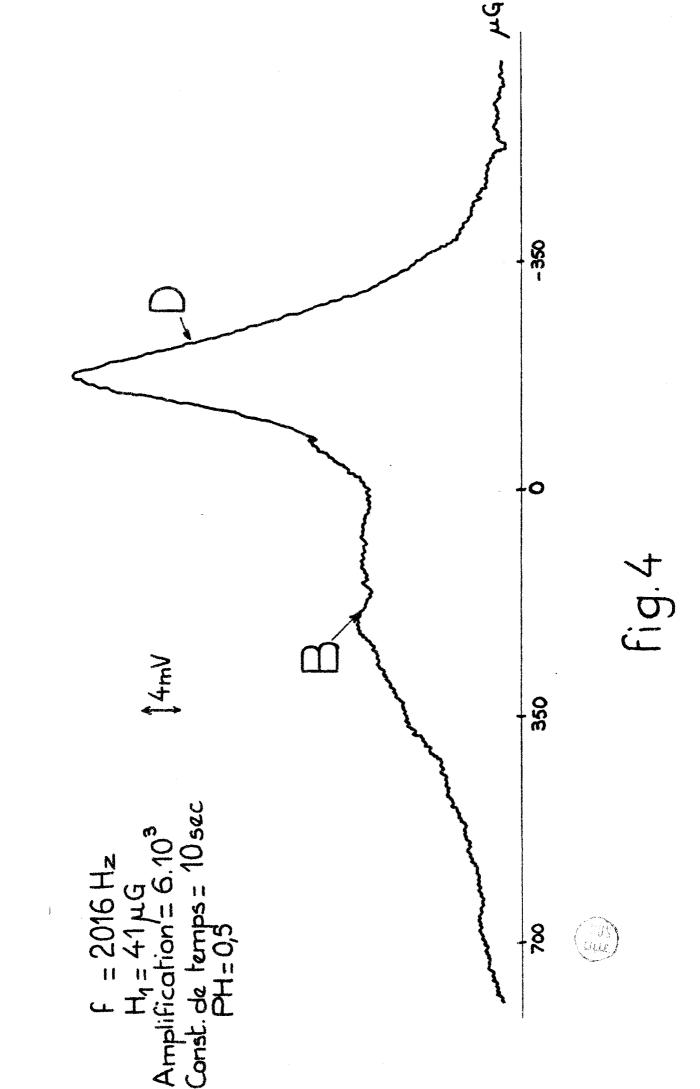
Dans ces conditions la lar_eur ΔH_B est reliée au temps de relaxation transversal T_{2B}^{*} des protons dans le site B par la relation :

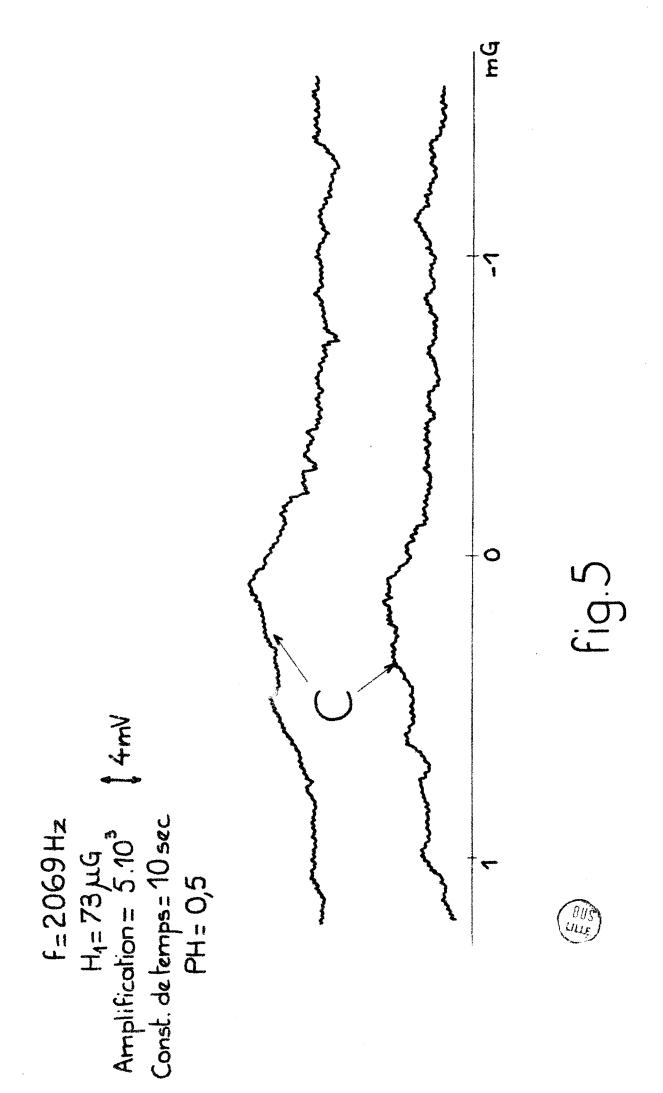
$$\Delta H_{B} = \frac{2}{T_{2B}^{i}}$$

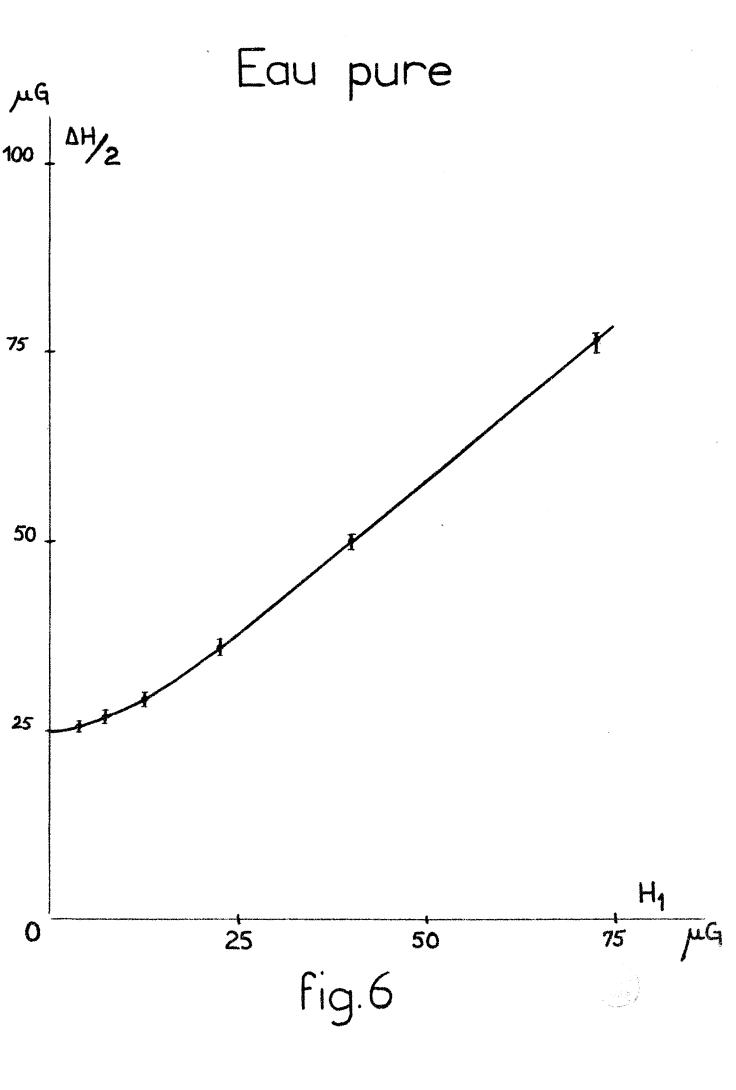
Nous en avons déduit :

