Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 14 (1961)

Heft: 1

Artikel: La structure de la raie de résonance magnétique des protons du DPPH à basse température

Autor: Reimann, Richard

Kapitel: III: La résonance magnétique des protons du DPPH à basse température

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739559

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: 12.07.2025

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

et pour l'écart de position:

$$i_2 = \frac{T'_{22}}{1 + R_L T'_{22}} \frac{e_2}{1 + \dfrac{D h'_{21} T'_{21}}{(h'_{11} + h'_{21} R_1 + R_i)(1 + R_L T'_{22})}} \tag{64}$$

Pour une fluctuation de la tension d'alimentation de 0,1 volt le courant varie seulement de 0,27 10^{-6} milliampère.

III. La résonance magnétique des protons du DPPH a basse température

1. *Rappel théorique.*

Une substance paramagnétique telle que le DPPH possède naturellement un moment magnétique moléculaire, dû à un spin électronique non apparié. La présence de ce spin électronique, crée au niveau du noyau, un champ local $\vec{H}_L$ très important. Ainsi le noyau et soumis au champ résultant du champ extérieur appliqué $\vec{H}_0$ et du champ local $\vec{H}_L$.

Il existera donc un déplacement de la raie, qui sera important du fait même de l'importance du champ local.

Puisque la configuration électronique influe sur la résonance magnétique des noyaux environnants, nous sommes amenés à préciser les modes de couplage entre noyaux et électrons.

Deux modes de couplages sont possibles:

a) Couplage dipolaire.

Il s'agit de l'interaction magnétique dipôle-dipôle entre noyau et électron célibataire. L'énergie est de la forme:

$$\frac{1}{r_3} [\vec{I} \cdot \vec{S}] - \frac{3 (\vec{I} \cdot \vec{r}) (\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \tag{65}$$

$\vec{I}$ est le vecteur spin nucléaire
$\vec{S}$ est le vecteur spin électronique
$\vec{r}$ vecteur joignant le noyau à l'électron.

b) Couplage de contact.

L'électron en mécanique quantique n'est pas parfaitement localisé, mais possède dans l'espace une probabilité de présence proportionnel à $\Psi\Psi^*$, Ψ étant la fonction d'onde électronique. On conçoit que si cette probabilité de présence n'est pas nulle au niveau du noyau il existe un fort couplage entre les deux spins. La théorie quantique montre alors que ce couplage est formellement équivalent à un couplage scalaire entre les spins électronique et nucléaire.

Ainsi l'interaction de contact est de la forme $A\ (\vec{I}.\vec{S})$, le terme A étant par définition la constante de couplage.

Pour le DPPH, Gutowsky, appliquant une théorie générale de Mac Connell, a émis l'hypothèse que les interactions de contact étaient bien supérieures aux interactions dipolaires, donc en fait prépondérantes. Cela revient à dire que le terme A de couplage est relativement important. Puisque le couplage entre électron et noyau est important, il en résulte un champ local intense. Le déplacement de raie qui en résulte, appelé « déplacement paramagnétique », est beaucoup plus grand que les déplacements chimiques (chemical shift) habituels, dus au diamagnétisme local dans les liquides organiques.

2. *Etude du déplacement paramagnétique.*

Considérons un électron isolé, placé dans un champ magnétique constant H_0. Son énergie potentielle dans le champ (énergie de Zeeman) vaut:

$$W_e = -\gamma_e \hbar (\vec{S} \cdot \vec{H}) \qquad (66)$$

γ_e = rapport gyromagnétique électronique.

Considérons ensuite un système électron + proton; son énergie potentielle vaut:

$$-W_e = \gamma_e \hbar (\vec{S}\ \vec{H}_0) + \gamma_N \hbar (\vec{I}\ H_0) + A (\vec{S} \cdot \vec{I}) \qquad (67)$$

Supposons que H_0 soit dirigé selon O_z. Seuls comptent pour les calculs de niveaux d'énergie, les composantes de $\vec{S}$ et $\vec{I}$ selon O_z.

$$-W_e = \gamma_e \hbar\, S_z\, H_0 + \gamma_N \hbar\, I_z\, H_0 + A\, S_z\, I_z\ . \qquad (68)$$

Soit une résonance nucléaire: I_z varie de $-\frac{1}{2} \rightleftarrows +\frac{1}{2}$

$$\Delta W = \gamma_N \hbar H_0 + A S_z = \hbar \omega_N = \hbar \gamma_N H \,, \tag{69}$$

H champ total agissant

$$H = H_0 + \frac{A}{h \gamma_N} S_z = H_0 + H_L \,. \tag{70}$$

Le champ local est donc de la forme:

$$H_L = \frac{A}{h \gamma_N} S_z \,. \tag{71}$$

S_z varie rapidement par rapport à la fréquence de Larmor des noyaux. En effet, l'électron a une durée de vie limitée par les échanges d'énergie spin-réseau et spin-spin. Il se renverse donc rapidement des états spin parallèle à spin-antiparallèle et inversement. D'autre part dans les radicaux libres, tels que le DPPH, l'électron libre paramagnétique est soumis à une importante interaction d'échange. Il peut être considéré comme voyageant très vite d'une position à l'autre; l'étroitesse de la raie électronique est d'ailleurs due à cet effet. Ainsi le noyau n'est sensible qu'à la valeur moyenne $\overline{H}_L$ du champ local.

$$\overline{H}_L = \frac{A}{\hbar \gamma_N} \bar{S}_z \tag{72}$$

$$\bar{S}_z = \text{valeur moyenne de } S_z \,.$$

Soit N^+ la population du niveau d'énergie électronique le plus élevé, N^- la population du niveau d'énergie le plus bas, la statistique de Boltzmann donne:

$$\frac{N^-}{N^+} = e^{\frac{2\mu_e H_0}{kT}} \tag{73}$$

puisque $\Delta E = 2\mu_e H_0$

T étant la température du réseau

$$\frac{N^-}{N^+} \cong 1 + \frac{2\mu_e H_0}{kT} \tag{74}$$

$$\bar{S}_z = \frac{1}{2}\frac{N^- - N^+}{N^- + N^+} = \frac{1}{2}\frac{\mu_e H_0}{kT} \tag{75}$$

$$\bar{H}_L = \frac{A\mu_e}{2\hbar\gamma_N k}\frac{H_0}{T}. \tag{76}$$

Le champ local étant $\bar{H}_L$, la raie est déplacée de $\Delta H = -\bar{H}_L$.

En posant $A = \gamma_e h a_{\mathscr{H}}$ pour définir la constante, $a_{\mathscr{H}}$ que l'on appellera le facteur de décomposition de la résonance de spin électronique, on obtient, puisque $\mu_e = \gamma_e I\hbar = g\beta I$:

$$\Delta H = -a_{\mathscr{H}}\left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)\frac{g\beta H_0}{4kT}. \tag{77}$$

Le DPPH est un radical libre organique polyatomique stable, qui se caractérise par une durée de vie extrêmement longue, pratiquement indéfinie à l'état solide.

