

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Polarisation dynamique des protons dans le DPPH solide et dans ses solutions
Autor: Tchao, You-Hing
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739666>

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: 05.07.2025

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

Polarisation dynamique des protons dans le DPPH solide et dans ses solutions

par You-Hing TCHAO

Laboratoire d'Electronique et Radioélectricité, Université de Paris

On sait que suivant la nature du couplage électron-noyau (scalaire, dipolaire, etc.) la polarisation dynamique des noyaux, en théorie, se traduit par des effets différents (effet Overhauser, Overhauser inversé, etc.). En pratique on a observé récemment des effets différents pour une même substance, dans diverses conditions. Ici, j'ai étudié la polarisation dynamique des protons du DPPH solide et des protons de benzène contenant du DPPH en solution. Je donne ici les résultats obtenus.

1. DPPH SOLIDE (EN POUDRE)

Le champ directeur étant $H_0 = 19,3 \text{ Oe}$, la fréquence électronique est alors $\nu_e = 54 \text{ MHz}$ et la fréquence nucléaire $\nu_n = 82 \text{ kHz}$. J'ai adopté ces conditions expérimentales pour éviter:

- a) les phénomènes parasites (l'effet à « plusieurs quanta ») que nous avons observé [1] en champ fort;
- b) la superposition des raies électronique et nucléaire de même fréquence, inévitable en champ directeur très faible [2].

Pour chaque valeur de la puissance (54 MHz) j'ai enregistré le signal nucléaire (82 kHz) et le signal électronique (54 MHz) par un spectrographe du type « lock-in » et j'ai mesuré leur largeur et leur amplitude. J'ai aussi enregistré le signal électronique à 82 kHz ($H_0 = 0$) et sa comparaison avec le signal nucléaire *de même fréquence* me permettrait de mesurer le coefficient de fuite [3]: suivant la formule d'Abragam

$$\langle I_z \rangle - I_0 = -\rho f (\langle S_z \rangle - S_0)$$

où f est défini par

$$f = 1 - \frac{T_1}{(T_1)_0}$$

T_1 = temps caractérisant la relaxation des noyaux par l'intermédiaire des électrons.

$(T_1)_0$ = temps caractérisant les autres modes de relaxation.

Le coefficient ρ dépend du type de couplage entre les spins $\vec{I}$ et $\vec{S}$.

$a/\rho = -1$ dans le cas du couplage scalaire.

$b/\rho = 1/2$ dans le cas du couplage dipolaire.

L'appareillage est représenté figure 1; les résultats obtenus sont donnés figures 2, 3 et 4; discussion et comparaison des résultats avec ceux obtenus précédemment avec un champ directeur de 3300 Oe [1]:

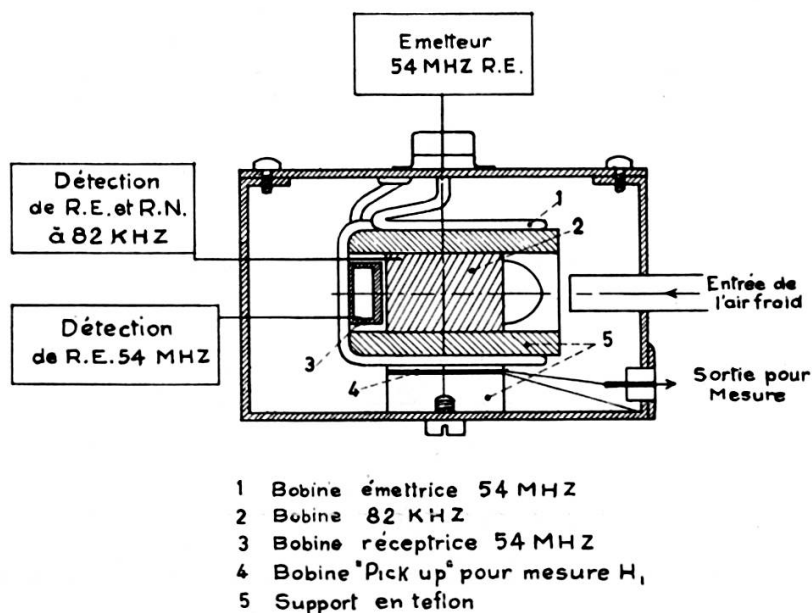


Fig. 1.

a) Amplification du signal

L'effet observé est une amplification du signal d'absorption nucléaire sans retournement. Il s'agit donc de l'effet Overhauser proprement dit, ce qui confirme la nature scalaire du couplage électron-noyau [1, 2, 4, 5]. Le fait que le signal nucléaire atteigne un palier (fig. 3), indique que la saturation de la raie électronique était complète et que j'ai atteint l'effet Overhauser maximal.