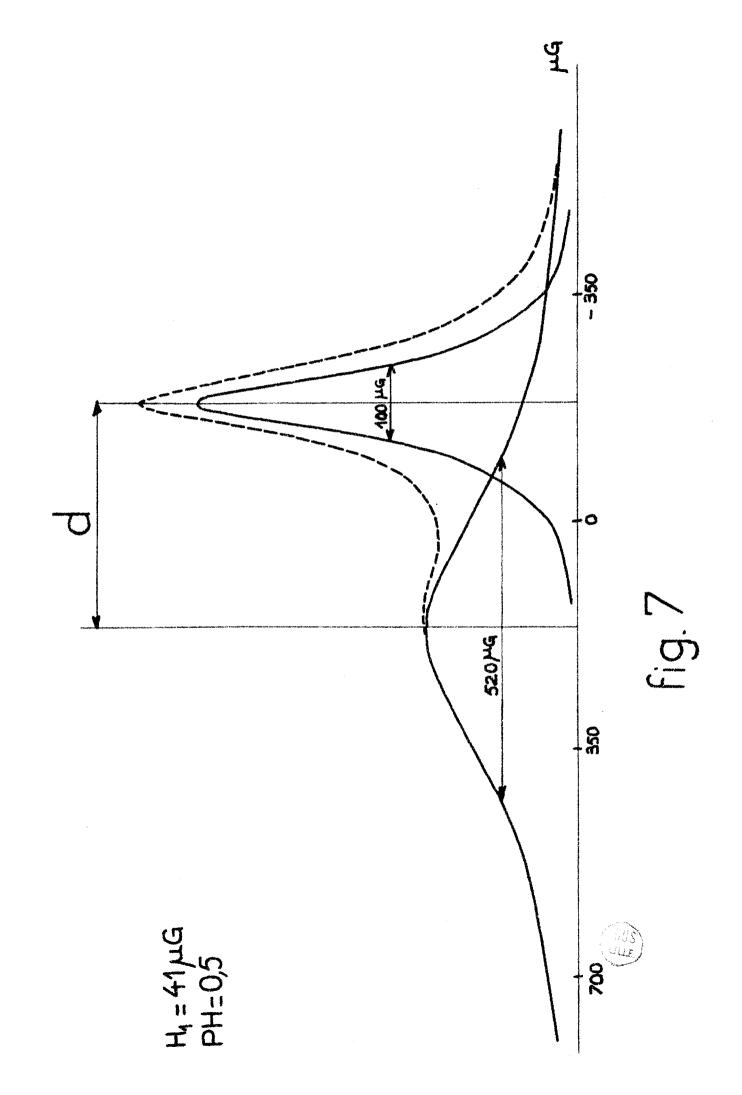
Cette valeur est en bon accord avec les ordres de grandeurs couramment mentionnés par les autres auteurs (2),(14)

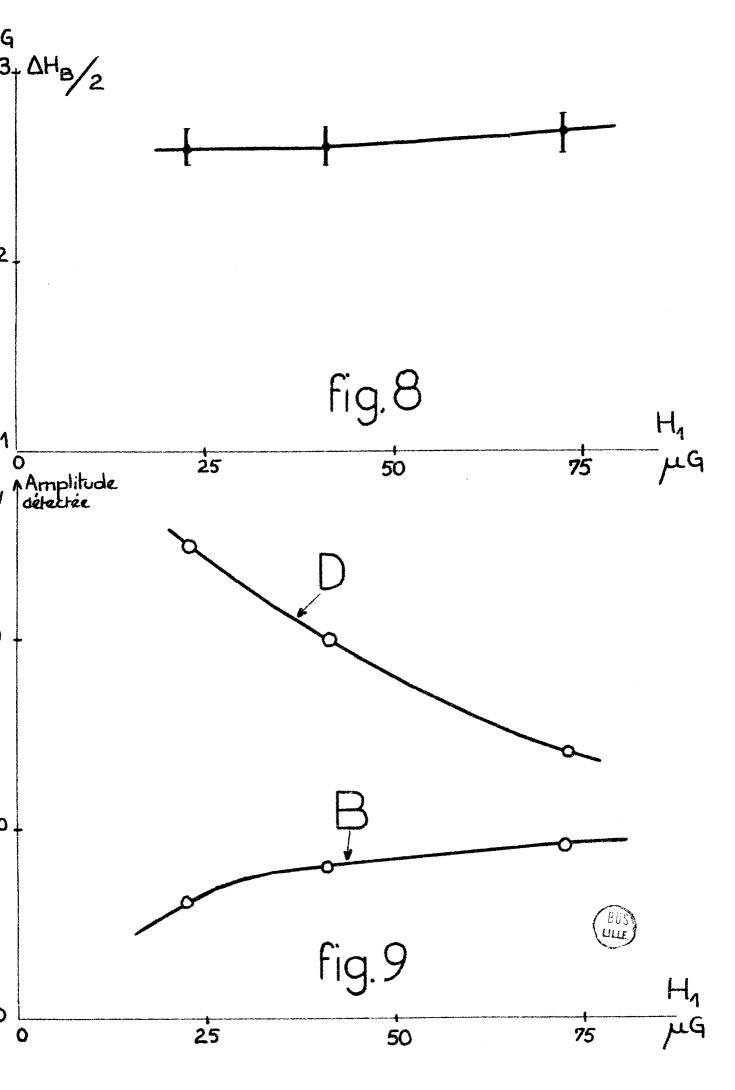












CHAPITRE.IV.

ECHANGES CHIMIQUES DES PROTONS DANS UNE SOLUTION DE NITRATE D'AMMONIUM

:=:=:=:=:=:

On constate que le triplet de l'ion NH_4^+ se réduit à une seule raie, si la solution n'est pas acide. Cette modification du spectre est due essentiellement, selon $\operatorname{OGG}^{(15)}$ aux échanges chimiques des protons entre les ions NH_4^+ . Ces échanges sont rendus possibles en milieu basique par la présence de molécules d'ammoniac NH_3 ; ils s'opèrent suivant la réaction :

$$NH_4^+ + NH_3 \longrightarrow NH_3 + NH_4^+$$
 (1)

La vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration en ammoniac ; elle croît avec le PH de la solution ; elle est donc faible en milieu acide (échanges lents) et élevée, en milieu basique (échanges rapides).

Nous nous proposons, dans ce qui suit, d'utiliser cette hypothèse pour déterminer les formes de spectres que l'on doit théoriquement obtenir, lorsque l'on fait varier la vitesse des échanges.

I. ETUDE THEORIQUE DU TRIPLET DES IONS AMMONIUM EN FONCTION DE LA VITESSE DES ECHANGES

Un proton, dans l'ion ammonium, peut occuper trois sites distincts A, B et C, écartés en fréquence de J \sim 53Hz, qui résultent de l'interaction indirecte H^1 - N^{14} .

Pour étudier les échanges de protons, d'un site à l'autre, nous avons utilisé le formalisme des équations de BLOCH.

Dans une première phase, nous avons introduit dans ces équations des termes traduisant le couplage indirect H^1 – N^{14} pour chacun des trois sites A, B, C. Ces trois sites correspondent, rappelons le, aux trois orientations possibles et équiprobables du spin de l'azote (S_z = 1, 0, -1) dans le champ constant $H_o^{(11)}$.

Nous avons fait ensuite intervenir dans ces équations, les échanges chimiques des protons d'un site à l'autre selon la méthode déjà employée par H.M. Mc CONNEL (16).

1) Equations de BLOCH du triplet en absence d'échanges

Le champ magnétique continu H_o est choisi suivant la direction positive de oz du trièdre du "laboratoire", o x y z. Dans le système d'axes ox'y'z'(ox' étant porté par \overrightarrow{H}_1), tournant autour de H_z ($H_z = H_o = -\frac{\omega_o}{\gamma}$), avec une vitesse angulaire ω égale à la pulsation du champ H_1 , un proton d'un ion NH_4^+ est soumis à l'un des trois champs effectifs : $H_{eff.A}$, $H_{eff.B}$, $H_{eff.C}$. Ces champs effectifs correspondent aux trois orientations possibles du spin de l'azote dans le champ H_o (fig.1.). Ainsi pour le site A (S_z =1), les protons sont soumis au champ effectif $H_{eff.A}$ tel que :

$$H_{eff.A} = (H_o + \frac{\omega}{\gamma} + \frac{2\pi J}{\gamma})\vec{k} + H_1\vec{l} = \frac{(\omega - \omega_o + 2\pi J)k - \omega_1\vec{l}}{\gamma} = \frac{(\Delta\omega + 2\pi J)\vec{k} - \omega_1\vec{l}}{\gamma}$$
(2)
$$avec : H_1 = -\frac{\omega_1}{\gamma}$$

et où i, j, k sont les vecteurs unitaires du système tournant.

Les champs effectifs relatifs aux environnements $B(S_z=0)$ et $C(S_z=-1)$ sont respectivement :

$$H_{eff.B} = \frac{\Delta \omega \vec{k} - \omega_1 \vec{T}}{\gamma}$$
 (3)

$$H_{\text{eff.C}} = \frac{(\Delta \omega - 2\pi J)\vec{k} - \omega_1 \vec{l}}{\gamma}$$
 (4)

Dans le système tournant et pour les trois environnements, l'équation du mouvement de l'aimantation des protons s'écrit :

$$\overrightarrow{M} = \gamma (\overrightarrow{M} \wedge \overrightarrow{H}_{eff.}) - \underbrace{u \uparrow + v \dot{j}}_{2} - \underbrace{\frac{M_{z} - M_{o}}{T_{1}}}_{1} \dot{k}$$
 (5)

où u, v et M_z sont les composantes transversales et longitudinales de $\stackrel{\rightarrow}{M}$ dans ce système.

