

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: La structure hyperfine du Carbozyle et de l'Hydrazyle
Autor: Bersohn, R.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738879>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 20.11.2024

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

La structure hyperfine du Carbazyle et de l'Hydrazyle

par R. BERSOHN

Cornell Univ. Ithaca, N.Y., U.S.A.

Sommaire : La densité de l'électron impairé dans les radicaux libres, carbazyle et hydrazyle, a été calculée par la méthode des orbitales moléculaires. Les résultats se rapportent aux structures hyperfines des résonances paramagnétiques.

Hutchison [1] et al. ont découvert que le spectre des solutions très diluées du radical libre, hydrazyle (α , α -diphényle- β -picryle hydrazyle) a une structure hyperfine avec cinq composantes, séparées l'une de l'autre de dix gauss. Il a expliqué ces résultats par les suppositions suivantes :

- 1° L'Hamiltonien est $H = \sum_i a_i \vec{I}_i \cdot \vec{S} + g\beta\vec{S} \cdot \vec{H}$ où la somme est sur tous les noyaux magnétiques, et
- 2° $a_1 \cong a_2$ pour les deux azotes centraux, tous les autres facteurs a_i étant très petits en comparaison avec a_1, a_2 .

Jarrett, Kikuchi et Cohen [2] ont mesuré le spectre du carbazyle (picryl N-amino carbazyle) et ils ont découvert une structure hyperfine qui découle de la supposition de $a_2/a_1 = 2$ ou 0.5.

Il y a dans chaque radical (voir fig. 1) 29 atomes de carbone, azote et oxygène et 33 électrons dans les états II. Pour comprendre le spectre de la résonance paramagnétique, le dix-septième niveau, qui contient l'électron impair, est le seul qui soit important. Les fonctions d'onde ont la forme :

$$\Psi_h = \sum_j C_{hj} \Phi_j$$

où le k indique le niveau et j l'atome de carbone, oxygène ou azote. Les résultats $|C_{17j}|^2$ sont donnés dans la table. Ils ont été obtenus par les choix suivants des intégrales coulombiennes et de résonance :

$$\beta_{NO} = \beta_{NC} = \beta_{CC} ; \quad \alpha_N = \frac{\beta_{CC}}{2} \quad \alpha_O = \beta_{CC} .$$

On pense en général que les résultats dépendent très peu des valeurs exactes de ces intégrales.

Les a_i étant proportionnels aux densités d'électron impair à l'emplacement des noyaux i , nous supposons que $a_i \sim |C_{17i}|^2$. On voit que les densités sont presque les mêmes sur les deux atomes centraux d'azote de l'hydrazyle et qu'il y a un facteur deux entre les deux densités du carbazyle.

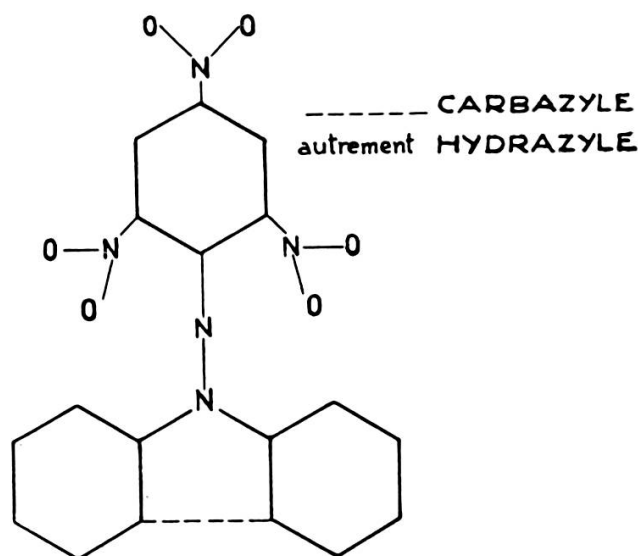


Fig. 1.

De plus, le rapport de la constante de couplage la plus grande du carbazyle à la constante de couplage de l'hydrazyle est 1.44 (valeur expérimentale 1.33). Finalement les densités sur les autres atomes d'azote sont assez grandes pour expliquer la largeur de chaque raie.

Les grandeurs relatives des constantes de couplage pour les deux noyaux de chaque molécule et entre les noyaux des deux molécules très semblables sont en accord avec la théorie simple des orbitales moléculaires. La grandeur absolue des structures hyperfines est une autre question. L'électron impair doit être partiellement dans un état s de l'atome d'azote pour contribuer à la structure hyperfine. Il y a deux sources possibles de cet état s . Si la molécule n'est pas plane, l'hybridation n'est pas exactement sp^2 et l'état π a partiellement le caractère s . Si l'interaction $\sigma - \pi$ est assez importante, l'état π qui contient l'électron impair et les états σ seront mélangés. On ne peut pas décider quelle hypothèse est la plus importante en général. Autrement dit, la constante de couplage a_i est proportionnelle

Densités dans les deux radicaux.

Atome	Espèce	Densité	
		Hydrazyle	Carbazyle
1	O	0.0311	0.0309
2	N	0.0455	0.0403
3	C	0.0407	0.0497
4	C	0.0003	0.0021
5	C	0.0421	0.0527
6	N	0.0472	0.0426
7	O	0.0323	0.0327
8	C	0.0100	0.0012
9	N	0.1518	0.2061
10	N	0.1416	0.1064
11	C	0.0038	0.0150
12	C	0.0379	0.0295
13	C	0.0004	0.0002
14	C	0.0396	0.0301

} Les deux
atomes centraux

à $|c_{17i}|^2$ mais le facteur de proportionnalité n'est pas une constante pour tous les atomes d'azote dans tous les radicaux libres.

1. HUTCHISON, PASTOR et KOWALSKY, *J. Chem. Phys.*, 20, 534 (1952).
2. C. H. JARRETT, *J. Chem. Phys.*, 21, 761 (1953).
KIKUCHI et COHEN, *Phys. Rev.*, 93, 3, 394-399, 1954.