

## Effet thermique associé à la résonance magnétique du DPPH

M. AMMARI, A. GIRE, M. JOUFFROY\*, J.-G. THEOBALD

Laboratoire d'Electronique et de Spectroscopie Hertzienne  
Faculté des Sciences - Université de Franche-Comté  
La Bouloie F- 25030 Besançon cedex

**RÉSUMÉ.** On met en évidence le dégagement de chaleur lors d'une expérience de R.P.E. et on mesure l'élévation de température d'un échantillon de DPPH en régime statique et en régime transitoire. On relie l'élévation de température à la chaleur spécifique de l'échantillon.

*ABSTRACT.* We made clear the heat dissipated in a sample when electron spin resonance occurs. We relate the increase of temperature to the heat capacity of the sample.

### Introduction.

La puissance microonde dissipée lors de la résonance magnétique est considérablement plus faible que la puissance dissipée en relaxation dipolaire électrique. Dans ce cas l'effet est quantitatif et connu depuis longtemps [1] et popularisé par les fours à microondes. Dans le cas de la résonance magnétique, la puissance est réputée inobservable par les méthodes calorimétriques [2] et notre travail est à notre connaissance le premier à apporter un résultat dans ce domaine s'agissant de mesures calorimétriques quantitatives. La microcalorimétrie s'adresse d'habitude à des quantités de substance de l'ordre du microgramme comme celles qu'on utilise en résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). En calorimétrie traditionnelle, la puissance nécessaire au chauffage est apportée de l'extérieur de l'échantillon. Pour certains produits, par exemple les radicaux libres, du fait de la R.P.E., on peut produire la dissipation de chaleur au sein même des échantillons. La résonance électronique fournit un bon moyen d'atteindre ce résultat de façon très spécifique.

---

\* Email : mjouffro@utinam.univ-fcomte.fr

### Principe de la mesure – Résultats.

La puissance  $P$  dissipée dans un échantillon lors de la résonance magnétique est [3]

$$P = \omega v B_1 \quad (1)$$

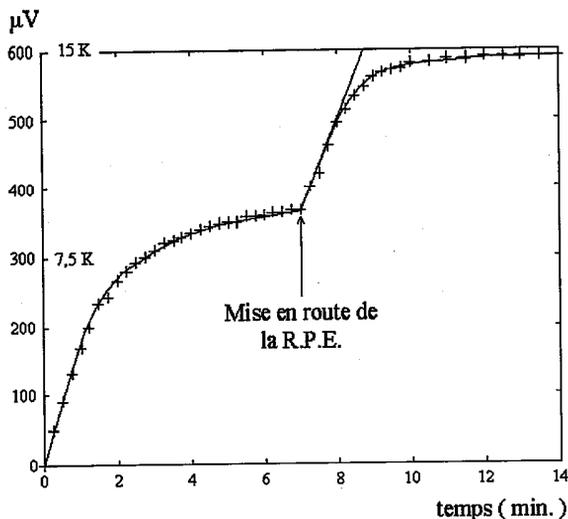
Cette puissance est détectée par les méthodes radioélectriques sous forme de la tension (typiquement de l'ordre du micro-volt) produite sur le cristal d'un spectromètre hyperfréquence ou d'une bobine. (cas de la résonance nucléaire [3], [4]). Cette puissance est, la plupart du temps, mesurée de façon relative par comparaison avec un échantillon connu mais la détermination absolue est possible et la relation (1) est vérifiée. La fréquence du champ hyperfréquence est  $\omega/2\pi$  et sa composante tournante a l'amplitude  $B_1$ .  $v$  est la composante tournante de l'absorption [3].

$$v = \frac{\gamma_s B_1 M_0 \tau_2}{1 + (\tau_2 \cdot \Delta\omega)^2 + (\gamma_s B_1)^2 \tau_1 \tau_2} \quad (2)$$

$\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les temps de relaxation,  $M_0$  l'aimantation de l'échantillon dans l'induction statique  $B_0$  polarisant l'échantillon.  $\Delta\omega$  est l'écart à la résonance,  $\gamma_s$  le rapport gyromagnétique.

