Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 10 (1957)

Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: La structure hyperfine et la résonance paramagnétique électronique des radicaux libres organiques

Autor: Berthet, Ginette

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738754

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: 19.11.2025

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

La structure hyperfine et la résonance paramagnétique électronique des radicaux libres organiques

par Ginette Berthet

Laboratoire d'Electronique et de Radioélectricité, Université de Paris

---

Nous avons étudié [1] quelques problèmes posés par l'existence d'interactions hyperfines entre électrons libres et noyaux dans des radicaux libres organiques stables.

1. Effet de l'échange sur la décomposition hyperfine

1.1. *Etude expérimentale.*

Nous avons opéré sur des solutions benzéniques de diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) $(C_6H_5)_2N\text{-}\dot{N}\text{-}C_6H_2(NO_2)_3$; les forces d'échange varient alors avec leur concentration. A dilution suffisante, on obtient le spectre de structure hyperfine bien connu [2]. Il se compose de cinq pics mal résolus, deux à deux symétriques par rapport au pic central et équidistants. Nous nous sommes surtout attachés à observer comment, lorsque la concentration varie lentement, s'effectue le passage du spectre de résonance à cinq pics à la raie de résonance large unique. Pour cela, nous avons photographié, agrandi et étudié un grand nombre de spectres de solutions dont la concentration augmente à partir de M/1000. L'écartement entre deux pics voisins a été mesuré dans chaque cas et est représenté en fonction de la concentration par la courbe de la figure 1.

Entre les concentrations M/1000 et M/400, il n'y a aucune variation mesurable de cet écartement: il reste égal à 11,2 oersteds.

Lorsque la concentration varie alors de M/400 à M/150, il se produit un léger resserrement des quatre pics latéraux autour du pic central qui se manifeste par une diminution de l'écartement entre deux pics voisins. Il passe de 11,2 à 9,8 oersteds, les cinq pics demeurant équidistants entre eux.

A une concentration très voisine de M/150 et légèrement supérieure, les

cinq pics ont disparu et nous n'observons qu'une seule raie qui se rétrécit lorsque la concentration augmente encore, comme le montre la figure 2.

1.2. *Interprétation.*

Le problème du rétrécissement d'échange a été traité en 1953 par Anderson et Weiss [3]. Ils supposent que le centre paramagnétique qui résonne, absorbe une seule fréquence qui varie de façon aléatoire dans un domaine déterminé par les interactions magnétiques mais à un taux fixé par les forces d'échange. Le problème de l'effet de l'échange sur la décomposition hyperfine a été décrit par Anderson [4] (1954) avec le même modèle mathématique mais en modifiant la nature de la fonction aléatoire introduite. Nous ne développerons pas ici la théorie d'Anderson. Il a traité le cas du rétrécissement de la structure hyperfine d'un spectre de n raies également espacées et d'égales hauteurs: les sommets des pics commencent par se rapprocher lorsque l'échange augmente mais cette dérive reste très faible. Ensuite les pics disparaissent sur place et on a alors un rétrécissement global, la largeur de la courbe unique étant inversement proportionnelle à ω_e.

Nous voyons que cette théorie rend assez bien compte des phénomènes que nous avons observés sur le DPPH lorsque nous modifions les forces