Sa formule brute est de la forme:

$$(C_6H_5)_2 - N - \underset{\cdot}{N} - C_6H_2(NO_2)_3$$

Dans une molécule de DPPH il existe douze protons: dix dans les radicaux phényl et deux dans les radicaux picryl. Admettons que les deux groupements phényl soient équivalents. On peut alors diviser les protons en quatre groupes de types différents par leur environnement.

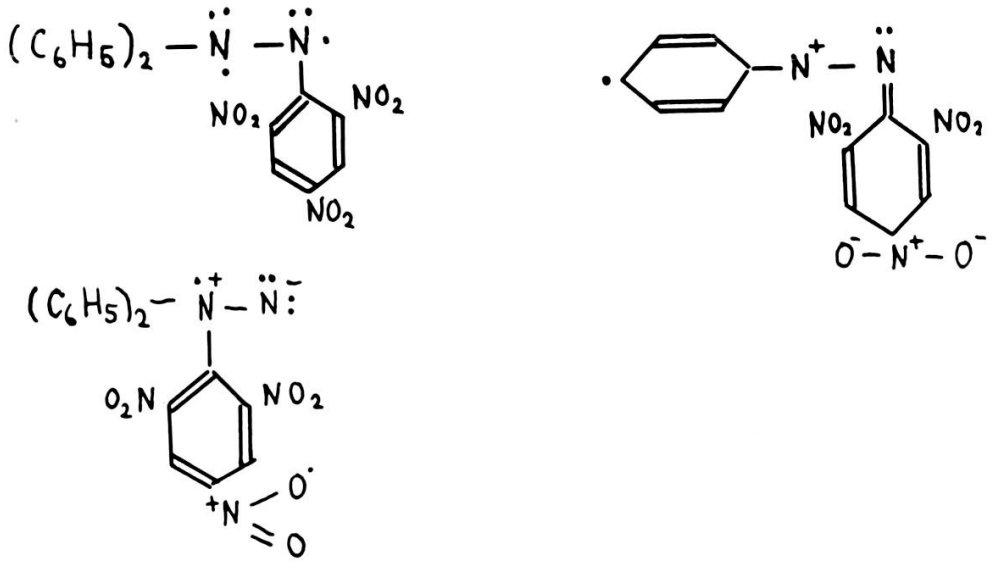
4 ortho phényl
4 méta phényl
2 para phényl
2 méta picryl

Ce simple examen de la structure chimique montre qu'il est probable que ces différentes sortes de protons auront des coefficients de couplage A différents. Donc il peut exister une véritable structure de raie de résonance. Cette structure est liée à la répartition de la densité de spin célibataire; mais aussi est-il nécessaire de connaître la formule développée.

La stabilité du radical libre étudié peut s'expliquer par un phénomène appelé par les chimistes « résonance », lié à la possibilité d'écrire différentes formules développées du corps. Ces formules sont

des formules limites, chacune étant affectée d'une probabilité de présence, fonction de la température, et entre lesquelles oscille la formule réelle du corps.

Voici quelques exemples de formules possibles [3]:



L'électron non apparié est donc en fait délocalisé, et se trouve aussi bien sur l'un ou l'autre azote, ou dans les cycles benzéniques. Remarquons que certaines structures sont plus « ioniques » que les autres. Ce mode sommaire de prévision a été confirmé par des calculs détaillés de Mc. Connell, qui a montré en plusieurs articles [44, 45, 46] les deux points importants suivants:

Les orbitales effectuées de l'électron sont du type hybride $\pi\sigma$ qui assurent une probabilité de présence effective notable sur les H envisagés.

Ces orbitales font prévoir des densités de présence de spin très différentes pour les divers groupes de protons que nous avons distingués. Sur certains de ces groupes (ceux qui ont un déplacement positif), la théorie prévoit même une densité négative de spin, c'est-à-dire un effet du genre diamagnétique, alors que sur les autres- l'effet est un paramagnétisme normal.

3. *Préparation des échantillons de DPPH.*

Lothe et Eia [29] ont recristallisé le DPPH dans divers solvants, et trouvé que la préparation de ce corps avait une grande importance sur la largeur de raie de résonance électronique. L'étroitesse du spectre

de résonance électronique du DPPH est due aux importantes interactions d'échange des électrons célibataires entre molécules. Il en résulte un effet de moyenne et un rétrécissement des raies. Le recouvrement des orbitales semblerait de nature à expliquer ce rétrécissement d'échange. Ainsi quand la distance entre radicaux libres du cristal augmente, on peut s'attendre à ce que l'effet d'échange soit réduit et la raie électronique plus large.

Nous avons vu au chapitre précédent l'existence et la nature du couplage noyau-électron. Donc toute perturbation dans la nature du spectre de résonance électronique, influe en résonance nucléaire.

Les travaux de Lothe [29] et Berthet [7] ont montré qu'il existe pour le DPPH cristallisé dans le benzène, une maille de cristallisation de formule

$$[(C_6 H_5)_2 - N - \dot{N} - C_6 H_2 (NO_2)_3 \ , \ C_6 H_6] \ .$$

Il en résulte pour ce genre d'échantillons de nombreux inconvénients:

a) Les distances entre radicaux libres sont augmentées, et la raie de résonance électronique sera large.

b) Le fait de ne pas obtenir du DPPH pur est très gênant puisque la largeur de raie varie d'un échantillon à l'autre selon le mode de préparation et le degré de pureté.

c) Les protons du benzène sont nombreux dans les molécules. Ils possèdent une structure de résonance nucléaire qui leur est propre et qui perturbe celle du DPPH.

Nous avons donc été amené à modifier la préparation du DPPH, en recristallisant celui-ci dans des solvants tels que $HCCl_3$, CCL_4 et CS_2, qui possède peu ou pas de protons, et dont l'influence directe sur la résonance magnétique nucléaire du DPPH risque d'être moins importante. Nous avons également essayé d'obtenir du DPPH aussi pur que possible, et pour éviter le benzène de cristallisation, nous avons préparé le DPPH dans le chloroforme.

4. *Dispositifs expérimentaux.*

a) *Spectrographe utilisé.*

De la température ordinaire à 20° K nous avons utilisé un spectrographe du type auto-oscillateur et un balayage en champ.

L'ensemble de l'appareillage, représenté dans la figure 34, comporte tout d'abord:

l'auto-oscillateur Clapp avec la sonde contenant le circuit oscillant et l'échantillon paramagnétique,
l'enregistreur,
l'électro-aimant,
le dispositif de modulation du champ magnétique directeur.