Considérons du DPPH. Sa masse molaire est 394.  $\tau_1 = 6,3 \cdot 10^{-8}$  s,  $\tau_2 = 4 \cdot 10^{-8}$  s. Pour un champ tournant  $B_1$  de  $0,25 \cdot 10^{-4}$  T (0,25 Gauss), on trouve que la puissance dissipée à 9275 MHz est 0,0231 Watt pour 30 milligrammes de produit. On peut calculer l'élévation de température par unité de temps en prenant pour chaleur spécifique du corps la valeur mesurée au Laboratoire d'Electrochimie de Besançon par Mr C. ROUSSELOT. Cette valeur est de  $1,1(\pm 0,05)$  J . g<sup>-1</sup> . K<sup>-1</sup> à 24 °C et le taux d'échauffement, s'il n'y avait pas de pertes serait de 0,7 K par seconde. C'est considérable. Mais il y a des pertes par plusieurs mécanismes, conduction des supports essentiellement, mais aussi rayonnement. La solution expérimentale la plus simple consiste à plonger un thermocouple au sein de l'échantillon; nous utilisons un couple (Nickel)-(Chrome-Nickel). S'il est réalisé avec des fils assez fins, l'effet sur l'homogénéité du champ magnétique directeur est négligeable (la largeur de raie du DPPH est 2,7 Gauss en absence de saturation). De plus, certaines cavités hyperfréquences (cylindrique TE<sub>011</sub>) ne sont pas affectées par la présence d'un fil conducteur suivant leur axe [5]. L'expérience consiste

donc à régler la cavité et le champ directeur à la résonance, puis à suivre l'évolution de la température au cours du temps. Il faut commencer par laisser l'échantillon atteindre sa température d'équilibre dans le champ hyperfréquence et en l'absence de R.P.E. en n'appliquant pas le champ continu. Puis on donne au champ magnétique continu la valeur correspondant à la résonance; dans ces conditions, on observe la courbe de la figure 1.



**Figure 1.** Elévation de la température de l'échantillon après application du champ  $B_1$ , puis à 7 minutes de  $B_1$  et  $B_0$  simultanément.

La partie de la courbe correspondant à l'application de la résonance magnétique commence par un réchauffement puis tend vers une limite, par suite des pertes. On peut représenter le phénomène en écrivant

$$Pdt = C_p dT + A(T - T_0)dt \quad (3)$$

–  $P$  est la puissance absorbée par la résonance dans l'échantillon de capacité thermique  $C_p$ . Elle est donnée par les relations (1) et (2); pour un champ magnétique  $B_1$  donné,  $P$  et  $C_p$  sont proportionnels.

–  $A(T - T_0)$  représente les pertes par le support et les fils du thermocouple,  $T_0$  étant la température ambiante et  $A$  un coefficient de proportionnalité.

Au début de l'échauffement, il est évident que  $dT/dt = P/C_p$  alors que lorsqu'on se rapproche de l'équilibre  $P = A(T - T_0)$ . On observe un réchauffement de  $3,7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , la capacité de l'ensemble (DPPH+tube) est  $C_p = 0,374 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $A = 0,0042 \text{ Watt} \cdot \text{K}^{-1}$ . La valeur théorique de l'échauffement est  $42 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  en ne prenant en compte que le DPPH. Mais la partie du tube en contact avec l'échantillon participe à l'échauffement. Dans cette hypothèse, pour un échantillon de 30 mg, la capacité théorique est de  $0,347 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  et l'échauffement est  $dT/dt = 4,0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  pour une longueur de tube en contact avec le DPPH de 1,15 cm. La capacité thermique de la soudure calculée est négligeable ( $0,0002 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Les valeurs expérimentales et calculées sont en bon accord (à moins de 10 % près); la plus importante cause d'erreur vient de la mesure des températures (le champ  $B_1$  étant déterminé à quelques % près par résonance rotatoire [6] de l'échantillon sur lui-même).

### Mesures en présence d'un balayage du champ directeur.

Les expériences décrites jusqu'à présent étaient faites à la résonance exacte. Nous avons également mesuré l'échauffement de l'échantillon en régime transitoire en effectuant un balayage de l'amplitude du champ directeur  $B_0$ . Nous avons effectué le balayage de  $B_0$  de  $-12,5$  à  $+12,5$  Gauss et de  $+12,5$  à  $-12,5$  Gauss autour de la résonance pendant une durée totale de 40 minutes. La courbe obtenue est représentée sur la figure 2.

On constate que le sens de balayage n'influe que très peu sur l'échauffement mesuré dont le maximum se situe peu après la résonance.

Nous avons recommencé l'expérience pour des durées de 10 et 20 minutes sur la plage de 25 Gauss autour de la résonance, le balayage étant effectué cette fois-ci dans un seul sens; on constate alors que l'échauffement enregistré s'accroît avec la durée du balayage (figure 3) mais les courbes présentent des allures similaires pour les deux durées.