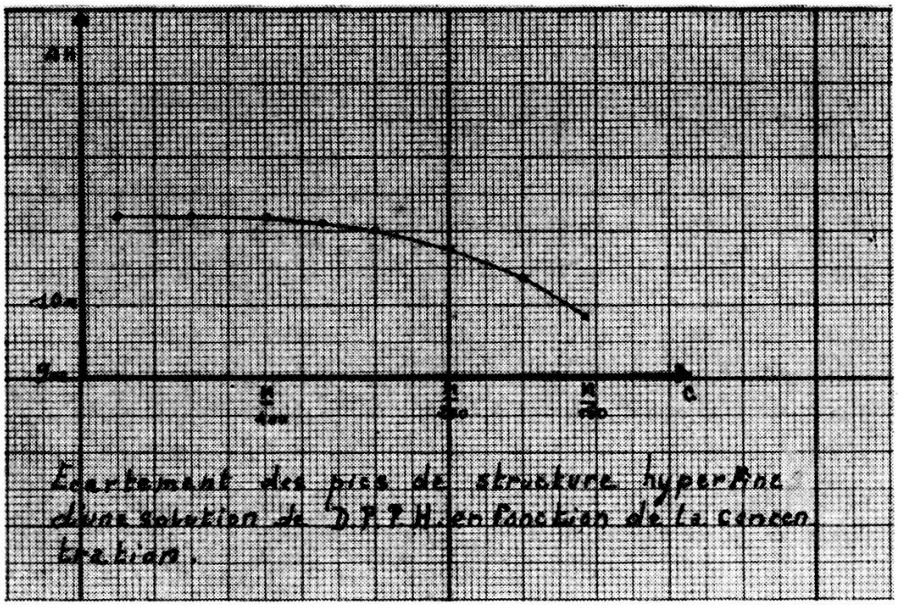


Fig. 1.

Ecartement des pics de structure hyperfine d'une solution benzénique de D.P.P.H. en fonction de la concentration.

d'échange en faisant varier la concentration des solutions liquides de DPPH.

La figure 1 montre que lorsque l'échange est nul, soit à très grande dilution, la distance des pics reste sensiblement la même, 11,2 oersteds, lorsque la dilution varie.

A partir du moment où apparaît l'échange, on note un rapprochement progressif des pics, la variation de la distance entre les pics restant faible. En effet, lorsque cette variation a atteint 1,4 oersteds, à la concentration M/150, donc pour une valeur critique de l'échange, les cinq pics disparaissent sur place et on n'observe plus qu'une raie globale qui se rétrécit progressivement. La figure 2 reliant cette largeur à la concentration et non pas directement à ω_e, est sensiblement une droite à pente négative.

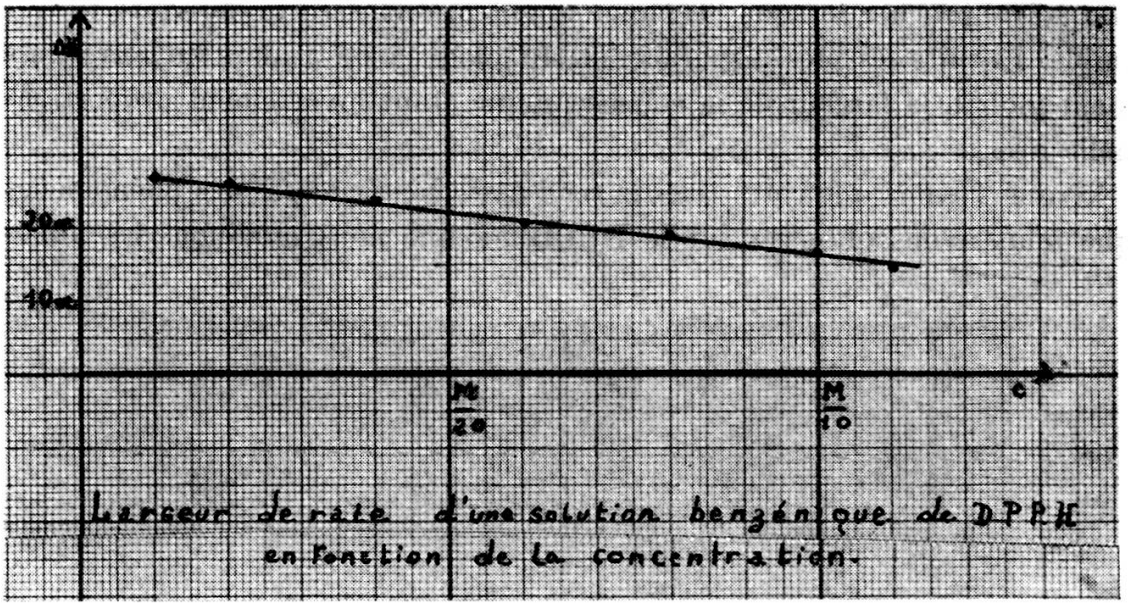


Fig. 2.

Largeur de raie d'une solution benzénique de D.P.P.H.

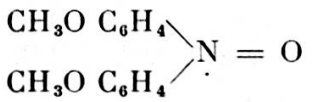
La théorie d'Anderson, relative à un spectre de n pics égaux et équidistants paraît donc pouvoir se transposer dans le cas du DPPH : cinq pics équidistants mais inégaux, étudiés expérimentalement. Cette confrontation avec l'expérience est un excellent argument en faveur du modèle mathématique développé par Anderson.