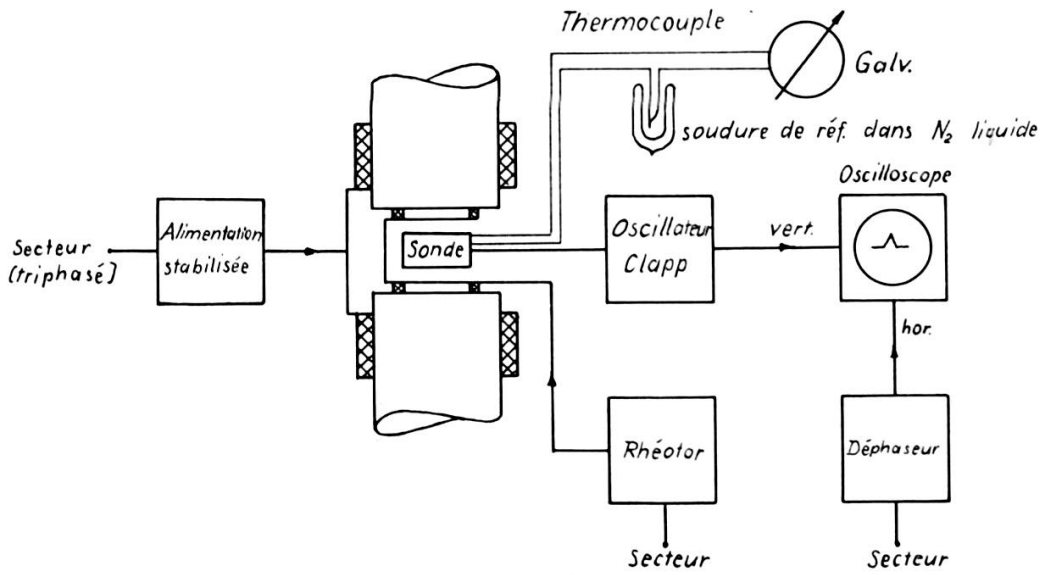


Fig. 34.
Schéma de principe du spectromètre.

L'autodyne était analogue à celui décrit précédemment. Pour les expériences à 60 Mc/s nous avons cependant choisi pour les capacités C_1, C_2 des valeurs plus faibles (10 et 22 pF).

La sonde qui constitue la partie la plus délicate du spectrographe était adaptée aux essais avec l'hydrogène liquide. Elle est munie d'un thermocouple qui permettait de mesurer la température au cours de l'expérience.

La figure 35 montre une coupe verticale à travers la sonde. Elle consiste dans un tube en laiton fermé d'un côté par un couvercle muni d'un pas de vis. Cette extrémité du tube forme la tête de sonde et contient la bobine H.F. et l'échantillon. Ce dernier est versé par le haut et occupe tout le fond du tube. Le DPPH est ainsi en contact immédiat avec les parois et le thermocouple.

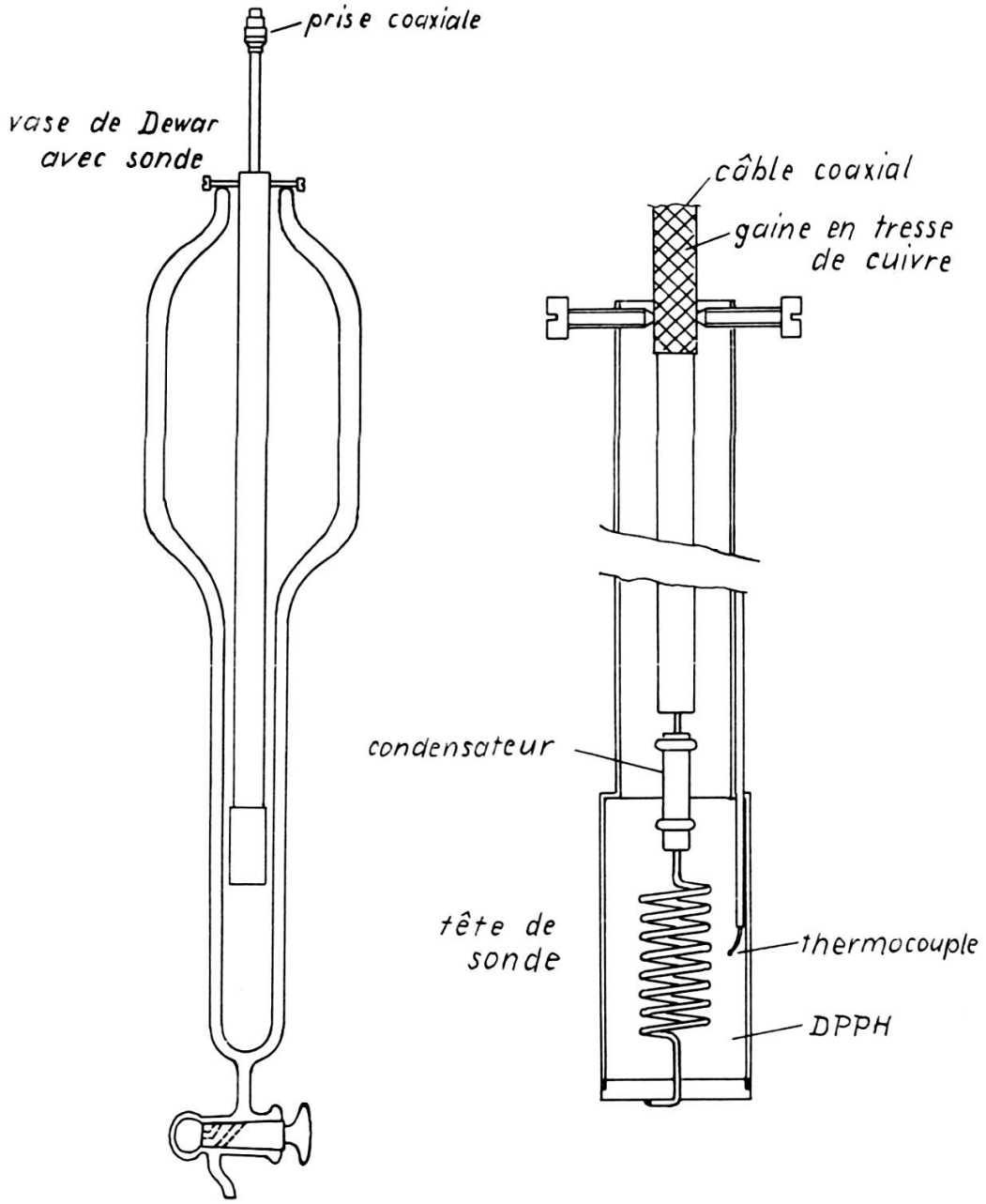


Fig. 35.

Pour rendre la tête de sonde étanche à l'hydrogène, nous avons appliqué de la graisse aux bisulfures de molybdène aux endroits critiques (pas de vis et trous pour laisser passer les fils du thermocouple). Cette graisse se solidifie à basse température, mais reste non cassante à 20° K.

Du fait que la bobine H.F. est entourée par le tube en laiton, elle est blindée vers l'extérieur. Ce blindage diminue le facteur de

surtension du circuit oscillant, mais il est nécessaire pour les raisons suivantes:

L'hydrogène liquide qui entoure la sonde ne doit pas être soumis au champ H.F.; autrement le signal de résonance de l'hydrogène se superposerait à celui du DPPH.

L'influence de l'ébullition doit être éliminée; sans blindage rigide, les bulles provoqueraient un effet microphonique qui ferait « sauter » le signal sur l'écran de l'oscilloscope.

Enfin le ronflement ainsi que d'autres parasites doivent être supprimés.

