Une nouvelle interprétation théorique de la résonance électronique d'un monocristal de Diphenyl-Picryl-Hydrazil faisant intervenir l'effet Overhauser

Autor(en): **Gabillard, R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 5: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739016

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Une nouvelle interprétation théorique de la résonance électronique d'un monocristal de Diphenyl-Picryl-Hydrazil faisant intervenir l'effet Overhauser

par R. Gabillard

Les faits expérimentaux que nous nous proposons d'expliquer sont les suivants:

1. Le Diphenyl-Picryl-Hydrazyl (DPPH) en solution dans le Benzène donne un spectre de résonance électronique à 5 raies espacées l'une de l'autre d'environ 10 oersteds [1, 2].

2. A fréquence fixe le champ de résonance d'un monocristal de DPPH varie avec l'orientation du cristal, et l'amplitude maxima de cette anisotropie est proportionnelle au champ expérimental H_0. A 24.000 Mcs $\Delta h = 2{,}5$ *Oe* à 9000 Mcs$\Delta h = 1oe$ [3, 4]. Enfin, nous avons vérifié que vers 280 Mcs l'anisotropie n'est plus mesurable $\Delta h \ll 0{,}1oe$.

Nous proposons pour expliquer ces divers faits une théorie faisant seulement intervenir l'interaction de l'électron de valence libre avec les deux noyaux d'azote qui sont ses plus proches voisins dans la molécule.

Dans une molécule isolée l'électron de valence tourne autour de chacun des deux noyaux d'azote en passant en moyenne autant de temps sur l'un que sur l'autre. Il produit donc un nuage de charge dont le maximum de densité se situe entre les deux noyaux. En localisant l'électron à cet endroit, nous voyons que les moments magnétiques μ des deux noyaux produisent à son niveau un champ dont la composante h dans la direction du champ expérimental H_0 est:

$$h = \frac{\mu}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \tag{1}$$

ε_1 et ε_2 ont respectivement les valeurs $(+1)$ (0) et (-1) suivant que le noyau auquel ils se rapportent possède l'orientation parallèle, transversale ou anti parallèle par rapport au champ H_0 (fig. 1).

I. *Solutions de DPPH dans le Benzène*

La molécule est isolée et peut présenter par rapport au champ H_0 toutes les orientations possibles.

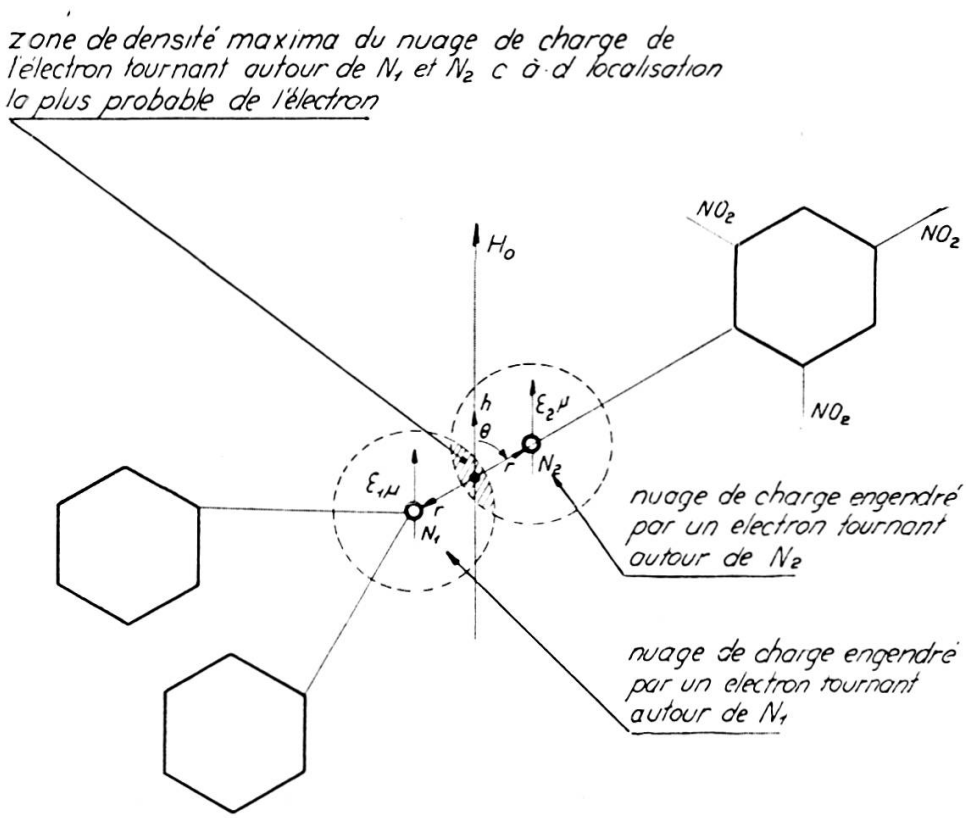

Fig. 1.