Cette relation vectorielle, projetée sur les trois axes tournants, donnent les équations de BLOCH modifiées pour les protons dans chacun des environnements magnétiques A, B, C. Elles s'écrivent :

$$A = \begin{pmatrix} o \\ u_A + (\Delta \omega + 2\pi J)v_A = -\frac{u_A}{T_{2A}} \\ o \\ v_A - (\Delta \omega + 2\pi J)u_A = -\frac{v_A}{T_{2A}} - \omega_1 M_{2A} \\ o \\ M_{2A} - \omega_1 v_A = -\frac{M_{2A} - M_{0A}}{T_{1A}} \end{pmatrix}$$
(6)

$$B = \begin{cases} o \\ u_{B} + \Delta \omega v_{B} = -\frac{u_{B}}{T_{2B}} \\ o \\ v_{B} - \Delta \omega u_{B} = -\frac{v_{B}}{T_{2B}} - \omega_{1} M_{zB} \\ o \\ M_{zB} - \omega_{1} v_{B} = -\frac{M_{zB} - M_{o_{B}}}{T_{1B}} \end{cases}$$
(10)

$$C = \begin{pmatrix} o \\ u_{C} + (\Delta \omega - 2\pi J)v_{C} & = -\frac{u_{C}}{T_{2C}} \\ o \\ v_{C} - (\Delta \omega - 2\pi J)u_{C} & = -\frac{c}{T_{2C}} - \omega_{1}M_{zC} \\ o \\ M_{zC} - \omega_{1}v_{C} & = -\frac{M_{zC} - M_{oC}}{T_{1C}} \end{pmatrix}$$
(12)

Les temps T_1 et T_2 dans ces trois groupes de trois équations sont les temps de relaxation longitudinaux et transversaux des protons dans chacun des trois environnements en absence d'échange.

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux paires d'équations (6) et (7); (9) et (10); (12) et (13) qui nous renseigneront sur la forme des raies obtenues en régime permanent. Il sera commode, pour la suite de notre exposé, de définir ces équations comme étant les parties réelles et imaginaires d'une équation complexe. En effet, si nous définissons l'aimantation complexe G telle que:

$$G = u + i v \tag{15}$$

les équations pour la grandeur complexe G s'écriront dans les divers environnements :

$$G_A + \alpha_A G_A = -i\omega_1 M_{zA}$$
 (16)

$$\overset{\circ}{G}_{B} + \alpha_{B}G_{B} = -i\omega_{1} M_{zB}$$
 (17)

$$\overset{\circ}{G}_{C} + \alpha_{C}G_{C} = -i\omega_{1} M_{zC}$$
 (18)

en posant:

$$\alpha_{A} = \frac{1}{T_{2A}} - I(\Delta\omega + 2\pi J) \tag{19}$$

$$\alpha_{\rm B} = \frac{1}{T_{\rm 2B}} - i\Delta\omega \tag{20}$$

$$\alpha_{\rm C} = \frac{1}{T_{\rm 2C}} - I(\Delta\omega - 2\pi J) \tag{21}$$

2) Equations de BLOCH du triplet en présence d'échange

Les équations (16) (17) (18) doivent être modifiées pour tenir compte de la possibilité d'échanges des protons entre les trois environnements A, B, C.

Nous suivrons un raisonnement semblable à celui proposé par H.M. Mac CONNELL 16) qui a étudié les échanges chimiques de noyaux de même espèce entre deux sites différant par leurs déplacements chimiques.

Pour cela nous supposerons qu'un proton appartenant à un ion NH_4^+ reste dans un environnement magnétique donné pendant un temps τ , qui caractérise sa durée de vie, puis saute dans un autre. La précession nucléaire pendant le saut est négligée. Avec cette hypothèse il est clair qu'un échange de protons dans le même environnement n'aura aucun effet ; seuls les échanges de protons entre environnements distincts seront considérés.

Un proton se trouvant dans l'environnement A,il existe une probabilité $1/\tau_A$, par unité de temps, pour qu'il fasse un saut dans les autres environnements B et C. Le temps τ_A peut être défini comme étant la durée moyenne du séjour d'un proton dans l'environnement A, c'est-à-dire sa durée de vie. Des définitions analogues s'appliquent aux temps τ_B et τ_C .

Les équations de BLOCH modifiées pour tenir compte des échanges sont :

$$G_B + \alpha_B G_B = -i\omega_1 M_{ZB} + \frac{G_C}{\tau_C} + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{2G_B}{\tau_B}$$
(23)

$${}^{\circ}_{C} + {}^{\alpha}_{C}{}^{G}_{C} = -i \omega_{1}{}^{M}_{zC} + \frac{{}^{G}_{A}}{\tau_{A}} + \frac{{}^{G}_{B}}{\tau_{B}} - \frac{2{}^{G}_{C}}{\tau_{C}}$$
 (24)

Les équations (22), (23) et (24) diffèrent des équations (16), (17) et (18) par l'addition de termes permettant les échanges chimiques. Les quantités $G_{\rm B}/\tau_{\rm B}$ et $G_{\rm C}/\tau_{\rm C}$ dans l'équation (22) représentent l'augmentation de $G_{\rm A}$ due au transfert de magnétisation des environnements B et C vers l'environnement A ; $2G_{\rm A}/\tau_{\rm A}$ est la diminution correspondante.

La solution des équations (22), (23) et (24) s'obtient en régime permanent en posant :

$$G_A = G_B = G_C = 0$$
 (25)

et en supposant une saturation radiofréquence négligeable :

$$M_{ZA} = M_{ZB} = M_{ZC} = \frac{M_0}{3}$$
 (26)

La résolution de ce système d'équations linéaires a trois inconnues G_A , G_B , G_C (22), (23) et (24) sera simplifiée par les hypothèses suivantes :

nous supposerons que l'on a :

$$T_{2A} = T_{2B} = T_{2C} = T_2$$
 (27)

Cette condition ne semble pas tout à fait vérifiée en champ terrestre. Nous avons vu en effet au chapitre.lll. que les satellites latéraux A et C du triplet $\mathrm{NH_4}^+$ devaient avoir une largeur de raie très supérieure à la raie centrale B.En champ fort (16), cette approximation est, quant à elle, tout à fait légitime.

Par ailleurs, nous admettrons que :

$$\tau_{A} = \tau_{B} = \tau_{C} = \tau \tag{28}$$

Cette approximation signifie que les durées de vie des protons des ions $\mathrm{NH_4}^+$ dans les trois environnements A, B, C sont du même ordre de grandeur.

Moyennant ces hypothèses, le système à résoudre s'écrit sous

la forme :

$$(\alpha_A + \frac{2}{\tau})G_A - \frac{G_B}{\tau} - \frac{G_C}{\tau} = -i\omega_1 \frac{M_o}{3}$$
 (29)

$$-\frac{G_{A}}{\tau} + (\alpha_{B} + \frac{2}{\tau})G_{B} - \frac{G_{C}}{\tau} = -i\omega_{1} \frac{M_{o}}{3}$$
 (30)

$$-\frac{G_{A}}{\tau} - \frac{G_{B}}{\tau} + (\alpha_{C} + \frac{2}{\tau})G_{C} = -i\omega_{1} \frac{M_{o}}{3}$$
 (31)

Le moment complexe G est alors donné par :

$$G = G_A + G_B + G_C \tag{32}$$

et

$$G = -\frac{M_0 \omega_1}{3} \frac{a+ib}{c+id}$$
 (33)

$$a = \frac{6\tau^2 \Delta \omega}{T_2} + 18\tau \Delta \omega \tag{34}$$

$$b = \frac{3\tau^2}{T_0^2} - 3\tau^2 \Delta \omega^2 + \frac{18\tau}{T_2} + 27 + (2\pi J)^2 \tau^2$$
 (35)

$$c = \frac{9}{T_2} + \frac{\tau^2}{T_2^3} + \frac{6\tau}{T_2^2} + \frac{(2\pi J)^2 \frac{2}{\epsilon^2}}{T_2} - \frac{3\tau^2 \Delta \omega^2}{T_2} - 6\tau \Delta \omega^2 + 2\tau (2\pi J)^2$$
 (36)

$$d = -9\Delta\omega + \tau^2 \Delta\omega^3 - \tau^2 (2\pi J)^2 \Delta\omega - 12 \frac{\tau \Delta\omega}{T_2} - \frac{3\tau^2 \Delta\omega}{T_2^2}$$
(37)

3) Remarques

Les résultats de notre théorie sont valables, rappelons le, dans la limite des approximations (26), (27) et (28). Le problème dans sa généralité, où l'on considèrerait en particulier le rôle du champ radiofréquence H_1 , nécessiterait la résolution d'un système de neuf équations linéaires à neuf inconnues u_A , u_B , u_C , v_A , v_B , v_C , M_{zA} , M_{zB} , M_{zC} . L'écriture matricielle de ce système est visible en annexe. Il. Sa résolution complète ne serait possible que numériquement et le tracé des spectres de dispersion $u = u_A + u_B + u_C$ et d'absorption $v = v_A + v_B + v_C$ en fonction du paramètre τ se ferait alors point par point. Ces calculs ne comporteraient aucune difficulté théorique mais seraient très laborieux car les paramètres T_1 et T_2 devraient être fixés par tâtonnements.