L'enregistreur était un oscilloscope dont le balayage horizontal était synchronisé avec le champ alternatif à l'aide d'un déphaseur. Les signaux de résonance produits par des alternances positives et négatives coïncidaient parfaitement. On a ainsi pu renoncer à une modulation de la luminosité du spot permettant d'effacer le retour du faisceau électronique. C'était pour nous d'ailleurs une épreuve utile montrant que nous avions pu obtenir un câblage impeccable.

Le champ magnétique était produit par un électro-aimant Beaudouin avec un entrefer de 40 mm. Le diamètre des pièces polaires était de 200 mm. L'homogénéité, mesurée selon la méthode de Benoît et Sauzade [5, 36] était suffisante pour nos expériences, c'est-à-dire au centre l'inhomogénéité était inférieure à 0,1 gauss/cm.

Dans l'intérêt d'un pouvoir de résolution aussi élevé que possible, nous avons renoncé à utiliser le stabilisateur de champ magnétique décrit précédemment puisqu'il fonctionne seulement pour une valeur de 7000 gauss.

Nous avons excité l'aimant par un courant fourni par une alimentation stabilisée à transistors construite par Conard selon les plans de Sauzade [37]. Les bobines montées en série-parallèle (résistance 4 à 5 ohms) comportent 3200 spires et sont parcourues par un courant magnétisant de 40 ampères au maximum correspondant à un champ de 16.000 gauss environ.

La modulation du champ directeur était réalisée par deux bobines de 8 cm de diamètre, calées entre les pièces polaires. Les bobines de balayage étaient alimentées par un rhéotor, branché au secteur.

Les expériences à l'hélium liquide ont été faites au laboratoire du professeur Spence (Michigan State University) à 10 Mc/s avec un spectrographe « lock-in » à balayage en fréquence.

Les déplacements étaient mesurés par rapport à un signal de référence, qui, suivant le domaine de température, était celui de l'eau, d'une huile minérale, ou de l'hydrogène liquide.

b) *L'étalonnage du champ de champ de balayage.*

La précision avec laquelle le déplacement ΔH peut être mesuré dépend surtout de la précision de l'étalonnage du champ alternatif.

Les méthodes d'étalonnage pratiquées jusqu'à présent dans notre laboratoire étaient les suivantes [16]:

On place une bobine de fluxmètre dans l'entrefer et l'on mesure la valeur efficace de la tension alternative produite à ses bornes par l'induction du champ de balayage. Cette mesure est faite avec un voltmètre à grande résistance d'entrée. Soit e_{eff} la tension mesurée et S la surface totale de la bobine; on obtient facilement

$$\hat{h} = \sqrt{2}\,\frac{e_{\text{eff}}}{\omega S}\,10^8 \,. \qquad (78)$$

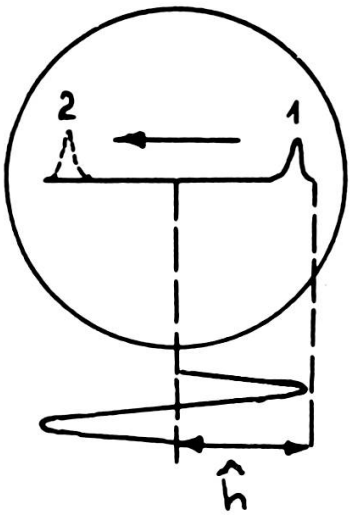


Fig. 36.

Etalonnage du champ de balayage.

On peut aussi mesurer les fréquences ω_1 et ω_2 de l'oscillateur pour lesquelles la résonance se produit aux extrémités de la trace du balayage de l'oscillographe (fig. 36). On a alors immédiatement

$$2\hat{h} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma} \,. \qquad (79)$$

Il faut avoir bien soin de s'assurer de la constance du courant de l'électro-aimant (c'est-à-dire du champ H_0) durant la mesure.

Cependant aucune de ces méthodes n'atteint une précision supérieure à 5%. La deuxième méthode, par exemple, est basée sur la soustraction de deux valeurs très voisines. Si le champ de balayage à mesurer est relativement petit, cette méthode devient impratiquable.

J'ai proposé et réalisé un autre système d'étalonnage très simple, mais beaucoup plus précis.

L'idée directrice est de moduler la fréquence f_0 de l'autodyne sinusoïdalement en amplitude par une « basse fréquence » f_1. Le spectre de Fourier de la porteuse modulée se compose donc essentiellement de 3 fréquences f_0, f_0+f_1, f_0-f_1.

Si la bobine du circuit oscillant de l'autodyne est soumise à un champ magnétique balayé autour de la valeur de résonance H_0 on peut par conséquent explorer un spectre de trois raies (voir fig. 37). La distance entre les deux signaux extérieurs correspond à un champ égal à $2\omega_1 \gamma^{-1}$ (γ = rapport gyromagnétique de l'échantillon).

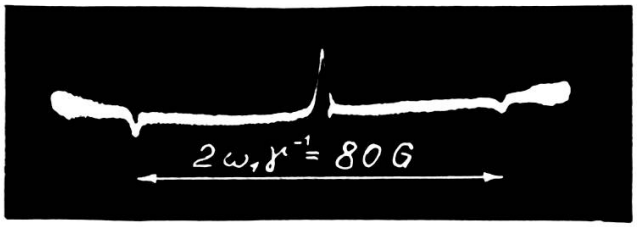


Fig. 37.

Spectre comportant trois signaux de résonance, fourni par une autodyne modulée en amplitude.

Dans ces conditions l'étalonnage d'un champ de balayage est ramené à une simple mesure de fréquence. Cette méthode ne nécessite même pas un champ directeur rigoureusement stable.

La précision dépend en principe seulement de la précision avec laquelle f_1 peut être mesuré.

L'autodyne dotée d'une modulation en amplitude est schématisée dans la figure 38. Il comporte une double triode dont la première triode est destinée à produire les oscillations H.F. Le montage est en effet analogue à celui d'un oscillateur Clapp. La deuxième triode est montée en « cathode follower »; sa grille est commandée par le signal B.F. qui module la porteuse par l'intermédiaire de la résistance cathodique commune (résistance ohmique de la self de choc H.F.).

La première triode assure en même temps la détection et la préamplification du signal. Pour supprimer la fréquence modulatrice f_1 qui est également détectée avec les signaux de résonance, nous avons branché en parallèle avec la résistance de charge un circuit résonnant, série de haute qualité, accordé sur la fréquence f_1.

Pour étalonner le champ de balayage, on peut se servir de la même sonde qu'on utilise pour l'étude de l'échantillon. Il faut seulement remplacer l'échantillon à étudier par une solution aqueuse de nitrate ferrique qui donne des raies très intenses. La figure 37 montre un oscillogramme avec un spectre de trois raies pris dans un champ directeur de 14.000 gauss environ. La fréquence modulatrice f_1 était 170 Kc/s ce qui correspond à une distance entre les deux pics extérieurs de 80 gauss.