Molécule de DPPH

Il faut alors remplacer $(3\cos^2\theta - 1)$ par sa valeur moyenne. $\overline{(3\cos^2\theta - 1)} = \frac{1}{2}$. h peut alors avoir 5 valeurs qui donnent naissance à la structure fine observée (fig. 2).

$h_2 = 10$ oersteds, ce qui donne avec $\mu = +0{,}403$ magnétons nucléaires: $r = 0{,}45$ Å.

II. *Monocristal de DPPH*

Dans un monocristal l'axe de la molécule reste fixe par rapport au champ H_0. L'angle θ de la formule (1) est celui que l'on fait varier lorsque l'on tourne le cristal autour d'un axe perpendiculaire à H_0.

$$
(2)\quad \begin{cases}
h_1 = \dfrac{\mu}{r^3} & \text{engendré par} \quad \varepsilon_1 = +1 \quad \varepsilon_2 = +1 \\[2ex]
h_2 = \dfrac{1}{2}\dfrac{\mu}{r^3} & \text{engendré par} \quad \begin{cases} \varepsilon_1 = 0 & \varepsilon_2 = +1 \\ \varepsilon_1 = +1 & \varepsilon_2 = 0 \end{cases} \\[2ex]
h_3 = 0 & \text{engendré par} \quad \begin{cases} \varepsilon_1 = +1 & \varepsilon_2 = -1 \\ \varepsilon_1 = 0 & \varepsilon_2 = 0 \\ \varepsilon_1 = -1 & \varepsilon_2 = +1 \end{cases} \\[2ex]
h_4 = -\dfrac{1}{2}\dfrac{\mu}{r^3} & \text{engendré par} \quad \begin{cases} \varepsilon_1 = -1 & \varepsilon_2 = 0 \\ \varepsilon_1 = 0 & \varepsilon_2 = -1 \end{cases} \\[2ex]
h_5 = -\dfrac{\mu}{r^3} & \text{engendré par} \quad \varepsilon_1 = -1 \quad \varepsilon_2 = -1
\end{cases}
$$

Fig. 2.

D'autre part, les molécules sont rapprochées et l'électron peut sauter rapidement de l'une à l'autre. Ce faisant, il se trouve successivement soumis au cours d'un temps très court à toutes les cinq valeurs possibles du champ h. Le champ qui agit effectivement sur lui est donc la moyenne des cinq composantes du champ h. C'est pour cela que la raie observée est fine et unique.

L'idée nouvelle que nous introduisons est que ce champ moyen $\bar{h}$ n'est pas entièrement nul, car il faut tenir compte de l'effet Overhauser qui produit une nette orientation des noyaux d'azote dans la direction parallèle ($\varepsilon = +1$). S'il y a $n\,(+)$ noyaux d'azote parallèle et $n\,(-)$ noyaux anti-parallèle le champ $\bar{h}$ sera:

$$
(2)\qquad \bar{h} = \frac{\mu}{r^3}\,(3\cos^2\theta - 1)\left(\frac{n\,(+)}{n\,(-)} - 1\right)
$$

La théorie de l'effet Overhauser donne:

$$
(3)\qquad \frac{n\,(+)}{n\,(-)} - 1 = 2\,\frac{\mu_e\,\mathrm{H}_0}{k\mathrm{T}}\,s
$$

s = saturation de la résonance électronique,

μ_e = moment magnétique de l'électron.

Qualitativement les formules (2) et (3) expliquent très bien la proportionalité de l'anisotropie au champ H_0 et le fait que celle-ci augmente quand on réduit la température [5]. Mais quantitativement l'effet Overhauser semble être trop faible d'environ un facteur 5 et il n'est pas exclu qu'il n'intervienne que partiellement dans la production de l'anisotropie du monocristal.

Il est possible de prévoir que dans la mesure où l'effet Overhauser joue vraiment un rôle on doit observer expérimentalement une variation de l'amplitude de l'anisotropie avec l'intensité du champ haute fréquence.

Nous proposons cette expérience à ceux de nos collègues qui disposent d'un appareillage de résonance électronique hyperfréquence.

1. Hutchison Jr., Clyde A., Ricardo C. Pastor, Arthur C. Kowalsky, *Jour of Chem. Phys.*, *20*, 534, 1952.
2. Jarret Howard S., *Jour. of Chem. Phys.*, *21*, 761, 1953.
3. Kikuchi, C. et V. W. Cohen, *Phys. Rev.*, *93*, 394, 1954.
4. Berthet, G., *C. R. Acad. Sci. Paris*, *240*, 57, 1955.
5. Singer, L. S. et C. Kikuchi, *Jour. of Chem. Phys.*, *23*, 1738, 1955.