Nos résultats précédents constituent en fait une première approximation qui se révèle suffisante en champ élevé où le rôle du champ H₁ est toujours infiniment négligeable.

4) Forme théorique du spectre de dispersion des protons des ions NH_4^+

Avec notre théorie simplifiée, le spectre de dispersion des ions $NH_4^{-\frac{1}{4}}$ est donné par la partie réelle (u = u_A + u_B + u_C) de G :

$$u = -\frac{\omega_1^{M_0}}{3} \frac{ac + bd}{c^2 + d^2}$$
 (38)

Nous avons déterminé sur calculatrice l'évolution de ce spectre de dispersion en fonction du balayage du champ :

$$\Delta H_{o} = \frac{\Delta \omega}{\gamma} \tag{39}$$

Pour cela, nous avons évalué l'ordre de grandeur du temps T_2 défini précédemment comme étant le temps de relaxation transversal des protons dans chacun des sites en absence d'échange. En pareil cas, il semble raisonnable de ne considérer pour les protons des ions ammonium que la relaxation due aux couplages dipolaires (18) "protons - protons" et "protons - azote".

L'ordre de grandeur de T_2 est alors donné par l'expression :

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_p^2 \pi^2 \tau_c \left[\frac{K I(I+1)\gamma_p^2}{b^6} + \frac{\gamma_N^2 S(S+1)}{b^6} \right]$$
 (40)

où γ_p et γ_N sont les rapports gyromagnétiques des protons et du noyau d'azote ; l'est le spin des protons et S est celui du noyau d'azote ; τ_c est le temps de corrélation des mouvements browniens ; b et b' sont les distances H - H et H - N dans l'ion NH₄ ; K est un coefficient qui tient compte du fait que dans l'ion NH₄ les quatre protons occupent les sommets d'un tétraèdre régulier (19) (18) (3)

Avec les valeurs numériques suivantes :

$$\gamma_{p} = 2,67 \times 10^{4} \text{G}^{-1}.\text{sec}^{-1}$$
 ; $I = \frac{1}{2}$; $S = 1$; $K = 9$
 $\gamma_{N} = 1,94 \times 10^{3} \text{G}^{-1}.\text{sec}^{-1}$; $b = 1,65 \times 10^{-8} \text{m}$; $h = 6,62 \times 10^{-27} \text{erg.sec}^{-1}$
 $\tau_{C} = 10^{-12} \text{sec}$; $b' = 1,01 \times 10^{-8} \text{m}$; $t' = 1,05 \times 10^{-27} \text{erg.sec}^{-1}$

nous obtenons pour T_2 la valeur :

$$T_2 \sim 5 \text{sec.}$$
 (41)

En attribuant à T_2 , dans l'expression (33) la valeur ainsi calculée, nous montrons sur les figures 2 a) b) c), l'allure du triplet pour différentes valeurs de la durée de vie τ ; ces valeurs correspondent aux ordres de grandeurs généralement cités dans la littérature. (3)

On constate sur la figure 2 a) que pour des valeurs de τ très supérieures à 5.10^{-2} sec., le triplet des ions $NH_4^{}$ est parfaitement résolu. Dans ce cas la réaction d'échange de protons entre les ions $NH_4^{}$ s'opère très lentement (cas des échanges lents).

Pour des valeurs de τ inférieures à 5.10^{-2} sec. les trois raies du triplet se confondent progressivement en une seule raie centrale dont l'amplitude croît et la largeur décroît au fur et à mesure que τ diminue. Cette situation subsiste jusqu'à ce que τ atteigne des valeurs de l'ordre de 5.10^{-4} sec. Pour ces valeurs de τ du même ordre de grandeur que la quantité $\frac{1}{2\pi J} \sim 3.10^{-3}$ sec., le mécanisme d'échange s'accélère. On appelle généralement cette situation, le cas des échanges intermédiaires (fig.2 b)).

Dans le cas des échanges rapides réalisés pratiquement avec nos valeurs numériques, lorsque τ est inférieur à $10\,\mathrm{sec}$, l'amplitude et la largeur de la raie centrale unique deviennent indépendantes de τ (fig.2 c)).

Il nous est possible d'exprimer analytiquement le spectre de dispersion des protons des ions NH₄ dans les deux cas extrêmes d'échanges lents et rapides.

a) Cas des échanges lents

Nous pouvons dans ce cas étudier séparément la forme des trois raies du triplet. En effet, si nous fixons, par exemple, la pulsation ω du champ radiofréquence H_1 proche de la pulsation de LARMOR ω_o correspondante à la raie centrale B du triplet, nous pouvons alors considérer dans l'expression (32) que :

$$G_A \sim G_C \sim 0$$
 (42)

L'aimantation complexe G, compte tenu de l'équation (30) possède dans ce cas la valeur :

$$G \sim G_{B} = -\frac{i\omega_{1}M_{o}}{3} \frac{1}{\frac{1}{T_{2}} + \frac{2}{\tau} - i\Delta\omega}$$

$$(43)$$

Le signal de dispersion \mathbf{u}_{B} des protons dans le site B est alors donné par :

$$u_{B} = \frac{\omega_{1}^{M_{o}}}{3} \frac{\Delta \omega / \left(\frac{1}{T_{2}} + \frac{2}{\tau}\right)^{2}}{1 + \left[\Delta \omega / \left(\frac{1}{T_{2}} + \frac{2}{\tau}\right)\right]^{2}}$$

$$(44)$$

Sur la figure 3 a) nous représentons l'allure de \mathbf{u}_{B} ainsi que les points remarquables de cette fonction.

B) Cas des échanges rapides

Pour obtenir dans ce cas l'expression analytique du spectre de dispersion, des protons des ions ammonium nous ne conservons dans l'expression (33) que les termes indépendants de τ ; l'aimantation complexe G s'écrit alors :

$$G = -M_0 \omega_1 \frac{1}{T_2} - i\Delta \omega$$
 (45)

et la partie réelle u de G donne la forme de dispersion de la raie centrale unique :

$$u = M_0 \omega_1 \frac{\Delta \omega}{T_2 \left[1 + (\Delta \omega T_2)\right]^2}$$
 (45)

Nous montrons sur la figure 3 b) la forme de cette fonction u et ses caractéristiques.

II. ETUDE EXPERIMENTALE DU TRIPLET DES IONS AMMONIUM EN FONCTION DU PH DE LA SOLUTION

1) Description des spectres enregistrés

Nous avons limité notre étude à la partie centrale du spectre de notre solution, les raies latérales étant à peine décelables avec notre appareillage.

L'échantillon utilisé est une solution sursaturée à 60% en poids, de nitrate d'ammonium. Partant d'un PH égal à 0,5 (chapitre.III.), nous avons fait croître celui-ci par addition de petites quantités d'ammoniaque, dans le but d'accélérer les échanges de protons entre les ions $NH_A^{}$.

Le champ radiofréquence H_1 était fixé à $73\mu G$ pour toutes nos expériences.

Nous avons enregistré uniquement des spectres de dispersion, ceuxci se prêtant alsément à l'estimation des largeurs de raies.

Nous montrons sur la figure.4. le spectre obtenu pour un PH de 2. On distingue nettement sur cet enregistrement la combinaison de la raie centrale du triplet avec celle de l'eau de la solution. La raie la plus étroite qui est due à l'eau, a pour largeur $175\mu G$, ce qui est légèrement supérieur à la valeur habituellement mesurée pour l'eau, pour un champ H_1 égal à $73\mu G$ (voir fig.6. chapitre.|||.).

Sur la figure.5. sont représentés les spectres correspondant à des PH de 3 et 4. Pour le PH de 3, on ne distingue plus qu'une raie ayant une largeur de $400\mu G$, donc très supérieure à celle de l'eau. Le spectre s'élargit davantage pour le PH de 4 et semble contenir plusieurs raies que nous n'avons pu séparer.

Enfin, la figure.6. montre les enregistrements obtenus pour les PH de 5 et 6. On y constate la présence d'une seule raie dont la largeur est plus faible pour le PH de 6 (190 μ G), que pour celui égal à 5 (440 μ G).

Pour des PH supérieurs à 6 le profil du spectre enregistré ne se modifie plus.

2) Comparaison entre l'expérimentation et la théorie

L'évolution théorique du spectre de dispersion du triplet représenté par les figures 2 a) b) c), a été déterminée en faisant croître la durée de vie τ . Pour comparer ces spectres à ceux obtenus expérimentalement, il est indispensable de connaître la correspondance qui existe entre τ et le PH de la solution. La détermination de τ pour un PH donné, nécessite de pouvoir mesurer la largeur de la raie centrale du triplet $\mathrm{NH_4}^{\dagger}$. Or, dans nos expériences ceci n'est possible qu'en solution très acide.