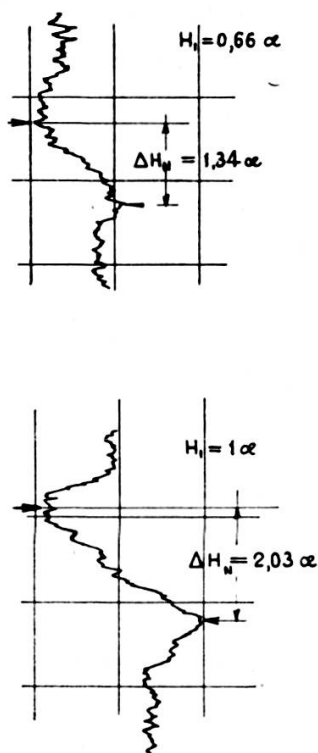
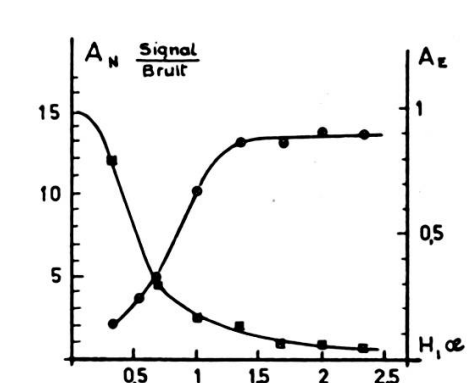
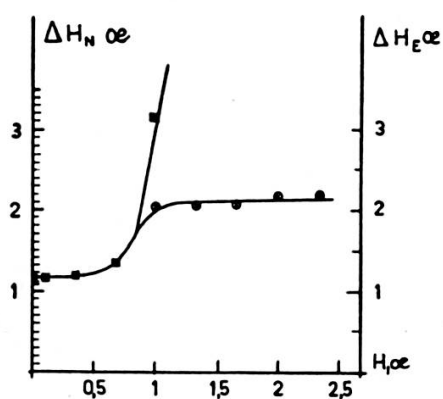


Fig. 2.



- ⊗ l'amplitude A_N de la raie nucléaire 82 KHZ
 ⊗ l'amplitude A_Z de la raie électronique 54 MHZ

Fig. 3.



- ⊗ largeur ΔH_N entre points d'inflexion de la courbe d'absorption nucléaire à 82 KHZ
 ⊗ largeur ΔH_Z entre points d'inflexion de la courbe d'absorption électronique à 54 MHZ

Fig. 4.

D'autre part les résultats obtenus dans les deux cas ($H_0 = 3300$ Oe et 19,3 Oe) (fig. 6) s'interprètent bien par une loi de saturation de la forme:

$$\frac{1}{1 + (\Delta H / H_{IS})^2} \quad \text{avec} \quad H_{IS} = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}$$

On voit par le décalage des deux courbes que le champ de saturation H_{1s} dépend du champ directeur appliqué, ce phénomène est corrélatif à la variation de la largeur de la raie électronique en fonction du champ directeur, que j'ai étudiée en détail dans une expérience indépendante [7] (fig. 5).

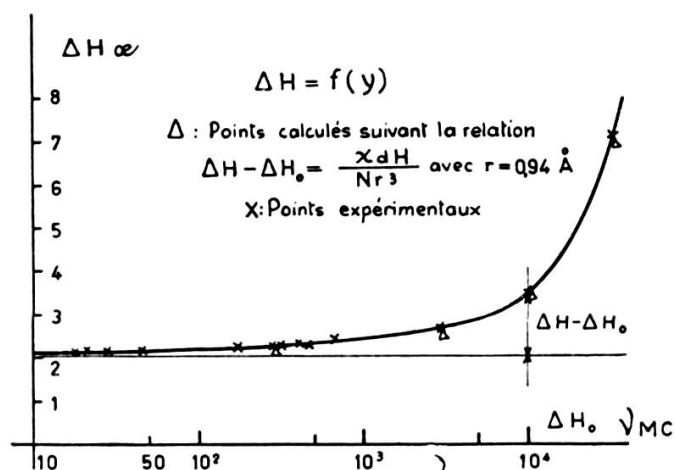


Fig. 5.