2. Etude comparée des spectres de structure hyperfine des solutions liquides et des solutions solides de radicaux libres organiques

Nous avions entrepris l'étude de radicaux libres organiques, dans le but d'observer la structure hyperfine. Parallèlement, il nous a paru intéressant de voir ce qui se passait lorsque le radical libre se trouvait encore magnétiquement dilué, mais cette fois en milieu solide. Il s'agissait donc de préparer et d'étudier des solutions solides de radicaux libres et les matières plastiques se sont avérées des supports solides très convenables pour ce genre de travail. Les solutions solides de radical libre ont été préparées par la méthode décrite par Bijl et Rose-Innes [5] par évaporation d'un mélange de solutions liquides de la matière plastique et du radical. Alors qu'il est impossible d'obtenir des solutions liquides de radicaux libres très concentrées, supérieures à M/10, par exemple, faute d'un assez bon solvant, nous pouvons fabriquer des solutions solides aussi concentrées que nous le voulons.

2.1. *Comparaison des spectres de structure hyperfine des solutions liquides et des solutions solides de radicaux libres.*

Nous décrirons ici les résultats expérimentaux obtenus sur de l'oxyde diparaanisylnitrique (DPANO)



Nous allons voir sur cet exemple quelles différences nous avons décelées expérimentalement entre le comportement des solutions liquides et des solutions solides du radical. Nous avons montré [1] que ces résultats étaient communs à tous les radicaux libres étudiés.

A. *La structure hyperfine apparaît à concentration beaucoup plus élevée pour les solutions solides que pour les solutions liquides.*

Ainsi elle devient parfaitement observable sur des solutions solides contenant 25% de DPANO alors que, pour les solutions liquides, il fallait pour l'observer préparer des solutions contenant moins de 0,3%.

B. *Dissymétrie des spectres de structure hyperfine des solutions solides.*

La figure 3 montre le spectre de structure hyperfine d'une solution liquide *(a)* et d'une solution solide *(b)* de DPANO. Dans le cas de la solution liquide, nous avons un spectre constitué par trois pics égaux et équidistants, spectre parfaitement symétrique. Dans le cas de la solution solide, nous obtenons encore trois pics équidistants mais ils sont mainte-

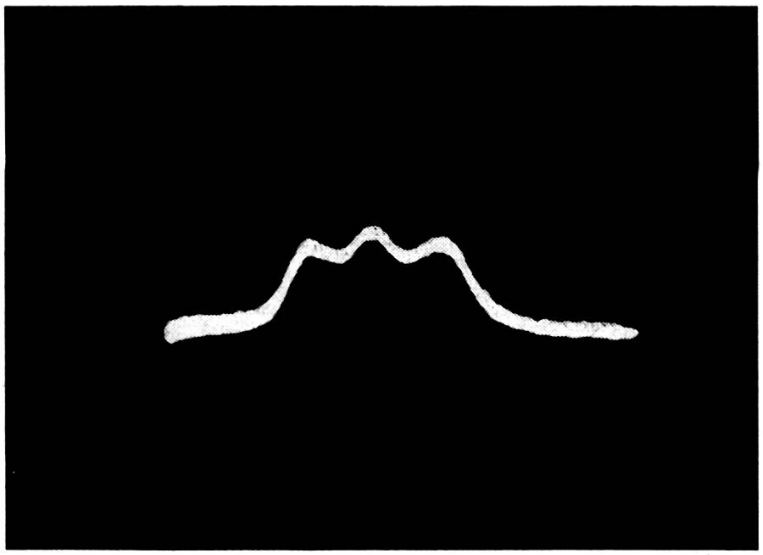


Fig. 3 *(a)*.
Structure hyperfine d'une solution liquide de D.P.A.N.O.