Ce cas illustré par la figure.3. a montré que la largeur $\Delta H_{\mbox{\footnotesize B}}$ de la raie centrale du triplet est reliée à τ par l'expression :

$$\Delta H_{B} = \frac{2}{\gamma} \left(\frac{1}{T_{2}} + \frac{2}{\tau} \right) \tag{47}$$

Pour des PH de notre solution réglés successivement à 0,0 , 0,5 et 2 , nous avons déduit de la mesure de la largeur H_B de la raie centrale du triplet, l'ordre de grandeur de la durée de vie τ , dans l'approximation $\tau < T_2$ dont la seule justification est notre calcul théorique de T_2 .

РН	ΔH _B μG	τsec
0,0	450րG	0,33
0,5	520րG	0,27
2	1200րG	0,12

Nos résultats expérimentaux montrent clairement que la durée de vie τ décroît lorsque le PH de notre solution croît.

Remarque

La connaissance précise de la valeur absolue de τ est subordonnée à celle de T_2 . D'après notre théorie simplifiée nous devions être en mesure d'évaluer T_2 dans le cas d'échanges rapides réalisés pour des PH égaux ou supérieurs à 6. On devrait, en effet, observer, en pareil cas, deux raies : l'une étant la raie centrale unique des protons des ions $NH_4^{}$ et l'autre celle des protons de l'eau de la solution. Or, pour de tels PH, nous n'avons mis en évidence expérimentalement qu'une seule raie dans le spectre de notre solution. Ce fait expérimental, contradictoire avec les résultats de notre théorie simplifiée, nous a conduit à proposer les deux explications suivantes :

- A) Nous avons supposé que cette raie unique des ions ammonium existait mais que la saturation radiofréquence pour un champ H_1 de 73 μ G empêchait son observation. Cela, signifierait, en accord avec notre calcul théorique de l'ordre de grandeur de T_2 , que les temps de relaxation des protons de l'ion NH_4 dans ce site sont très longs.
- B) L'hypothèse d'un seul type d'échange, ne concernant que les ions NH₄ serait insuffisante et un autre mécanisme d'échange interviendrait dans notre solution.

3) Discussion

a) Analyse de l'explication A)

Dans une expérience sur une solution de PH \geqslant 6 nous avons fait décroître la composante active du champ radiofréquence de $73\mu G$ à des valeurs de l'ordre d u μG ; ceci, dans le but d'éviter toute saturation radiofréquence. Pour les faibles valeurs de H_1 nous n'avons toujours observé qu'une seule raie pour le spectre de notre solution. La largeur de cette raie, en fonction de l'amplitude du champ radiofréquence, est représentéesur la figure.7. Nous avons reproduit sur cette figure la mesure faite pour la raie de l'eau pure dans les mêmes conditions. Nous pouvons constater en comparant les deux courbes obtenues, que leur écart est d'abord constant pour des champs H_1 très faibles et s'accentue pour les fortes valeurs de celui-ci. Cette étude nous permet donc d'affirmer que pour des PH égaux ou supérieurs à 6, le spectre de notre solution ne renferme qu'une seule raie, ce qui constitue un résultat en contradiction avec les prévisions de notre théorie ; la largeur de cette raie unique est, d'autre part, très fortement influencée par l'amplitude du champ H_1 .

b) Analyse de l'explication B)

Pour des PH égaux ou supérieurs à 6, tous les protons des ions $\mathrm{NH_4}^+$ constituent un site unique dont la fréquence de résonance est celle de la raie centrale du triplet. Les protons de l'eau forment un autre site qui devrait être distant de 1,4Hz du précédent s'il n'y avait pas d'échanges. L'observation d'une seule raie laisse supposer qu'il y a échange rapide entre ces deux sites. La théorie originale de H.M. MAC CONNELL (16) (20) montre que dans le cas d'échange rapide entre deux sites M et N, le champ $\mathrm{H_1}$ étant négligeable, on obtient une seule raie dont la fréquence de résonance es donnée par la relation :

$$f = p_M f_M + p_N f_N \tag{48}$$

où p_M et p_N sont les populations des protons dans les sites M et N ; f_M et f_N sont les fréquences de résonance de ces sites en absence d'échange .

On trouve alors pour largeur de cette raie unique :

$$\Delta H = \frac{2}{\gamma} \left| \frac{P_M}{T_{2M}} + \frac{P_N}{T_{2N}} \right| \tag{49}$$

 T_{2M} et T_{2N} étant les temps de relaxation transversaux de protons des deux sites M et N en absence d'échanges.

Si l'on considère que le site M est constitué par les protons des ions NH_4^+ et le site N par les protons de l'eau de la solution, on doit avoir dans le champ magnétique terrestre :

$$p_{M} = 0.4$$
 ; $f_{M} = 2017.4$ Hz

$$p_N = 0.6$$
 ; $f_N = 2016Hz$

et d'après (48) ;

$$\Delta f = f - f_N = 0,5Hz$$

Nous avons vérifié la réalité de f en pointant la résonance des protons dans une expérience avec de l'eau distillée et dans une autre avec une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (PH=6). La variation lente du champ magnétique terrestre, pendant l'intervalle de temps court séparant ces deux expériences est négligée. Nous avons mesuré (fig.9.) :

$$\Delta f = 0.4 - 0.1 Hz$$

ce qui confirme l'explication B.

Remarque

Il nous a paru intéressant de confirmer la présence de cet échange rapide entre les sites ammonium et eau en champ magnétique élevé (14kilogauss). Nous montrons sur la figure.8. Les spectres obtenus pour des solutions de PH 0,5 et 6.

Nous avons cette fois:

$$f_N = 60,000000 \text{ MHz}$$

$$f_{\rm M} = 59,999855 \, MHz$$

donc, nous devions avoir :

$$\Delta f = f_N - f = 58Hz$$

et nous avons observé effectivement cette différence de fréquence sur nos enregistrements.

L'existence de ce deuxième type d'échange entre les protons des ions $\mathrm{NH_4}^+$ et ceux de l'eau de la solution, nous a permis de préciser l'ordre de grandeur de $\mathrm{T_2}$ pour des champs $\mathrm{H_1}$ très faibles. En effet, pour des valeurs de champ $\mathrm{H_1}$ inférieures à $\mathrm{5\mu G}$, l'application de l'expression (49) donne pour $\mathrm{T_2}$:

$$T_2 = T_{2M} \sim 1 \text{sec.}$$
 (53)

Cette valeur de T_2 ainsi mesurée est plus faible que celle évaluée théoriquement. L'allure des courbes théoriques obtenues en attribuant à T_2 cette valeur expérimentale est peu différente de celle obtenue avec des valeurs théoriques calculées T_2 = 5sec. sauf, évidemment en cas d'échanges rapides, où l'amplitude et la largeur du site unique des protons des ions NH_4^{-1} dépendent fortement de T_2 (fig.3.b.). L'estimation des ordres de grandeur des durées de vie τ , déduits de nos expériences en solution très acide, reste satisfaisante.

4) Conclusion

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus prouvent avec certitude l'existence en champ très faible d'un échange entre les protons des ions NH₄ et ceux de l'eau de la solution. Une théorie rigoureuse des phénomènes en présence dans notre solution devrait par conséquent, tenir compte, d'une part des échanges possibles non plus entre trois sites mais entre quatre, d'autre part de l'influence non négligeable du champ radiofréquence H₁, mise en évidence par nos mesures de la figure.7. Cette théorie permettrait sans doute d'expliquer le cas intermédiaire correspondant à des PH de 3, 4 et 5 et entraînerait une étude approfondie de la cinétique de chacune des deux réactions d'échanges entre les protons de notre solution.