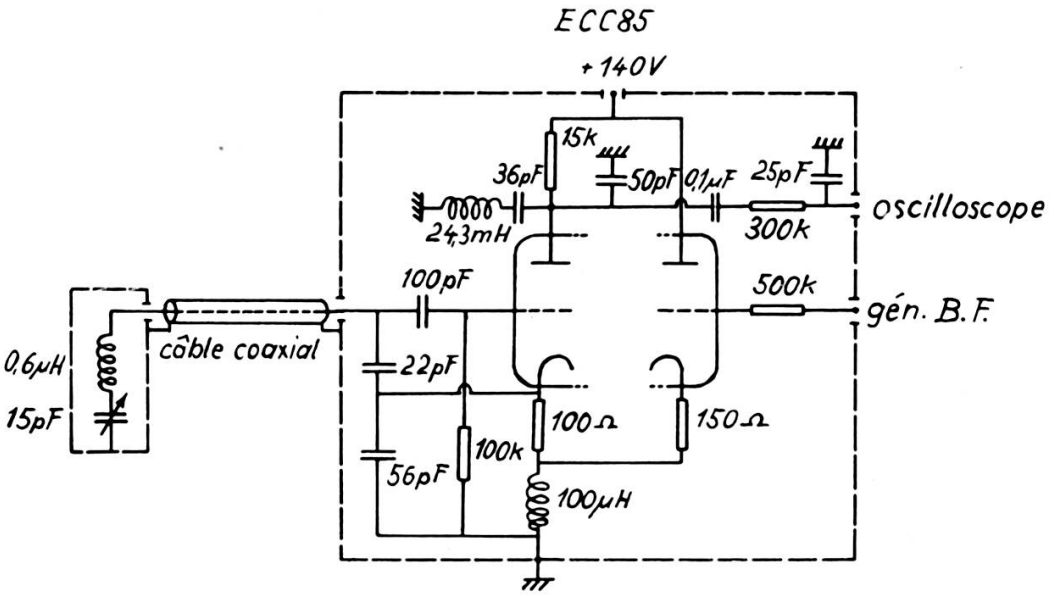


Fig. 38.

Autodyne avec modulation en amplitude.

c) *Le vase Dewar.*

Pour les essais avec l'hydrogène liquide, nous avons utilisé un récipient en verre à double paroi [26] muni d'un col étroit et prolongé par une queue non argentée suffisamment étroite pour être glissée dans l'entrefer de 40 mm qui est encore légèrement réduit par l'épaisseur des bobines de balayage.

Le robinet à vide est placé à l'endroit le plus chaud du vase de Dewar (voir fig. 35) pour éviter les tensions de dilatation du verre.

Du fait que le vase n'est pas entouré d'une enceinte d'azote, l'hydrogène s'évapore assez rapidement. Ce n'est d'ailleurs pas un inconvénient, au contraire; ainsi un courant d'hydrogène gazeux

assez fort se forme à l'entrée du vase repoussant l'air qui se solidifierait à l'intérieur.

Cette évaporation nous laissait cependant suffisamment de temps pour étudier la résonance du DPPH à la température de l'hydrogène liquide (environ 10 min.).

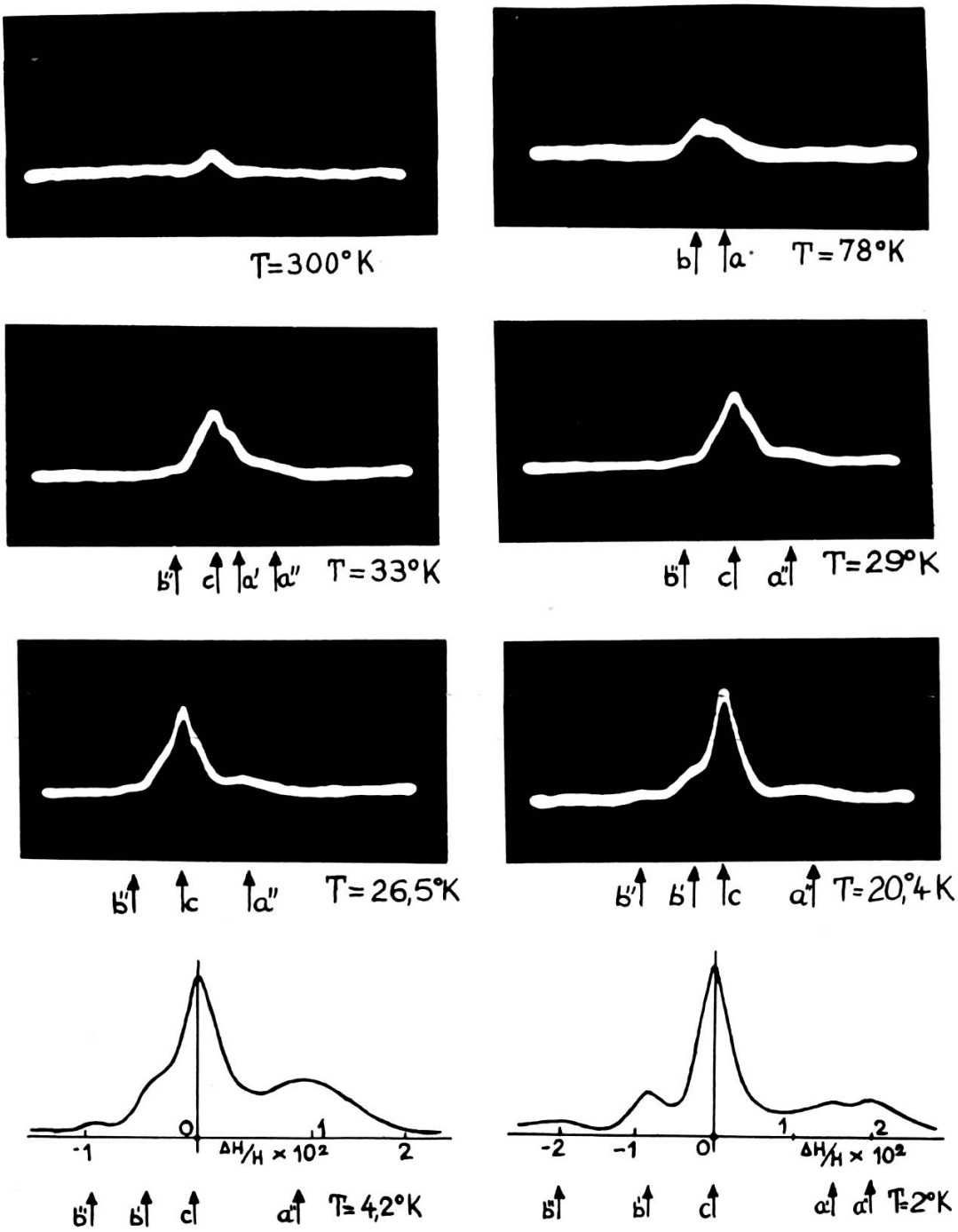


Fig. 39.

5. *Résultats.*

Nous avons d'abord étudié l'influence de la préparation du DPPH en utilisant des échantillons cristallisés respectivement dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone [23].

