

# Expériences concernant les doubles résonances faites au laboratoire de spectroscopie hertzienne de l'Université de Genève

Autor(en): **Rocard, J.-M. / Roux, D. / Erbeia, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738904>

## **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.

# Expériences concernant les doubles résonances faites au Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de l'Université de Genève

par J.-M. ROCARD, D. ROUX, A. ERBEIA et G. BÉNÉ

## A. STRUCTURE HYPERFINE DU RADICAL $(\text{SO}_3)_2 \text{NO}^{\cdot -}$ ÉTUDIÉE PAR L'EFFET OVERHAUSER-ABRAGAM EN CHAMP FAIBLE.

Comme il a été montré par A. W. Overhauser [1], puis par d'autres auteurs, si un système comprenant à la fois des spins électroniques et des spins nucléaires est excité avec une énergie haute fréquence assez considérable pour saturer la résonance électronique, il est possible d'observer une exaltation considérable du signal de résonance magnétique nucléaire.

Plus récemment, A. Abragam et al. [2] ont mis en évidence un effet analogue en utilisant dans un champ très faible une solution aqueuse du radical paramagnétique disulfonate de peroxyamine. Comme cet ion possède une structure hyperfine due au couplage d'un spin électronique  $1/2$  et d'un spin nucléaire  $I = 1$ , il existe  $2(2I + 1)$  niveaux d'énergie de l'ion paramagnétique donnés par les formules de Breit-Rabi. Dans le champ terrestre, la saturation de la transition :



a permis à ces auteurs d'observer la résonance des protons avec un signal/bruit de 100 environ.

Une telle exaltation de la résonance nucléaire est évidemment réalisable sur chacune des composantes hyperfines du spectre électronique. Dans les expériences décrites ici, les mesures ont été faites dans un champ  $H_0 = 2$  gauss, pour lequel la plupart des composantes hyperfines « haute fréquence » ( $\Delta F = \pm 1$ ) sont bien résolues.

En utilisant le même radical<sup>1</sup>, on a en champ faible deux niveaux F ( $3/2$  et  $1/2$ ) avec  $\Delta\nu = 55,8$  Mc/s (valeur expérimentale provisoire donnée

---

<sup>1</sup> Obligeamment fourni par M. Abragam que nous tenons à remercier ici.

par notre générateur Férisol). Dans tout le domaine où  $F$  est un bon nombre quantique, il y a quatre niveaux correspondant à  $F = 3/2$  et deux niveaux pour lesquels  $F = 1/2$ , ce qui donne six transitions pour lesquelles  $\Delta F = \pm 1$  dont les fréquences se déduisent de  $\Delta\nu$  en approximant au premier ordre la formule de Breit-Rabi, avec  $x \cong \frac{g_j \mu H}{\Delta W}$  ( $g_i$  négligeable devant  $g_j$ ).

TABLEAU 1.

Transition	$M_F$	$M_F$		Valeur théorique en Mc/s	Valeur mesurée en Mc/s			
$\pi_1$	$3/2$	$3/2$	$\leftrightarrow$	$3/2$	$3/2$	$\Delta\nu \left(1 + \frac{2}{3}x\right)$	59,6	58,8
$\sigma_1$	$3/2$	$1/2$	$\leftrightarrow$	$1/2$	$1/2$	$\Delta\nu \left(1 + \frac{1}{3}x\right)$	57,8	57,2
$\pi_2$ {	$3/2$	$1/2$	$\leftrightarrow$	$1/2$	$-1/2$	$\Delta\nu$	55,8	55,8
	$3/2$	$-1/2$	$\leftrightarrow$	$1/2$	$1/2$			
$\sigma_2$	$3/2$	$-1/2$	$\leftrightarrow$	$1/2$	$-1/2$	$\Delta\nu \cdot \left(1 - \frac{1}{3}x\right)$	54,1	—
$\pi_3$	$3/2$	$-3/2$	$\leftrightarrow$	$1/2$	$-1/2$	$\Delta\nu \cdot \left(1 - \frac{2}{3}x\right)$	52,2	—