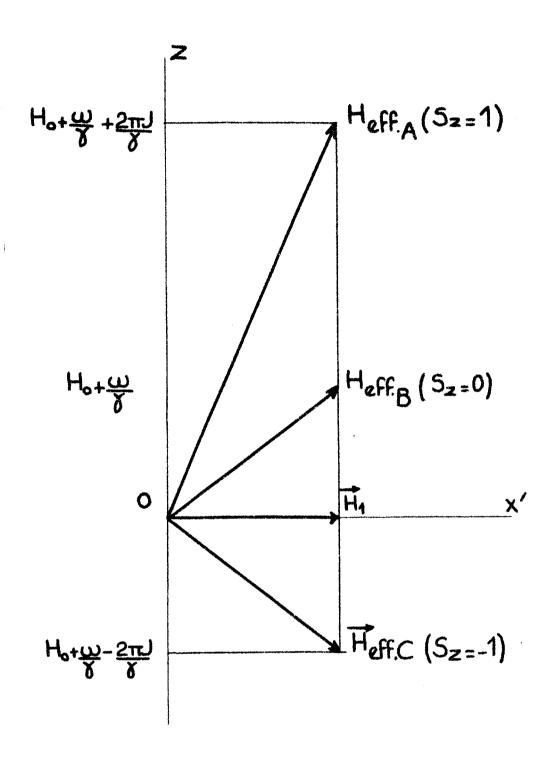
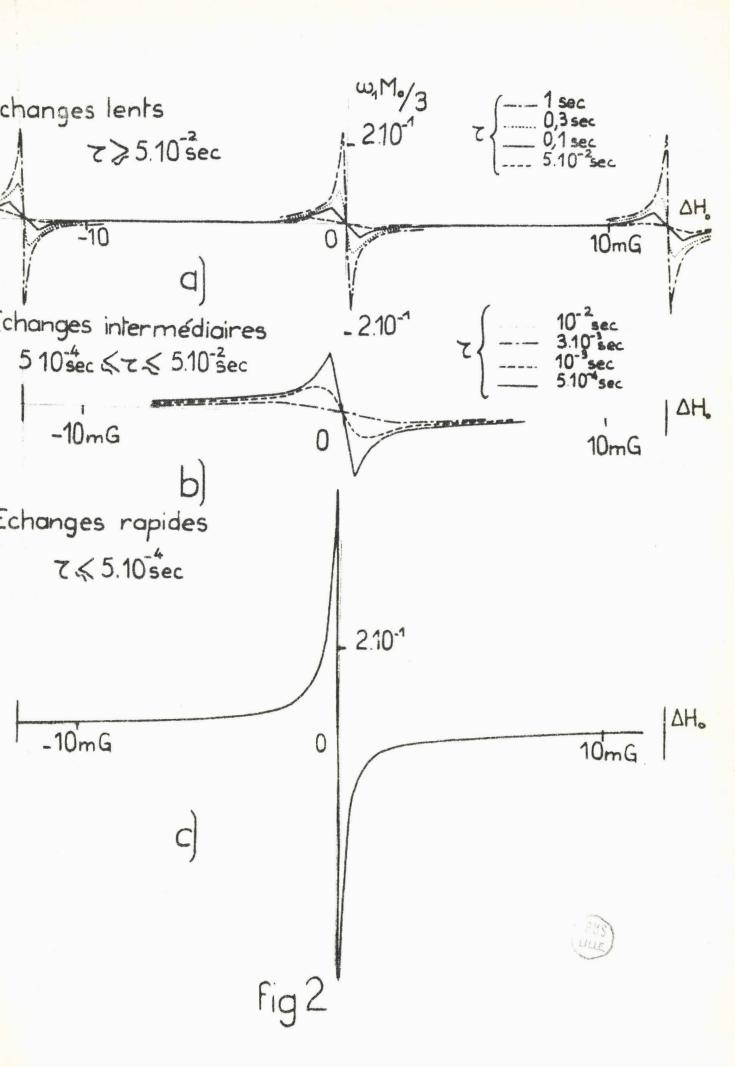
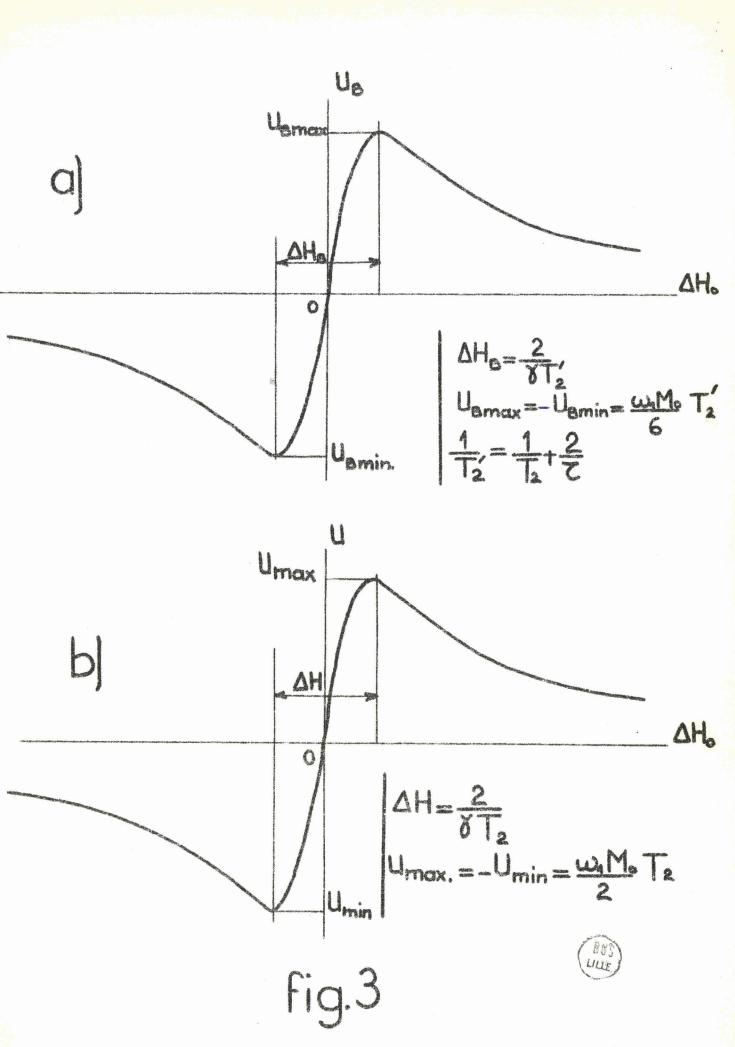
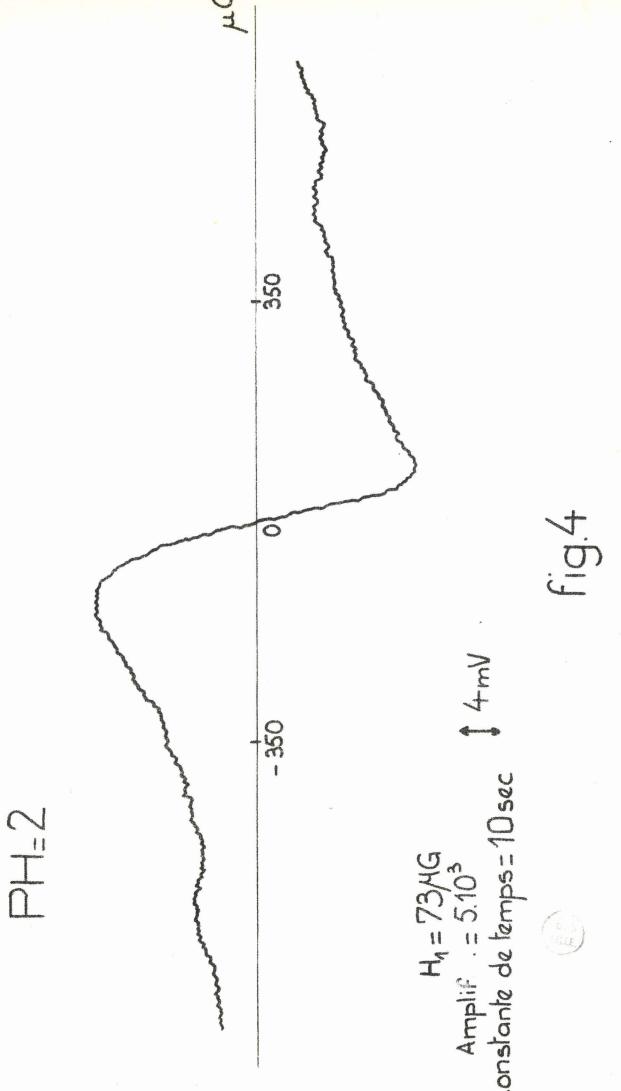
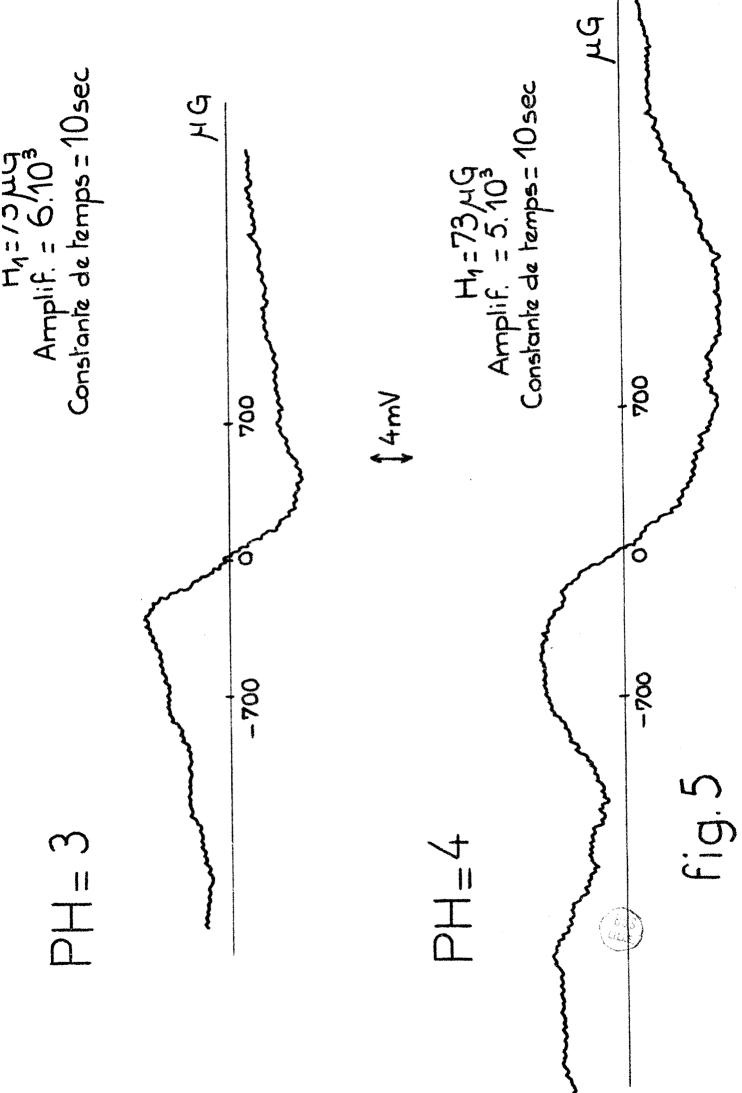