Les produits cristallisés dans $CHCl_3$, CCl_4, CS_2 donnent des résultats sensiblement identiques. Celui préparé dans C_6H_6 donnait, dans les mêmes conditions, un spectre moins bien résolu (voir fig. 44 et 45). Comme nous l'avons déjà indiqué, le dernier produit est en fait un complexe d'addition 1 : 1, DPPH$+C_6H_6$. La raie des protons du benzène se superpose à celle du DPPH et masque partiellement sa structure.

La figure 39 donne l'évolution de la résonance du DPPH cristallisé dans le CCl_4 en fonction de la température. A la température ordinaire, on obtient une raie unique, non déplacée, de forme triangulaire [8]. Nous avons chauffé l'échantillon jusqu'à environ 80° C sans modification notable de la raie.

Quand on abaisse la température, le pic s'élargit et se décompose en deux raies assez nettement distinctes à la température de l'azote liquide; l'une (a) est déplacée vers les champs croissants, l'autre (b) vers les champs décroissants. Puis entre ces deux raies, en apparaît une troisième (c), non déplacée, dont l'intensité devient rapidement très importante. Simultanément, on observe un dédoublement de la raie (a) en (a') et (a'') et de la raie (b) en (b') et (b''). Ce dédoublement est d'abord plus ou moins voilé par la croissance de la raie (c) mais à 2° K on voit distinctement les cinq raies (a') (a''), (c), (b') (b'').

Les six premiers clichés sont des oscillogrammes fournis par le spectrographe autodyne à 60 Mc/s (balayage total 126 gauss). Les deux derniers spectres ont été obtenus en intégrant la « dérivée d'absorption » fournie par le « lock-in » fonctionnant à 10 Mc/s.

Nous avons ensuite vérifié, en opérant à diverses fréquences que les déplacements ΔH obéissaient à la formule (76), proportionnels au champ directeur H_0 (aux erreurs d'expériences près, soit 5% environ). La figure 43 montre par exemple le spectre du DPPH à 42,6 Mc/s et 20,4° K.

Sur la figure 46, nous avons porté le rapport $\Delta H/H$ pour les différentes raies identifiées. Dans tout le domaine de température où

elles sont résolues (jusqu'à 50° K environ) les raies (a') (a'') (b') (b'') ont des déplacements rigoureusement proportionnels à $1/T$ en accord avec la loi [76]. D'autre part, on voit clairement sur le graphique, que les raies (a) et (b) observées à températures plus élevées résultent de la fusion respectivement de (a') et (a'') et de (b') et (b'').

De nos mesures, on peut déduire la valeur de la constante de couplage A de la formule (76) pour chacune des quatre raies. Le résultat est donné dans le tableau I. Dans le même tableau, nous citons les valeurs calculées par Gutowsky [21] pour les quatre groupes de protons non équivalents du radical. La comparaison permet d'identifier les protons responsables de chacune des raies observées. Les valeurs de $(A/\hbar\gamma_e)$ calculées sont nettement supérieures aux valeurs observées, mais leurs rapports sont en assez bon accord avec l'expérience.

TABLEAU I.

Valeurs de $(A/\hbar\gamma_e)$, en Oe, déduites de nos expériences		Valeurs de $(A/\hbar\gamma_e)$; calculées par Gutowsky [21]	
Raie		Groupe de protons	
a''	— 1,81	ortho-phényl	— 3,00
a'	— 1,36	para-phényl	— 2,79
b'	0,805	méta-phényl	1,58
b''	1,70	méta-picryl	2,20
c	raie non déplacée		

La raie centrale (c), observée au-dessous de 40° K environ, n'était pas prévue par le calcul de Gutowsky. Ce calcul est mené selon la méthode de « liaison de valence ». Or il faut admettre, pour interpréter le fort moment dipolaire du radical [42, 43], que les structures covalentes sont en résonance avec des structures à liaison ionique. Nous pensons que le poids statistique de ces dernières structures augmente brusquement lorsque la température descend au-dessous de 50° K. Afin d'éprouver cette hypothèse, nous avons mesuré la constante diélectrique ε_r de l'échantillon en fonction de la température. Le moment dipolaire des structures ioniques est en effet bien supérieur à celui des structures purement covalentes. La figure 47 montre que ε_r subit bien une brusque augmentation lorsque la température

descend au-dessous de 55° K. Ce changement de structure permettra sans doute d'interpréter également les anomalies observées dans la résonance électronique des monocristaux à basse température: augmentation de l'anisotropie [38], et dédoublement anisotrope de la raie [7].

Au chapitre « dispositifs expérimentaux » nous avons cité les raisons qui nous ont engagé à utiliser une sonde blindée. Le désavantage d'une sonde blindée consiste — comme nous l'avons indiqué —

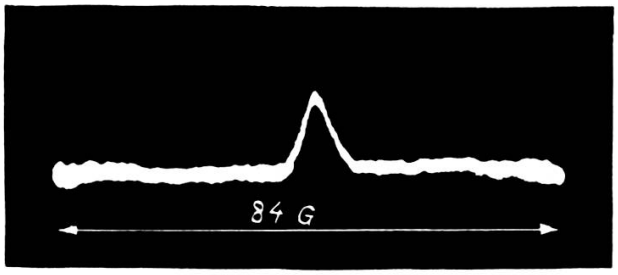


Fig. 40.
Signal de résonance nucléaire du DPPH à la température ordinaire.

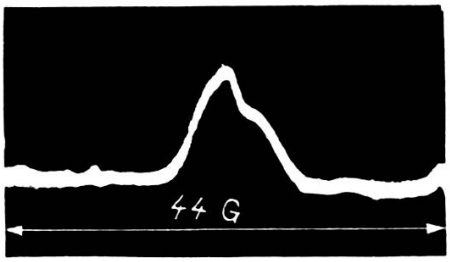


Fig. 41.
Signal de résonance nucléaire du DPPH à 77_0 K.

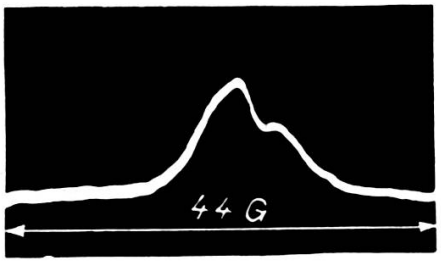


Fig. 42.
Signal de résonance nucléaire du DPPH à 59° K.

Les signaux étaient obtenus avec une sonde non blindée dans un champ directeur de 13,5 kG.

dans la diminution du facteur de surtension, provoquée par les courants de Foucault. L'intensité du signal de résonance est par conséquent réduite selon la relation (8).

Les figures 40, 41, 42, montrent des oscillogrammes pris avec une sonde blindée. On constate une différence nette par rapport à ceux pris avec une sonde blindée à la même température.

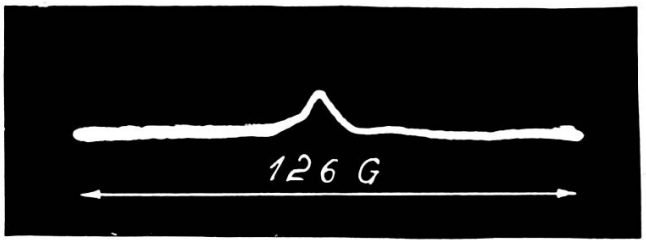


Fig. 43.
Signal de résonance nucléaire du DPPH à 20,4° K
(H_0 = 10 kG).