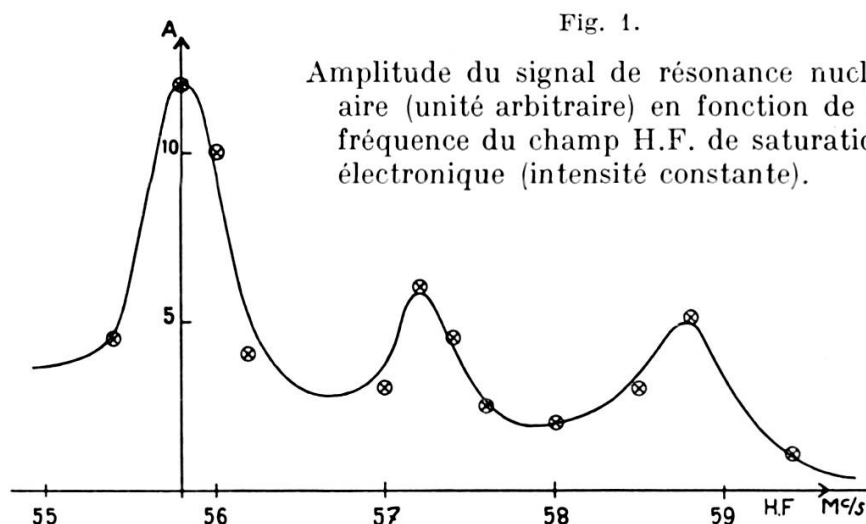
Toutes les fois que l'échantillon est fortement irradié par l'une des fréquences du tableau 1, on observe simultanément une exaltation considérable du signal de résonance nucléaire des protons du solvant, observé à 2 Gauss, c'est-à-dire à la fréquence de 8,4 kc/s.

On a effectivement observé  $\pi_1$ ,  $\sigma_1$  et  $\pi_2$ ; il est clair qu'une bande plus large pour l'irradiation très intense aurait permis d'observer également  $\sigma_2$  et  $\pi_3$ . Pratiquement, le coefficient d'amplification obtenu avec l'irradiation  $\pi_2$  est deux fois plus grand que celui obtenu avec les composantes  $\pi_1$  et  $\sigma_1$ , ce qui est lié probablement au fait que  $\pi_2$  est en réalité la résultante de deux transitions superposées dans un champ  $H_0$  aussi faible.

Le fait que notre dispositif était assez sensible pour observer la résonance des protons avec un rapport signal/bruit environ égal à 3 en l'absence de l'effet Overhauser-Abraham, nous a permis une assez bonne estimation du

coefficient d'amplification de polarisation dû à cet effet. On obtient, pour  $\pi_2$  environ  $\times 80$ ; pour  $\pi_1$  et  $\sigma_1$  environ  $\times 40$ .

Dans la figure ci-jointe, on a représenté l'amplitude du signal protonique en fonction de la fréquence d'excitation électronique, l'intensité de saturation étant maintenue constante.



## B. DOUBLES IRRADIATIONS NUCLÉAIRES.

A l'aide d'un dispositif de R.M.N. fonctionnant à 150 Kc/s, dont le signal est obtenu par détection de phase à la fréquence de Larmor, nous avons réalisé les deux expériences de double irradiation suivantes:

### I. Modulation basse fréquence du champ $H_0$ .

Au lieu d'un signal d'absorption ou de dispersion unique pour la résonance du proton, on peut faire apparaître des signaux latéraux par modulation B.F. de fréquence  $\Omega = 2\pi\nu$  du champ  $H_0$ . Willams et Gutowsky [3] ont montré que l'écart en fréquence entre raies adjacentes vaut précisément  $\nu$  comme dans le cas de dispositifs nécessitant la modulation B.F. pour la détection. Quant aux amplitudes, elles sont fonction du taux de modulation  $K = \gamma H/\Omega$  et répondent à la formule ( $H$  amplitude de la modulation)

$$A_i = A \cdot J_i^2(K) \quad i = 0, 1, \dots, n \quad (1)$$

dans laquelle  $A$  est l'amplitude du signal unique sans modulation,  $A_i$  l'amplitude du signal d'ordre  $i$ , et  $J_i$  la fonction de Bessel correspondante.

Nous avons vérifié avec précision cette théorie pour  $i = 0, 1, 2$  et un taux de modulation variant de 0 à 4. Les points expérimentaux se placent régulièrement sur les courbes théoriques (fig. 2).