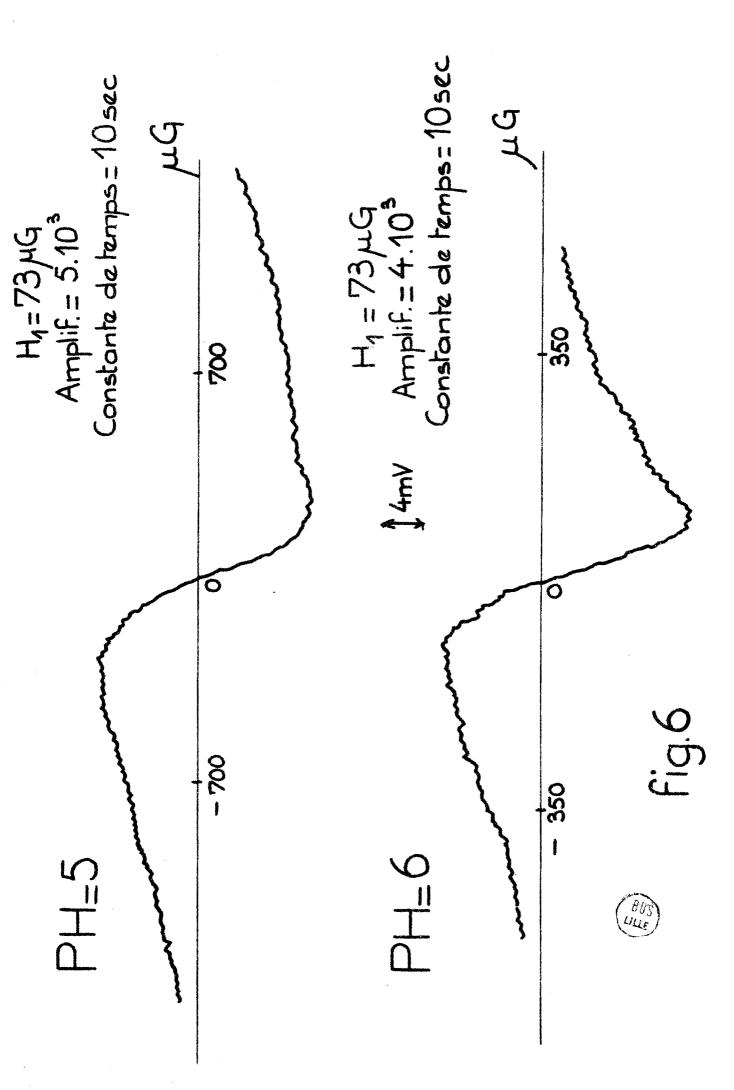
fig.1

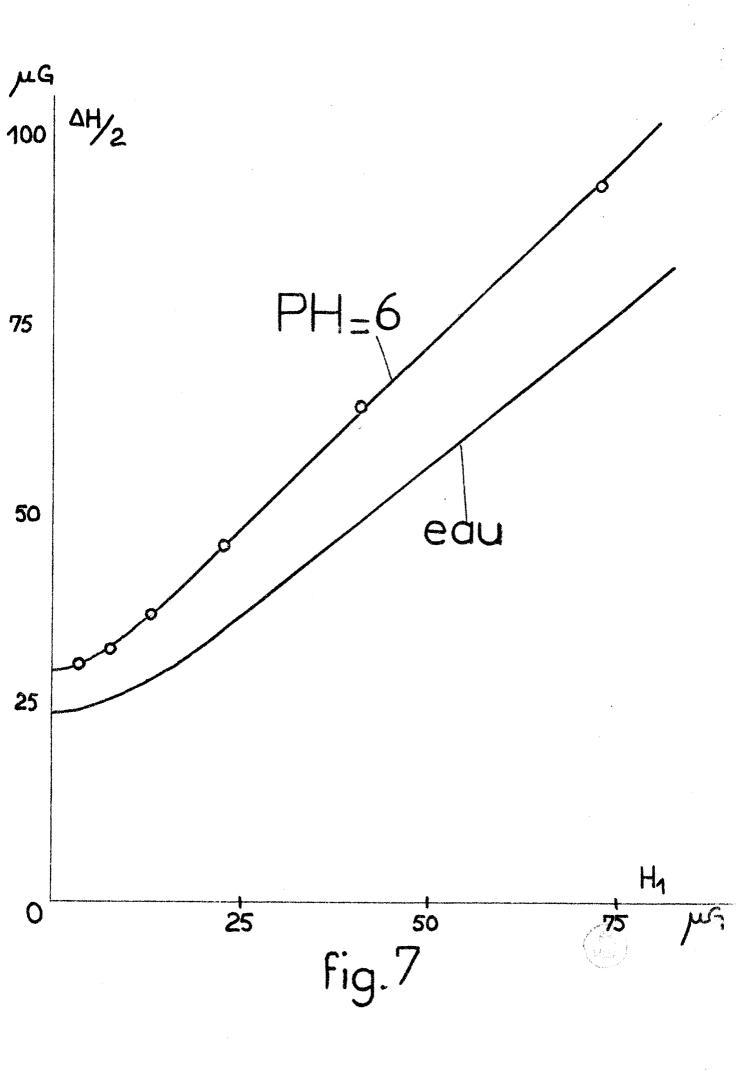


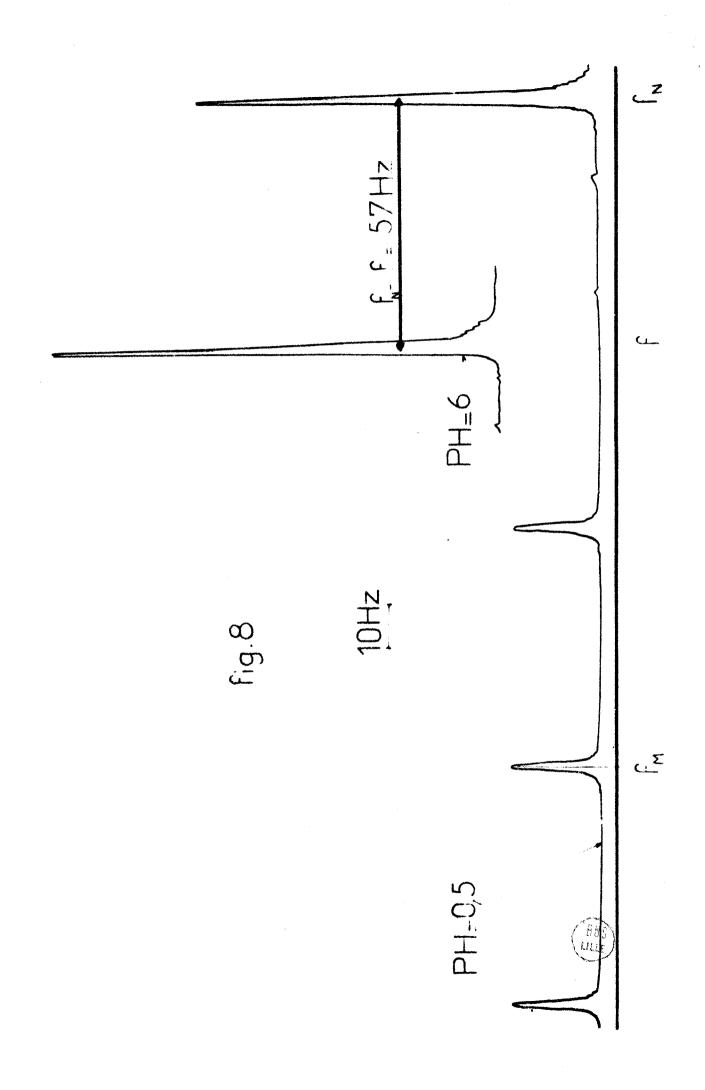


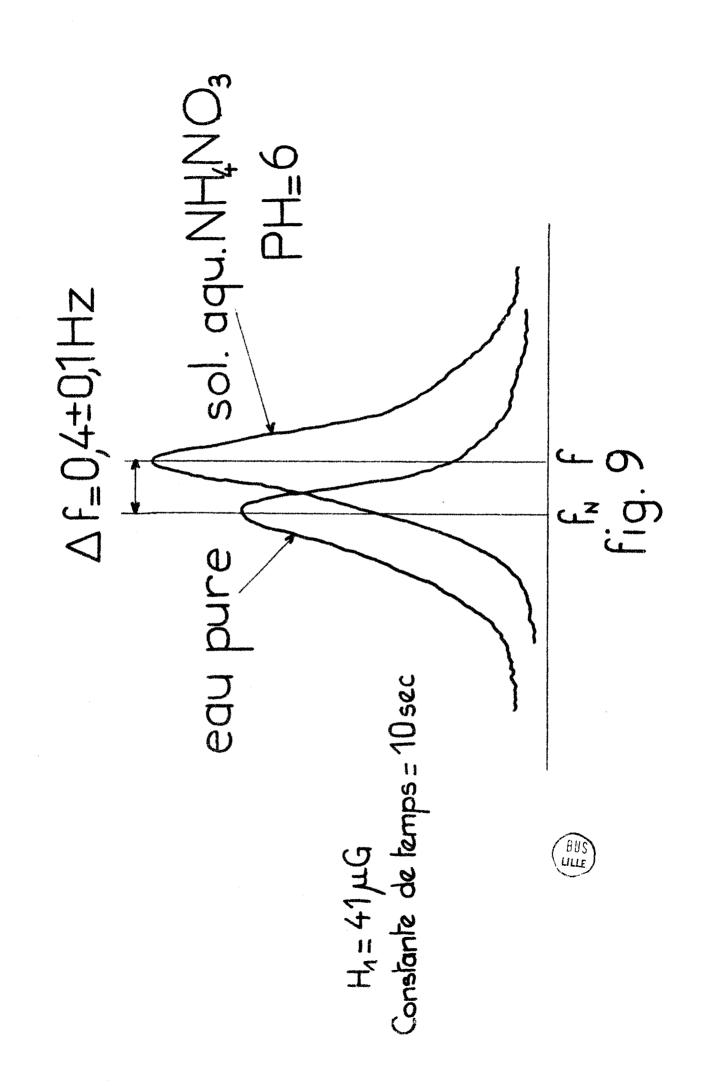












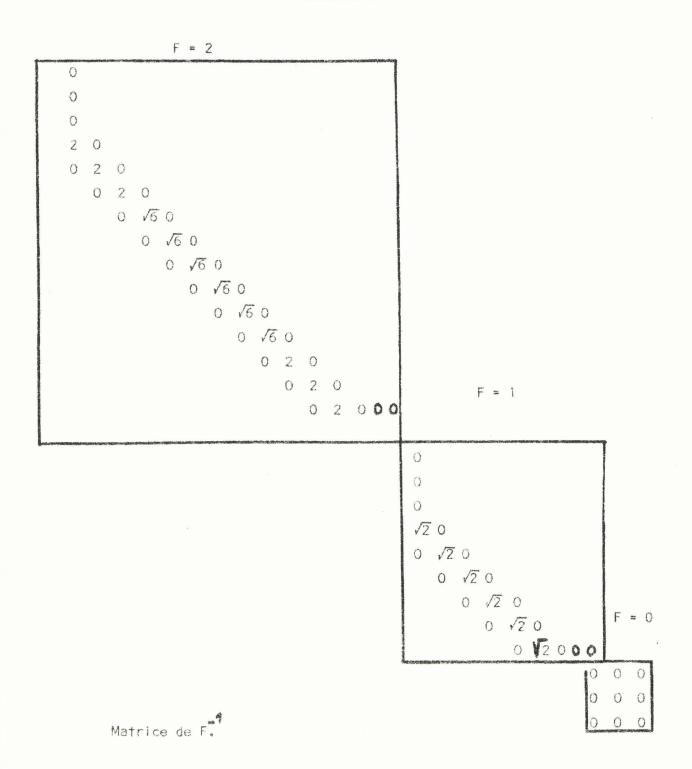
CONCLUSION

Ce mémoire présente l'étude en champ magnétique terrestre du phénomène d'échange chimique. Cette étude, nous a amené à envisager les nombreux problèmes liés à l'obtention de spectres haute résolution, en champ magnétique terrestre et nous a permis, en outre, de nous initier à l'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Nous avons tout d'abord effectué une vérification expérimentale directe du spectre des protons d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium prévu pour les champs faibles par R.J.S. BROWN et D.D. THOMPSON; ceci n'étant possible qu'en utilisant la très grande homogénéité du champ magnétique terrestre, n'avait jamais été réalisé auparavant. Nous avons pu dissocier aisément les deux raies centrales du spectre, par contre nous avons observé difficilement la structure fine des raies latérales en raison du manque de sensibilité de notre spectromètre.

Ensuite, nous avons mis au poitn une méthode originale permettant de mesurer la durée de vie caractérisant un échange chimique et l'avons expérimentée dans le cas d'échanges lents entre les protons d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium.

Enfin, nous avons apporté une contribution à l'étude du phénomène d'échange chimique quand celui-ci intervient entre de nombreux sites. Nous avons montré qu'en cas d'échanges très rapides dans une solution de nitrate d'ammonium, les trois sites des ions NH₄ se confondent en un seul et qu'alors un nouvel échange s'opère entre ce site unique et celui constitué par les protons de l'eau de la solution. Cet échange déjà signalé en champ magnétique élevé n'avait jamais été mis en évidence en champ aussi faible que le champ magnétique terrestre.