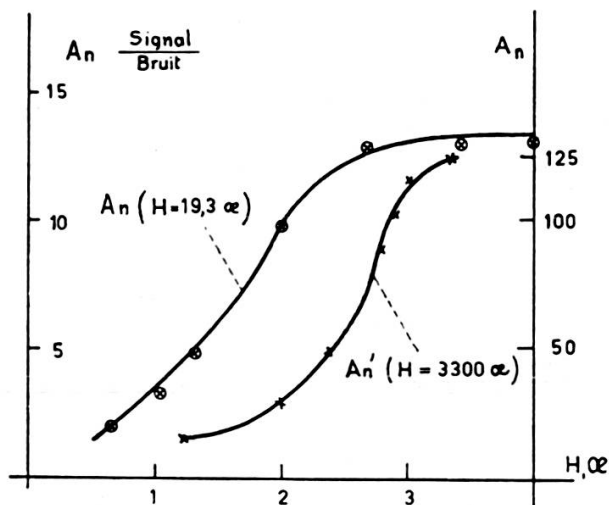


Fig. 6.

b) Largeur de la raie nucléaire

En champ faible ($H_0 = 19.3 \text{ Oe}$) nous n'observons pas le rétrécissement de la raie nucléaire observée dans nos expériences d'effet Overhauser en champ fort [1]. Les rétrécissements étaient dus à la suppression des « déplacements paramagnétiques » [6] lorsqu'on sature la résonance électronique,

mais ici les déplacements paramagnétiques qui sont proportionnels au champ directeur sont négligeables et l'effet de rétrécissement ne peut se manifester. Cette observation confirme donc la théorie de rétrécissement en champ fort donné précédemment.

D'autre part, à la saturation de la raie de R.P.E., nous avons constaté une variation de largeur de raie de R.M.N. en fonction du champ directeur appliqué, analogue à celle de la R.P.E. [7].

Pour $H_0 = 19,3 \text{ Oe}$, la largeur entre points d'inflexion, $\Delta H_n = 2,1 \text{ Oe}$; pour $H_0 = 3300 \text{ Oe}$, la largeur à mi-hauteur est $\Delta H_n = 5,06 \text{ Oe}$.

Je pense que la cause peut être la même dans les deux cas: l'anisotropie diamagnétique des cycles benzéniques, crée au niveau des protons un champ fortement anisotrope proportionnel au champ directeur. D'où un élargissement de la raie de R.M.N. de la poudre du DPPH.

2. POLARISATION DYNAMIQUE DES PROTONS DE BENZÈNE CONTENANT DU DPPH ET DU PLEXIGLAS EN SOLUTION DANS UN CHAMP DIRECTEUR DE 3300 Oe

Dans un liquide contenant des impuretés paramagnétiques des spin nucléaire $\vec{I}$ ($\gamma_n > 0$) et de spin électronique $\vec{S}$ ($\gamma_e < 0$) couplés entre eux par interaction dipôle-dipôle, la polarisation dynamique des protons donne un effet Overhauser inversé. Au contraire [5, 9], dans un cristal diamagnétique contenant des impuretés paramagnétiques, il ne doit pas y avoir d'effet Overhauser pour des noyaux couplés par interaction dipôle-dipôle aux électrons; la disparition de l'effet Overhauser est dû à l'absence de mouvement brownien. On peut donc prévoir que dans un liquide de viscosité variable, l'effet de polarisation dynamique dépendra de la viscosité et s'annulera quand la viscosité devient infinie (verre, etc.).

J'ai donc étudié l'effet Overhauser sur les protons du benzène contenant en solution du DPPH et du plexiglas à différentes concentrations pour faire varier la viscosité.

a) Appareillage

Mes expériences sont effectuées dans un champ directeur de 3300 Oe, la fréquence électronique $\nu_e = 9250 \text{ MHz}$ et la fréquence nucléaire $\nu_n = 14 \text{ MHz}$. Le dispositif hyper-fréquence est celui déjà utilisé pour la double

résonance en champ fort [1]. Le spectrographe de résonance nucléaire est du type du montage de Bloch; la bobine réceptrice (14 MHz) est située à l'intérieur de la cavité; sa position peut être ajustée au moyen d'un système à vis et glissière, le facteur de surtension de cette bobine est augmenté pour un montage à réaction (autodyne fonctionnant en multiplicateur de Q). Cette bobine a pour diamètre $D = 5$ mm et pour longueur $L = 7$ mm. La bobine excitatrice est bobinée autour de la cavité; elle est alimentée par un générateur HF.

La concentration du DPPH dans le benzène est de $M/15$; j'ai préparé neuf solutions de viscosités différentes en dissolvant dans 3 cm^3 de solution de DPPH, respectivement: 0; 30; 60; 90; 120; 150; 180; 210 et 240 mgr de plexiglas.