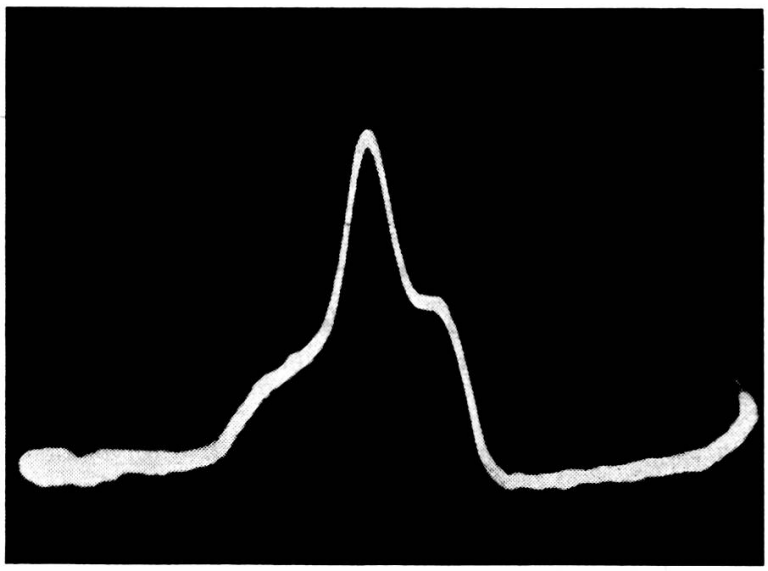


Fig. 3 *(b)*.
Structure hyperfine d'une solution solide de D.P.A.N.O.

nant inégaux et sensiblement dans le rapport 1; 3,6; 1,7. Le pic le plus élevé est le pic central et le pic le plus bas correspond au champ le plus élevé.

C. *Ecartement des pics plus grands pour les solutions solides que pour les solutions liquides.*

Nous avons mesuré la distance qui sépare deux pics consécutifs du spectre de la solution solide de DPANO. La mesure est délicate car il est difficile de situer exactement les sommets des pics latéraux à cause de l'empiètement du pic central ici beaucoup plus élevé. Nous trouvons 18 oersteds environ, écartement supérieur à celui des pics de la solution liquide (11 oersteds).

2.2. *Interprétation.*

L'hamiltonien qui décrit l'interaction hyperfine d'un spin nucléaire I et d'un spin électronique S est:

$$g_e \cdot g_n \left[\frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{2}{3} \delta(r) \vec{I} \cdot \vec{S} \right]$$

avec noyau à l'origine et $\vec{r}$ représentant la position vectorielle de l'électron.

L'interprétation des résultats expérimentaux est basée sur le fait que l'hamiltonien de l'interaction hyperfine se compose de deux parties, l'une anisotrope et l'autre isotrope.

La partie isotrope qui contient la fonction δ dépend seulement de la composante de la fonction d'onde qui ne s'annule plus sur le noyau et si nous développons la fonction d'onde électronique du radical en fonctions atomiques, ce sont seulement les composantes *s* qui contribuent à l'interaction isotrope.

La partie anisotrope, elle, dépend des composantes à symétrie non sphérique à une certaine distance du noyau, c'est-à-dire, comme nous observons des structures hyperfines dues à des noyaux d'azote, des composantes $2p$.

Lorsque la fréquence d'agitation des molécules est élevée vis-à-vis de la fréquence associée à l'interaction hyperfine, Weissman [6] en 1954, a montré que seule restait observable la partie isotrope de la structure hyperfine, la valeur moyenne de la partie anisotrope s'annulant.

Donc, pour les liquides, qui satisfont à la condition précédente, nous observons seulement le terme isotrope.

Si nous possédions un monocristal de radical libre magnétiquement dilué, nous pourrions observer les anisotropies du spectre comme l'ont fait Weissman et Banfill [7] (1953) pour le radical $K_2 (SO_3)_2 NO$. En fait, nous avons une solution solide dans un milieu plastique rigide; nous pouvons approximativement considérer cette solution solide comme la superposition d'un très grand nombre de monocristaux orientés de façon aléatoire. Le spectre observé doit être la superposition de tous les spectres des monocristaux: nous devons donc nous attendre à avoir un spectre considérablement élargi et déformé; c'est ce que nous avons effectivement observé au paragraphe précédent. Puisque nous n'avons pas pu obtenir des monocristaux magnétiquement dilués de radicaux libres organiques, nous devons nous contenter de cette observation qualitative du phénomène prévu.

1. Berthet, G. Thèse, 25 février 1957, Paris.
2. —— *C. R. Ac. Sc. Paris*, *241*, 1730 (1955).
3. Anderson, P. W. et P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, *25*, 269 (1953).
4. —— *J. Phys. Soc. Japan*, *9*, 316 (1954).
5. Bijl, C. D. et A. C. Rose-Innes, *Nature*, *175*, 82 (1955).
6. Weissman, S. I., C. *Chem. Phys.*, *22*, 1378 (1954).
7. —— and D. Banfill, C. *Amer. Chem. Soc.*, *75*, 2534 (1953).