Ecriture matricielle du système à résoudre dans le cas du problème générai de l'échange chimique entre les trois sites A, B, C

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES GENERAUX

- A. ABRAGAM, Le principe du magnétisme nucléaire, P.U.F., 1961
- J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN, High resolution nuclear magnetic resonance, Mc GRAW-HILL, 1959
- J.D. ROBERTS, An introduction to analysis of spin spin splitting, BENJAMIN, 1961
- IV. D.I. BLOKHINSTEV, Mécanique quantique, MASSON, 1967
- V.P. GRIVET, R. GABILLARD, Y. AYANT, M. SOUTIF, M. BUYLE-BODIN, La résonance paramagnétique nucléaire, C.N.R.S., 1955

ARTICLES DE REVUES

- (1) A. BERTHE, Thèse Ing. Doct., LILLE, 1968
- (2) R.J.S. BROWN et D.D. THOMPSON, J. Chem.phys., 34, 5, 1961, p.1580
- (3)_{H. OTTAVI, Ann. Phys., 1, 1966, p.5}
- (4) P.T. NARASIMHAN et M.T. ROGERS, J. Chem. phys., 34, 1961, p.1049
- (5)G. HOCHSTRASSER, Thèse, GENEVE, 196); Helv. Phys. Acta, 34, 1961, p.189
- (6) E. DUVAL, Thèse 3ème Cycle, LYON, 1964, Rev. I.F.P., 19, 5, 1964
- (7) J.M. ROCARD, Thèse, GENEVE, 1958, Arch. Sc., 9, 3, 1956 et 10, 3, 1957
- ⁽⁸⁾Cf.(V), p.152

- (9) Handbook of Chemistry and Physics, 48ème éd., 1967-1968
- (10) W.A. ANDERSON, Phys. Rev., 102, 1, 1956, p.151
- (11)_{H.S. GUTOWSKY, D.W. Mc CALL, C.P. SLIGHTER, J. Chem. phys., 21, 2, 1953, p.279}
- (12) P.L. CORIO, Chem. Rev., 60, 1960, p.363
- (13)Cf.(IV), p.261
- (14) H.M. Mc CONNELL et D.D. THOMPSON, J. Chem. phys., 1959, 31, 1, p.85
- (15)_{R.A.} OGG, Disc. Faraday Soc.G.B., 17, 1954, p.215
- (16)_{H.M. Mc CONNELL}, J. Chem. phys., 28, 3, 1958, p.430
- (17)_{R.A.} OGG, J. Chem. phys., 22, 1954, p.560
- (18)Cf.(1), p.295
- ⁽¹⁹⁾P.S. HUBBARD, Phys. Rev., 109, 4, 1958, p.1153
- (20)_{Cf.(II), p.218}