Afin de simuler informatiquement la courbe décrivant l'échauffement de l'échantillon, on exprime la puissance absorbée lors de la manipulation de R.P.E. en fonction de la vitesse  $V$  de balayage du champ directeur et on l'injecte dans l'équation (3). L'équation différentielle est intégrée par la méthode de variation de la constante et il vient

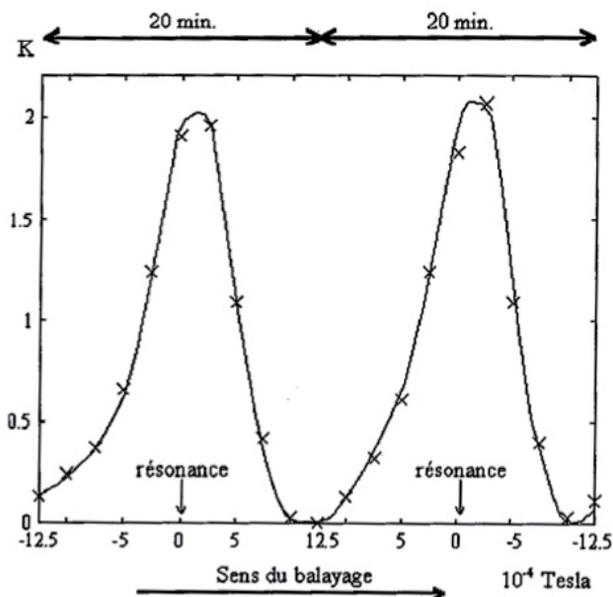


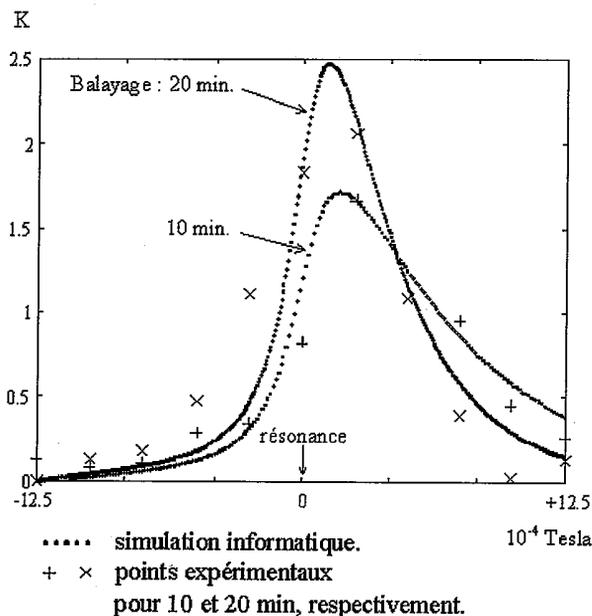
Figure 2. Echauffement de l'échantillon en fonction du sens de balayage  $B_0$ .

$$T - T_0 = \frac{\alpha \exp(-At/C_p)}{C_p} \times \int_{t_1}^{t_2} \frac{\exp(-At/C_p)}{1 + \beta + \gamma(t - t_0)^2} dt \quad (5)$$

La résonance est obtenue à l'instant  $t_0$  ;  $t_1$  et  $t_2$  sont choisis de manière à couvrir la plage de 25 Gauss autour de la résonance.  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des constantes pour un échantillon et une vitesse  $V$  donnés. Le graphe de la figure 3 représente les variations de température expérimentales et simulées en fonction de la variation de l'amplitude du champ directeur  $B_0$ .

Après ajustement du coefficient  $A$  et de la capacité calorifique  $C_p$  du DPPH avec son porte-échantillon dans l'équation (3), on obtient  $A = 0,0055 \text{ W.K}^{-1}$  et  $C_p = 0,7 \text{ J.K}^{-1}$ . Ces valeurs sont supérieures à celles déterminées dans l'expérience précédente pour un échantillon pourtant identique. L'écart entre les valeurs numériques tient probablement du fait que le modèle utilisé en régime transitoire est trop simple. En particulier, l'équation (3) suppose que la température de l'échantillon est uniforme, ce qui n'est sans doute pas le cas lorsqu'on balaye le champ

magnétique. On peut aussi remarquer que la différence trouvée pour les chaleurs spécifiques en régime transitoire et en régime statique correspond à la chaleur spécifique de la partie du tube comprise dans la cavité et ne contenant pas la substance paramagnétique.



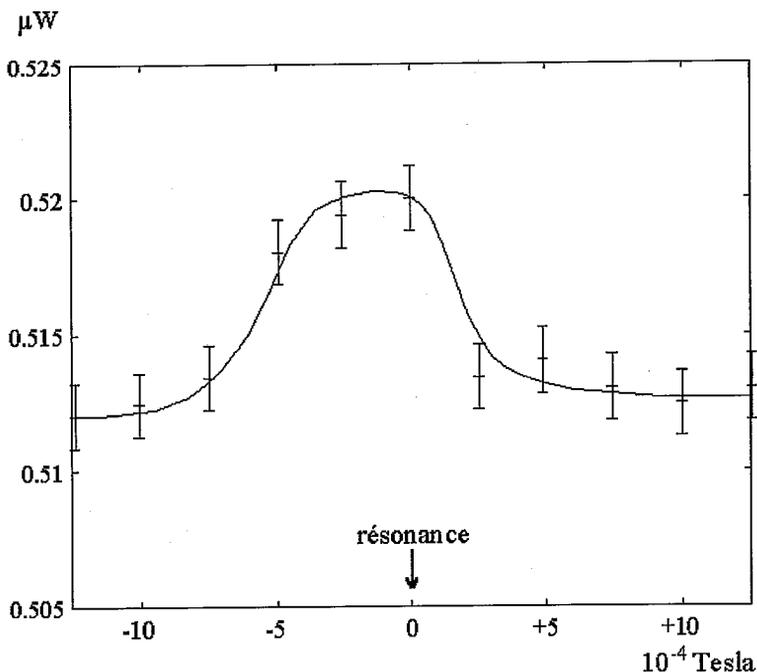
**Figure 3.** Echauffement de l'échantillon en fonction de  $B_0$  pour différentes durées du balayage.

