Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Détermination absolue du nombre d'électrons libres à l'aide d'un spectromètre pour la résonance paramagnétique électronique

Autor: Smidt, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738592

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

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

Détermination absolue du nombre d'électrons libres à l'aide d'un spectromètre pour la résonance paramagnétique électronique

par J. Smidt

Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen (Pays-Bas)

1. Introduction.

Habituellement, en résonance paramagnétique électronique, on détermine le nombre d'électrons libres N d'une substance par comparaison avec une autre dont le nombre d'électrons libres est connu. Il arrive que la comparaison ne se fasse pas toujours de façon convenable.

MM. Bleaney et Stevens [1] ont donné, sans en développer l'établissement, des formules exprimant implicitement la relation entre N et les valeurs directement ou indirectement mesurables dans le cas où le cristal de détection est quadratique.

Dans le présent exposé la relation explicite entre N et des valeurs directement mesurables est dérivée sans aide des schémas équivalents électrotechniques usuels. De plus, le cristal peut être non quadratique, ce qui arrive souvent en pratique.

2. Détermination absolue de N.

Si N particules de nombre quantique de spin s et de facteur spectroscopique g sont en résonance dans la cavité, la puissance absorbée P_m est indiquée par (voir par exemple Andrew [2], page 21 et suivantes):

$$P_m = \frac{1}{12} \frac{\omega_0^2 g^2 \beta^2 s (s+1) H_1^2 T_2^* Z}{kT} N \qquad (1)$$

où ω_0 est la fréquence de résonance de la cavité, β le magnéton de Bohr, H_1 l'amplitude du champ alternatif magnétique à l'emplacement de l'échantillon, T_2^* le temps de relaxation transversale, Z le facteur de saturation, k la constante de Boltzmann et T la température absolue de l'échantillon.

P_m peut être également exprimé comme la différence des puissances P'_{cav} et P_{cav} absorbées dans la cavité résonante respectivement en présence et en l'absence de résonance paramagnétique électronique.

Si les coefficients de surtension sans charge de la cavité résonante sont respectivement Q'_u et Q_u et que l'échantillon soit si petit qu'en cas de la résonance paramagnétique électronique H_1 ne change pas en première approximation, il vient (dans le système rationalisé de Giorgi):

$$P_m = P'_{cav} - P_{cav} = 2\pi \cdot 10^{-7} \left(\frac{1}{Q'_u} - \frac{1}{Q_u}\right) \omega_o H_1^2 v_{eff} \qquad (2)$$

où v_{eff} est le volume efficace de la cavité résonante introduit par Bleaney et Stevens [1], et exprimé par $v_{eff} = \int H^2 dv / H_1^2$, où dv est un élément de volume de la cavité résonante. Pour la cavité résonante cylindrique TE_{011} (que nous employons souvent), où l'échantillon est placé à mi-hauteur de l'axe du cylindre, on obtient (van Meerten [3]):

$$v_{eff}(\text{en m}^3) = 1{,}09 \cdot 10^{-2} \frac{D^4}{L} + 6{,}36 \cdot 10^{-2} D^2 L ,$$

où D est le diamètre et L la hauteur de la cavité résonante, les deux valeurs étant exprimées en mètres.

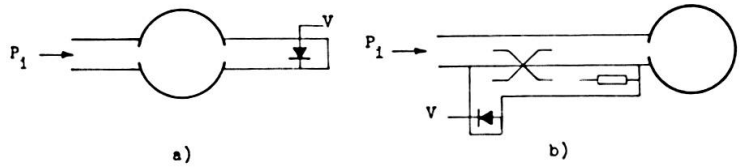

Fig. 1.
Disposition a) de la cavité résonante à transmission
b) de la cavité résonante à réflexion

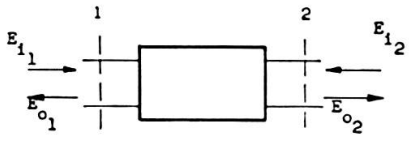

Fig. 2.
Quadripôle-guide d'onde

Dans le cas de la cavité résonante à transmission (fig. 1*a*), la tension du cristal de détection V baisse, lorsqu'il se produit la résonance paramagnétique électronique, d'un montant ΔV, qui se calcule comme suit:

Si la cavité résonante possède des fenêtres de couplage égales et symétriquement disposées, elle peut être considérée comme un quadripôle-guide d'onde symétrique et réciproque (fig. 2), dont le coefficient de réflexion Γ et le coefficient de transmission S_{12} sont exprimés par les relations

$$\Gamma = \left(\frac{E_{o_1}}{E_{i_1}}\right) E_{i_2=0} = \left(\frac{E_{o_2}}{E_{i_2}}\right) E_{i_1=0}$$

$$S_{12} = \left(\frac{E_{o_2}}{E_{i_1}}\right) E_{i_2=0} = \left(\frac{E_{o_1}}{E_{i_2}}\right) E_{i_1=0} , \tag{3}$$

où E_i et E_o sont des amplitudes complexes des champs électriques alternatifs sortant et entrant, qui sont normalisées de telle manière qu'il s'exprime par:

$$|E_i|^2 = P_i Z_c$$

$$|E_o|^2 = P_o Z_c \tag{4}$$

où Z_c est la résistance d'onde caractéristique du guide d'onde et P_i et P_o respectivement les courants de puissance entrant et sortant.