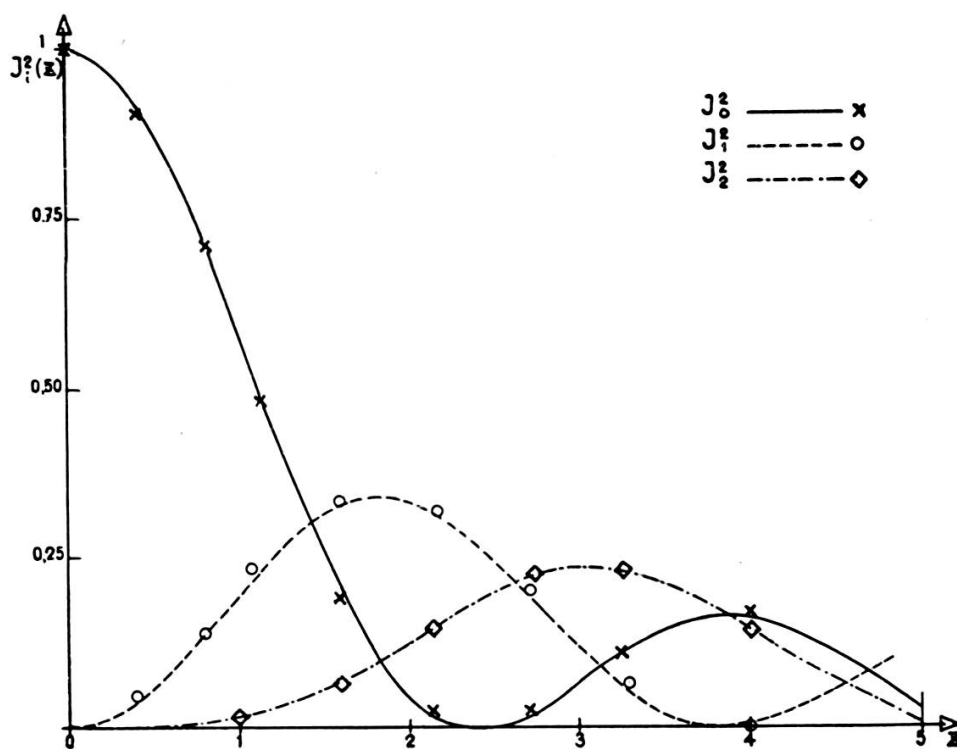


Fig. 2.

## II. Double résonance des noyaux $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ dans $\text{HPF}_6$ .

On sait [4] qu'il y a couplage indirect entre  $^{31}\text{P}$  et les six noyaux  $^{19}\text{F}$  équivalents de  $\text{HPF}_6$  (constante de couplage:  $J = 714$  c/s). Les spins de  $^{19}\text{F}$  et  $^{31}\text{P}$  étant égaux à  $1/2$ , il en résulte un doublet dont les deux termes ont les intensités relatives 1 — 1 pour le fluor, un heptuplet dont les composantes sont dans le rapport 1 — 6 — 15 — 20 — 15 — 6 — 1 pour le phosphore.

L'expérience consiste à émettre deux fréquences dans le circuit d'émission de façon à avoir simultanément résonance pour les deux espèces de noyaux. On observe le doublet du fluor pendant la saturation d'un des termes du multiplet du phosphore. Pratiquement, on fixe la résonance du fluor ( $\nu_F = 150$  Kc/s). On observera alors les deux raies du doublet pour les champs magnétiques:

$$H_{\pm} = H_0 \pm \frac{J \pi}{\gamma_F} \cdot \quad (2)$$

Il faut alors évaluer la fréquence  $\nu_P$  d'irradiation du phosphore de façon à saturer un des termes du multiplet, que l'on se fixe à l'avance, pendant l'observation d'une des résonances du fluor. L'évaluation de cette fréquence  $\nu_P$  peut se faire de la manière suivante:

a) Centre de gravité du multiplet du phosphore pour les deux valeurs de champ données par la formule (2), sans tenir compte du déplacement chimique:

$$\nu_P \pm = \frac{\gamma_P}{2\pi} \left( H_0 \pm \frac{J\pi}{\gamma_F} \right); \quad (3)$$

b) Compte tenu du déplacement chimique  $\delta$  [4]:

$$\nu_P \pm = \frac{\gamma_P}{2\pi} (1 - \delta) \left( H_0 \pm \frac{J\pi}{\gamma_F} \right) = \frac{\gamma'_P}{2\pi} \left( H_0 \pm \frac{J\pi}{\gamma_F} \right); \quad (4)$$

c) Fréquence de chacun des termes du multiplet du phosphore:

$$\nu_{PN} \pm = \frac{\gamma'_P}{2\pi} H_0 + \frac{J}{2} \frac{\gamma_P}{\gamma_F} + nJ \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3. \quad (5)$$

Cette dernière formule est schématisée dans la figure 3, qui montre pour  $\nu_F = 150$  Kc/s, l'écart en cycles des deux composantes du fluor et des sept composantes du multiplet du phosphore.

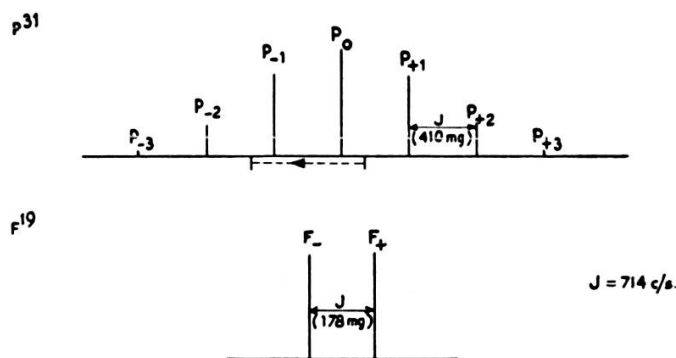


Fig. 3.