Ceci met en évidence la difficulté de la mesure de la capacité calorifique dans une telle manipulation; en effet la capacité calorifique du porte-échantillon est de l'ordre de dix fois supérieure à celle du DPPH. Il convient pourtant de remarquer que la situation est identique dans la calorimétrie classique. Cette remarque étant faite, nous pouvons tout de même estimer que moyennant les ajustements concernant les chaleurs spécifiques, et donc le coefficient A, l'équation donnant la variation de température du DPPH au cours du temps décrit le phénomène physique de manière satisfaisante.

### Mesure du rayonnement thermique.

Nous avons tenté de mesurer le rayonnement thermique de l'échan-

tillon, exprimé en microwatts, par la partie supérieure du tube à l'aide d'une thermopile (figure 4).



**Figure 4.** Puissance mesurée par le haut du tube avec une thermopile en fonction du champ directeur  $B_0$ .

Le champ directeur est appliqué par valeurs discrètes prises autour de la résonance et maintenues pendant 5 minutes.

L'écart de puissance rayonné par l'échantillon qui est observé avec la thermopile au moment de la résonance par rapport au fond continu est de  $0,9 \cdot 10^{-2}$  microwatt. En utilisant la loi de Stephan et en supposant que le DPPH soit un " corps noir ", on peut calculer que l'élévation de température de  $5,5^\circ$  observée à la résonance en régime permanent (voir le comportement asymptotique de la figure 1) correspondant à un surcroît de la puissance rayonnée en direction du récepteur, la surface rayonnante étant environ  $3 \cdot 10^{-6} m^2$  et l'angle solide  $0,64 \cdot 10^{-3}$  stéradian. On trouve  $2,0 \cdot 10^{-2}$  microwatts. On voit que l'accord entre les ordres de grandeurs est assez satisfaisant. Les écarts proviennent entre autre de ce que le DPPH n'est pas un " corps noir " au sens strict.

## Conclusion.

L'élévation de température qui est concomitante à la résonance électronique est loin d'être négligeable, même si elle est très inférieure à celle que peut provoquer l'absorption "dipolaire" électrique. Elle fournit le principe d'une méthode de mesure des chaleurs spécifiques. Dans le cas de la résonance nucléaire, dans des conditions de régime permanent analogues à nos expériences, on peut calculer que des produits aqueux conduiraient à une élévation de température de  $10^{-4}$  degrés·s<sup>-1</sup>; de ce point de vue, l'imagerie médicale par RMN ne présente aucun danger.

## Remerciements.

Nous remercions Mme G. Lomaglio pour sa participation à ces expériences.

Le Laboratoire d'Electronique et de Spectroscopie Hertzienne fait partie du Centre de Recherche 1800 "Microanalyse des matériaux". Nous remercions le rapporteur pour ses remarques.

## Références

- [1] Y. Rocard, *Electricité*, Masson Paris, 1956.
- [2] G. Bruhat, A. Kastler, *Optique*, Masson Paris, p 801, 1959.
- [3] A. Abragam, *Les principes du magnétisme nucléaire*, Dunod Paris, 1966.
- [4] J. Uebersfeld Thèse Paris, 1955.
- [5] E. Erb, J.L. Motchane, J.Uebersfeld, *Comptes Rendus*, 246 p. 2129, 1958.
- [6a] P. Jung, J. Van Cakenbergue, J. Uebersfeld, *Colloque Ampère Pise*, p. 355, 1960, Editeur Payot, Genève 1960, P. Jung, *Thèse*, Bruxelles, 1959.
- [6b] A.G. Redfield, *Phys. Rev.*, 98 p.1787, 1955.
- [6c] J.M. Muller, *Ann. Sc. Uni. Besançon*, 3ème série fasc. 2 p. 3, 1964.
- [6d] G. Lhote, J.L. Motchane, J.-G. Théobald, *C.R. Ac.Sc.*, 259 p 1034, 1964.

(Manuscrit reçu le 29 octobre 1996)