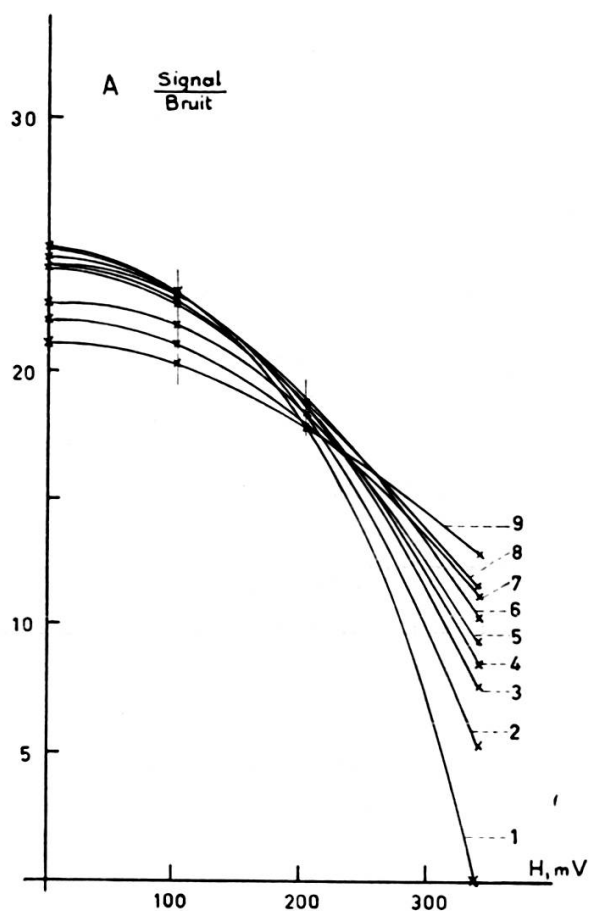


Fig. 7.

L'influence de la viscosité sera discutée ici qualitativement en observant l'effet Overhauser en fonction de la concentration en plexiglas pour une puissance hyperfréquence donnée. J'ai entrepris par ailleurs une étude

précise de la viscosité de ces différentes solutions au moyen du micro-consistomètre Képès [10]. L'interprétation de ces mesures est assez délicate car il s'agit ici des solutions de hauts polymères dont le coefficient de viscosité dépend du gradient de vitesse adopté pour la mesure. Le résultat de ces mesures et l'interprétation quantitative de l'effet Overhauser fera l'objet d'une publication ultérieure.

b) *Résultats obtenus* (fig. 7)

1. La raie de la R.P.E. diminue et s'élargit légèrement quand la viscosité augmente ($\Delta H_E = 18,3 \pm 0,2 \text{ Oe}$ à $\Delta H_E = 19 \pm 0,2 \text{ Oe}$).

2. En absence de champ hyperfréquence, l'amplitude de la raie du R.M.N. des protons de benzène diminue et s'élargit légèrement quand la viscosité augmente ($\Delta H_N = 80 \pm 5 \text{ mOe}$ à $\Delta H_N = 95 \pm 5 \text{ mOe}$). Quand on augmente la puissance du champ hyperfréquence, elle reste sensiblement constante au début et diminue progressivement ensuite; pour une puissance maximum disponible ($H_1 \simeq 3 \text{ Oe}$). On voit que la diminution de l'amplitude des différentes solutions varie en sens inverse de leur viscosité. Comme on est encore très loin de la saturation de la raie de R.P.E. du DPPH en solution ($\Delta H_E \simeq 18,3 \text{ Oe}$), nous n'avons pu observer le passage de la raie de R.M.N. de la forme d'absorption à celle d'émission.

CONCLUSION

On a observé effectivement un début d'effet Overhauser inversé, ce qui confirme la nature dipolaire du couplage entre électron-noyau. D'autre part quand la viscosité augmente, l'effet Overhauser inversé est sensiblement diminué, ce qui confirme les prévisions que nous avons formulées.

Je remercie MM. Vallet et de Vries, du Service de Recherche fondamentale de la Compagnie de Saint Gobain, grâce à qui j'ai pu effectuer les mesures de viscosité de ces différentes solutions au micro-consistomètre Képès.

RÉFÉRENCES

1. TCHAO, Y. H. et J. HERVE, *C. R.*, 250, 700, 1960.
2. —, Colloque Ampère, Pise, septembre 1960.
3. ABRAGAM, A., Colloque du C.N.R.S., 1958.
4. OVERHAUSER, A. W., *Phys. Rev.*, 92, 411, 1952.

5. ABRAGAM, A., *Phys. Rev.*, 98, 172, 1955.
 6. HERVE, J., R. REIMANN et R. D. SPENCE, Colloque Ampère, Pise, septembre 1960.
 7. TCHAO, Y. H., *C. R.*, 251, 668, 1960.
 8. BERTHET, G., *Thèse*, 25, 2, 1957.
 9. SEIDEN, J., *C. R.*, 245, 1528, 1957.
 10. DE VRIES, A. J., *Sonderdruck aus Rheologica Acta*, n° 2/3, 274, 1958.
 11. KEPES, M., *Journal of Polymer Science*, n° 102, 409, 1956.
-