En cas de résonance de la cavité on a alors pour certains plans de référence (voir Pannenborg [4], page 26 et suivantes)

$$S_{12} = \frac{1}{1 + Q_e/Q_u} , \tag{5}$$

où Q_e est le coefficient de surtension externe de la cavité résonante.

Pour la tension détectée V on peut écrire sur un grand intervalle de tension

$$V = cP^{\varkappa} , \tag{6}$$

où c est la constante de sensibilité du cristal, P la puissance détectée par le cristal et $\varkappa$ une constante en général voisine de 2.

Si le détecteur raccordé à la cavité résonante ne présente pas de réflexions, il résulte de (3), (4), (5) et (6):

$$V = \frac{c P_i^{\varkappa/2}}{(1 + Q_e/Q_u)^{\varkappa}} . \tag{7}$$

La variation de tension produite en cas de résonance paramagnétique électronique peut être exprimée comme suit:

$$\Delta V = \frac{-c\varkappa Q_e P_i^{\varkappa/2}}{(1 + Q_e/Q_u)^{\varkappa+1}} \Delta x \tag{8}$$

où

$$\Delta x = \frac{1}{Q_u'} - \frac{1}{Q_u} \cdot \tag{9}$$

Une combinaison des équations, 1, 2, 7, 8 et 9 à l'aide de la relation

$$\frac{1}{Q_l} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{Q_u},$$

où Q_l est le coefficient de surtension en charge de la cavité résonante, donne:

$$N = -24\pi \cdot 10^{-7} \frac{k T v_{eff}}{\varkappa \omega_0 g^2 \beta^2 s(s+1) Q_l T_2^* Z} \frac{\Delta V}{V} \cdot \tag{10}$$

Les grandeurs du membre de droite sont ou mesurables ou connues de sorte que cette équation nous permet d'effectuer une détermination absolue du nombre d'électrons libres.

Pour la cavité résonante à réflexion (voir Pannenborg [4], page 26 et suivantes) on a pour un certain plan de référence:

$$\Gamma = \frac{1 - Q_e/Q_u}{1 + Q_e/Q_u} \cdot$$

De la même manière que plus haut on peut déduire facilement:

$$N = \frac{12\pi \cdot 10^{-7} (S-1) k T v_{eff}}{\varkappa \omega_0 g^2 \beta^2 s(s+1) Q_l T_2^* Z} \frac{\Delta V}{V}, \tag{11}$$

où S est le taux d'onde stationnaire de la cavité résonante contenant l'échantillon. Les grandeurs du membre de droite sont de nouveau ou mesurables ou connues. La détermination de Q_l étant, pour la cavité résonante à réflexion, assez compliquée, ce qui n'est pas le cas pour la cavité résonante à transmission (voir Smidt [5]), il est préférable de mesurer le nombre d'électrons libres à l'aide de la cavité résonante à transmission.

3. Détermination relative de N.

Des équations (10) et (11) résultent immédiatement les expressions pour la détermination de N par comparaison avec une substance étalon. Si pour

les deux mesures la fréquence ω_0, la tension V et la température T sont les mêmes et que s possède la même valeur pour les deux substances, il résulte de l'équation (10) pour la cavité résonante à transmission:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{g_2}{g_1}\right)^2 \left(\frac{Q_{l_2}}{Q_{l_1}}\right) \left(\frac{T^*_{2_2}}{T^*_{2_1}}\right) \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2},$$

où les indices 1 et 2 se rapportent aux deux échantillons.

La formule suivante s'applique pour la cavité résonante à réflexion:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{S_1 - 1}{S_2 - 1}\right) \left(\frac{g_2}{g_1}\right)^2 \left(\frac{Q_{l_2}}{Q_{l_1}}\right) \left(\frac{T^*_{2_2}}{T^*_{2_1}}\right) \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2}.$$

Il semble d'après la littérature que, le plus souvent, les facteurs

$$\left(\frac{Q_{l_2}}{Q_{l_1}}\right) \text{ et } \left(\frac{S_1 - 1}{S_2 - 1}\right)$$

sont négligés.

LITTÉRATURE

1. Bleaney, B. et K. W. H. Stevens, *Rep. Progr. Phys.*, *16* (1953), 109.
2. Andrew, E. R., *Nuclear Magn. Resonance*. Cambridge, Un. Press, 1956.
3. van Meerten, N. W., non publié.
4. Pannenborg, A. E., thèse Delft, 1952.
5. Smidt, J., *Appl. Sci. Res.*, B *6* (1957), 353.