L'expérience est conduite de la façon suivante: on fait varier la fréquence  $\nu_P$  du phosphore. Pour les valeurs données par la formule (5), il y a résonance simultanée avec F<sub>+</sub> ou F<sub>-</sub>, on mesure alors l'amplitude de l'un des deux termes du doublet du fluor.

La courbe indiquée dans la figure 4 représente la variation d'amplitude de  $F_+$  pendant une variation continue de  $\nu_p$ . La zone de variation de  $\nu_p$  expérimentée est donnée par le pointillé sur la figure 2.

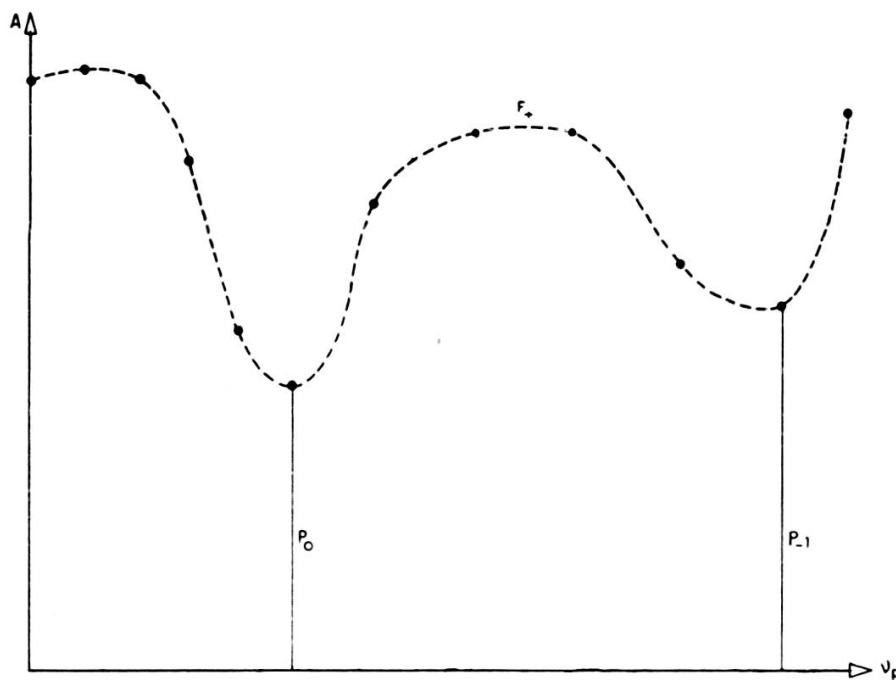


Fig. 4.

On a mesuré, en outre, la largeur de raie de  $F_+$  pour des intensités croissantes de la radiation  $\nu_p$  aux fréquences  $P_0$  et  $P_{-1}$ .

Nous tirons de ces mesures les conclusions provisoires suivantes:

- a) Pour une énergie donnée du champ  $H_{1p}$  (30 mG) de fréquence  $\nu_p$ , l'amplitude de  $F_+$  passe par des minima correspondant aux doubles résonances (fig. 3):  $P_0 \leftrightarrow F_+$ ;  $P_{-1} \leftrightarrow F_+$ .

Un effet analogue est observé pour  $F_-$ .

- b) En faisant varier  $H_{1p}$  de 0 à 30 mG pour les valeurs  $P_0$  et  $P_{-1}$ , on constate que le comportement du signal  $F_+$  ne semble pas identique dans les deux cas. Pour la double résonance  $P_0 \leftrightarrow F_+$ , la surface du signal de  $F_+$  reste sensiblement constante (élargissement de la raie d'un facteur 2); tandis que pour la double résonance  $P_{-1} \leftrightarrow F_+$ , la largeur de raie de  $F_+$  reste pratiquement constante (moins de 10% de variation). L'interprétation de ces résultats est en cours.

## RÉFÉRENCES

1. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, *89*, 689 (1953).
  2. ABRAGAM, COMBRISSEON et SOLOMON, *C. R. Ac. des Sc.*, *245*, 157 (1957).
  3. WILLIAMS et GUTOWSKY, *Phys. Rev.*, *104*, 278 (1956).
  4. GUTOWSKY, MACCALL et SLICHTER, *J. of Chem. Phys.*, *21*, 279 (1953).
-