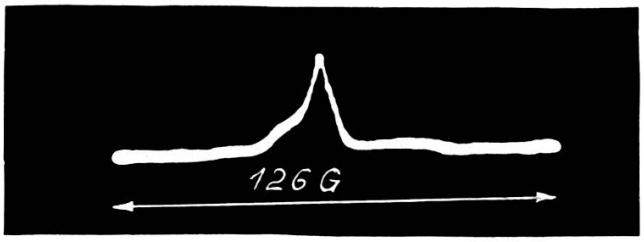


Fig. 44.
Signal de résonance nucléaire du DPPH,
cristallisé dans le CS_2 à 20,4° K (H_0 = 14 kG).

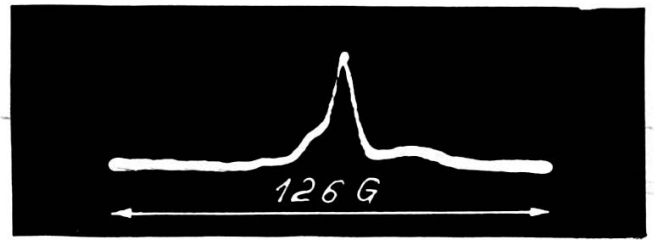


Fig. 45.
Signal de résonance nucléaire du DPPH,
cristallisé dans le C_6H_6 à 20,4 ° K (H_0 = 14 kG).

L'oscillogramme 40 représente le signal de résonance du DPPH en forme de poudre à la température ordinaire; on constate bien la forme triangulaire et symétrique de la raie. La largeur de raie à mi-hauteur est de 5,2 gauss.

L'oscillogramme 41 était obtenu à la température de l'azote liquide sous pression atmosphérique, 42 sous pression réduite (38 mm Hg) c'est-à-dire en pompant sur l'azote [3].

Conclusions.

Nous avons construit un appareil qui permet de stabiliser un courant continu par la résonance paramagnétique électronique du DPPH, et qui s'applique aussi à la mesure et la stabilisation d'un champ magnétique d'un électro-aimant en utilisant la résonance nucléaire de l'eau. La stabilité obtenue est de 5.10^{-6} pendant la durée d'une heure grâce à la stabilisation de l'autodyne par un quartz piézoélectrique.

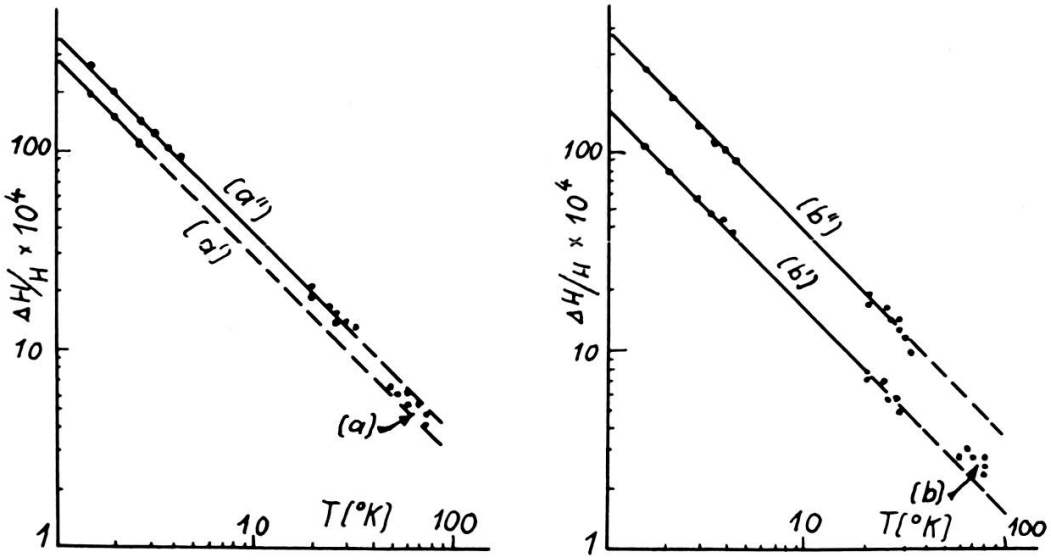


Fig. 46.

Rapport $\frac{\Delta H}{H}$ en fonction de T pour les raies identifiées.

Nous avons ensuite créé un appareil permettant l'étalonnage d'un champ magnétique dynamique avec une précision d'au moins 5%. Il s'agit ici d'un dispositif de mesure original qui représente une amélioration du point de vue métrologique, et qui facilite l'étalonnage d'un champ de balayage.

Enfin nous avons réalisé un spectromètre avec lequel nous avons étudié la résonance magnétique des protons du DPPH entre 20,4° K et 350° K à différentes fréquences (30-60 Mc/s).

Les séries d'expériences ainsi effectuées ont permis avec celles de Spence, de préciser la structure du DPPH:

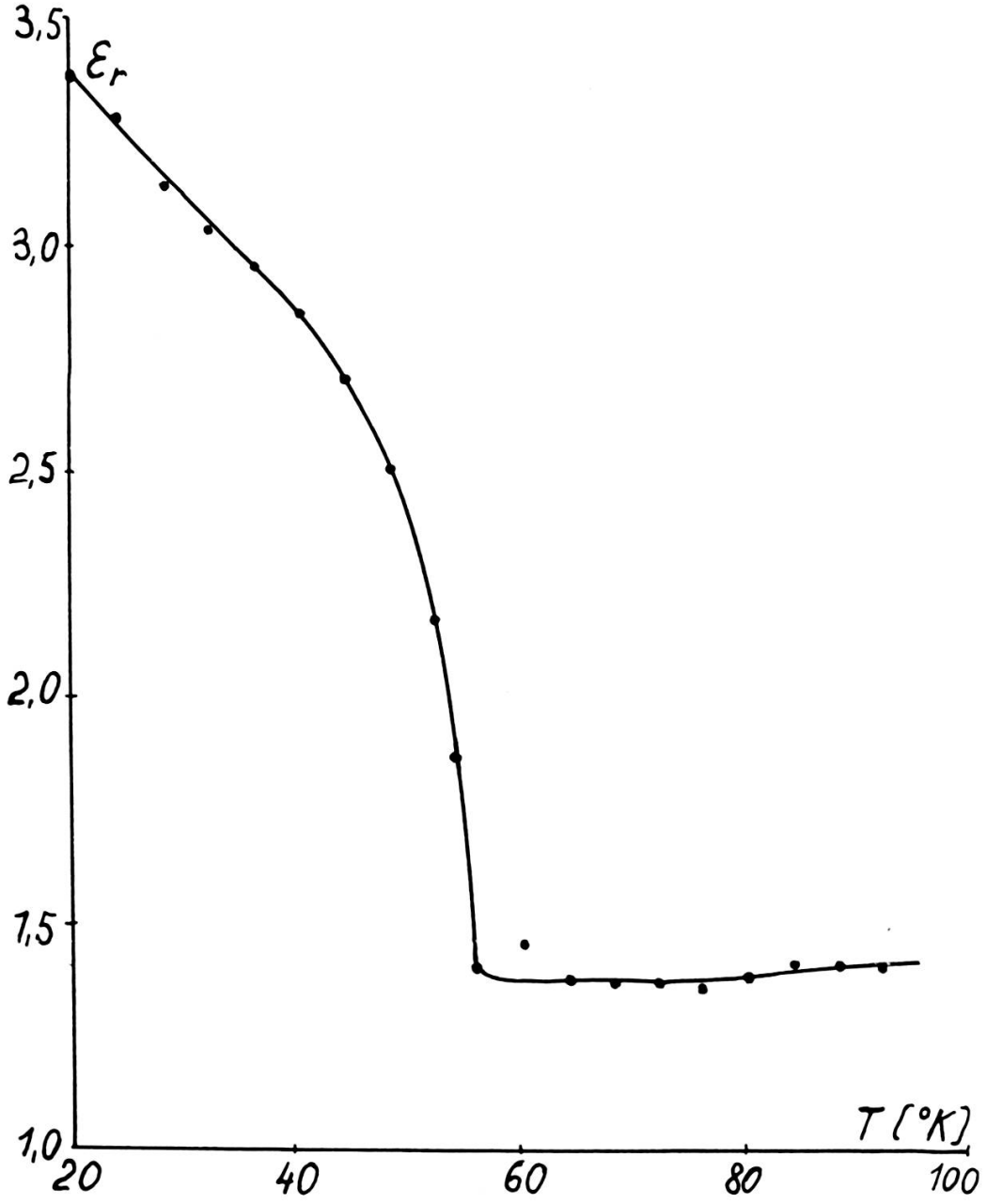


Fig. 47.

Constante diélectrique ε_r du DPPH en fonction de la température.

1. Aux très basses températures la raie se décompose en quatre pics correspondant aux quatre groupes de protons de la molécule, et en un pic non déplacé, dont l'importance croît rapidement pour $T < 55°$ K.

2. Les « déplacements paramagnétiques » observés sont rigoureusement proportionnels à $\frac{T}{H}$, tout comme les « chemical shifts » diamagnétiques habituels.
3. L'apparition de la raie (*c*) non déplacée semble due à l'apparition d'un équilibre pour $T < 55°$ K entre structures covalentes et structures ioniques.

Ce spectromètre a donné d'excellents résultats. Le rapport signal sur bruit de fond relativement élevé, en particulier aux basses températures. Ce fait nous a permis d'opérer avec un balayage large rendant possible l'exploration du spectre d'absorption en une seule alternance, c'est-à-dire en une centième de seconde.

Les avantages ainsi obtenus par rapport à un « lock-in » sont évidents:

observation directe de l'évolution de la raie en fonction de la température sur l'écran de l'oscilloscope pendant le réchauffement,
pas de distorsion produite par un « balayage étroit » trop large,
le champ directeur ne doit pas être rigoureusement stable.

Dans tous les travaux que nous avons effectués, nous rencontrons toujours l'auto-oscillateur Clapp dans l'une ou l'autre forme, qui joue suivant sa fonction — le rôle d'un organe comparateur (dans le système stabilisateur), d'un dispositif d'étalonnage d'un champ alternatif ou d'un spectrographe simple.

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

Je tiens à remercier M. le professeur P. Grivet, qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire, et qui m'a proposé un travail si important et intéressant.

Je remercie profondément M. J. Hervé, à qui je dois mes connaissances théoriques en RMN, ainsi que M. R. Beauvillain, qui a cristallisé le DPPH avec beaucoup de patience et de compétence dans les différents solvants, et ainsi contribué à ce travail.

Enfin j'exprime ma reconnaissance à M. H. Hahn, qui m'a donné de nombreux conseils précieux.

Pour réaliser ces recherches une aide financière m'a été accordée par le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique; que le

Conseil National de Recherche veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

J'assure enfin ma reconnaissance à M. Laurençon et son équipe qui ont usiné les pièces mécaniques avec une précision et rapidité remarquable.

BIBLIOGRAPHIE

1. Andresen, H., *Z. Angew. Phys. Nuk.*, juillet 1957, pp. 326-333.
2. Andrew, E. R., *Nuclear Magnetic Resonance.* Cambridge University Press, 1956.
3. Beauvillain, R., Diplôme d'études supérieures, Paris, 1960.
4. Becherer, R., R. Reimann, *C. R. Acad. Sci. Paris*, oct. 1959, t. 249, pp. 1340-1342.
5. Benoit, H., M. Sauzade, *C. R. Acad. Sci. Paris*, janvier 1958 t. 246 pp. 579-583.
6. Benz, W., *Elektronische Rundschau*, janvier 1960, pp. 5-9.
7. Berthet, G., thèse, Paris, 1957.
8. Berthet, G., R. Reimann, *C. R. Acad. Sci. Paris*, mars 1958, t. 246, pp. 1830-1832.
9. Buchanan, J. P., *WADC. Tech. Rep.*, 56-156, octobre 1956.
10. Chestnut, H., R. W. Mayer, *Servomechanism and Regulating System Design*, vol. I+II. Ed. John Wiley & sons, N.Y., 1951.
11. Clapp, J. K., *Proc. IRE*, août 1954, pp. 1295-1300.
12. Doetsch, G., *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation.* Ed. Oldenbourg, Munich, 1946.
13. Eklund, K., *Rev. Sci. Instr.*, mai 1959, p. 328.
14. Feldtkeller, R., *Einführung in die Siebschaltungstheorie der elektrischen Nachrichtentechnik.* Ed. S. Hirzel, Zurich, 1950.
15. Fric, C., *C. R. Acad. Sci. Paris*, juillet 1959, t. 249, pp. 80-82.
16. Gabillard, R., thèse, Paris, 1952.
17. —— *C. R. Acad. Sci. Paris*, octobre 1953, t. 237, pp. 705-708.
18. Gille, J. C., P. Decaulne, M. Pflegrin, *Théorie et calcul des asservissements.* Ed. Dunod, Paris, 1958.
19. Gray, D. A., *AERE Harwell*, GP/R 1957, juillet 1956.
20. Grivet, P., *La résonance paramagnétique nucléaire.* Ed. CNRS, Paris, 1955.
21. Gutowsky, H. S., H. Kasumoto, T. H. Brown, D. H. Anderson, *Journ. Chem. Phys.*, *30*, 1959, pp. 860-861.
22. Hervé, J., thèse, Paris, 1958.
23. —— R. Reimann, R. D. Spence, à paraître (*Archives des Sciences, Genève*).
24. Jackman, L. M., *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry.* Pergamon Press, London, 1959.
25. James, H. M., N. B. Nichols, R. S. Philips, *Theory of Servomechanisms.* Ed. McGraw-Hill, N.Y., 1947.
26. Kendall White, *Experimental techniques in low temperature physics.* Ed. Clarendon Press, Oxford, 1959.