

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Résonance magnétique des protons du DPPH à basse température
Autor: Hervé, J. / Reimann R. / Spence, R.D.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738607>

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: 08.01.2026

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

Résonance magnétique des protons du DPPH à basse température

par J. HERVÉ, R. REIMANN et R. D. SPENCE [1]

Laboratoire d'Electronique et Radioélectricité de la Sorbonne
Fontenay-aux-Roses (Seine)

1. INTRODUCTION.

Dans une substance paramagnétique telle que le DPPH, un spin nucléaire \vec{I} couplé au spin électronique \vec{S} par une interaction de contact, $\mathcal{H} = A\vec{I}\cdot\vec{S}$, est soumis du fait de ce couplage, au champ local:

$$H_l = \frac{A}{\hbar \gamma_n} S_z$$

où γ_n est le rapport gyromagnétique du noyau et S_z la composante de \vec{S} suivant le champ directeur H . Comme S_z subit (par relaxation et effet d'échange) un grand nombre de renversements pendant une période de Larmor du noyau, ce dernier n'est sensible qu'à la valeur moyenne de H_l :

$$\overline{H_l} = \frac{A}{\hbar \gamma_n} \overline{S_z}$$

et, si le paramagnétisme suit la loi de Curie (avec $S = 1/2$)

$$\overline{H_l} = \frac{A}{4k} \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{H}{T} \quad (1)$$

La raie de résonance du noyau sera alors déplacée de $\Delta H = -\overline{H_l}$.

La résonance des protons du DPPH a été étudiée à une fréquence voisine de 25 MHz par Berthet et Reimann [2], puis par Gutowsky et coll. [3] à la température ordinaire et à 77° K. Un élargissement dissymétrique apparaît à la température ordinaire. A 77° K, le rapport H/T est suffisant pour obtenir deux raies presque séparées, chacune correspondant à un groupe de protons du radical, suivant l'interprétation proposée par Gutowsky [3].

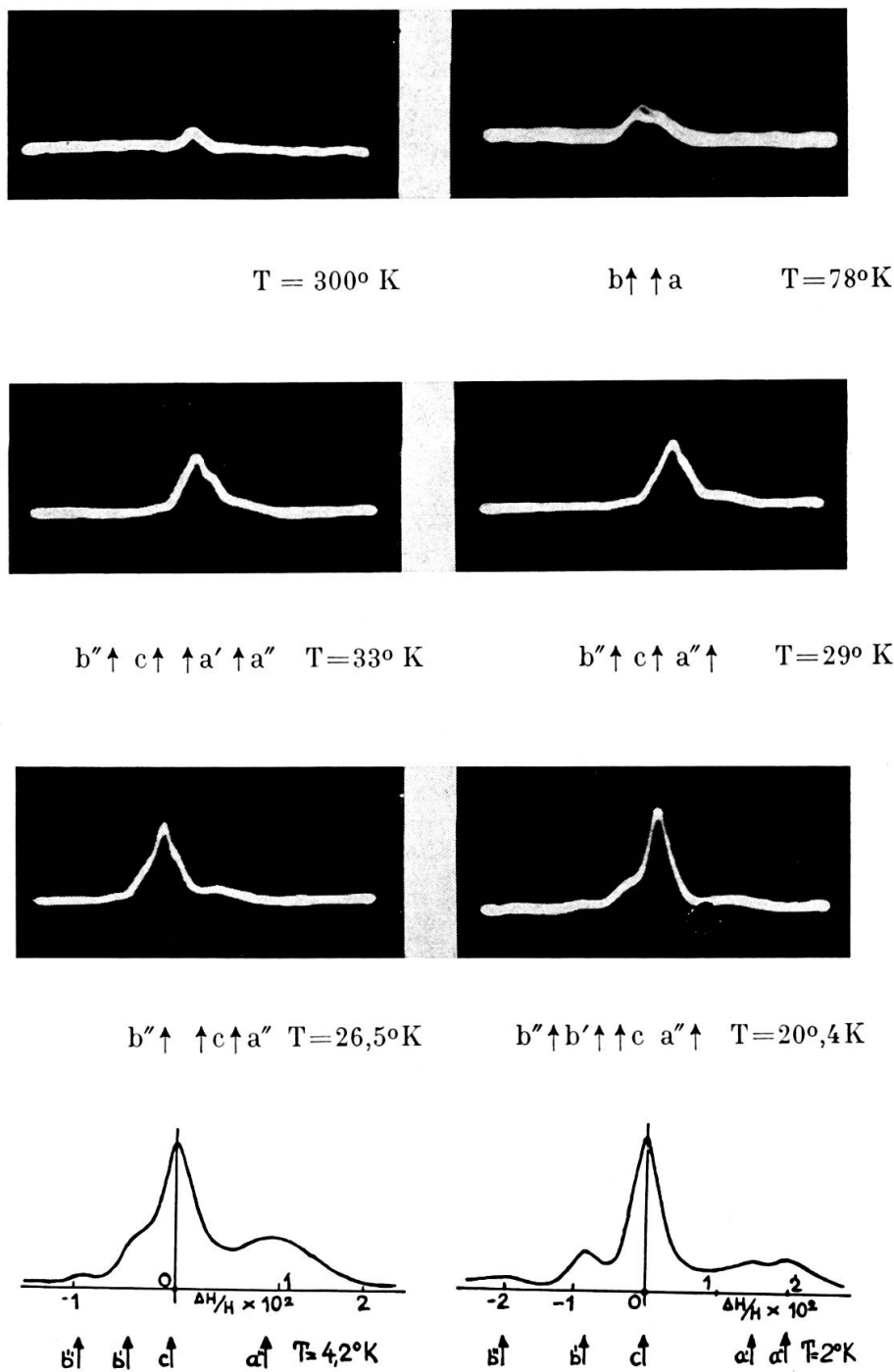


Fig. 1,

Evolution des raies en fonction de la température.

Les 6 premiers clichés sont des oscillogrammes fournis par le spectrographe autodyne (balayage total: 126 Oe). Les 2 derniers spectres ont été obtenus en intégrant la « dérivée d'absorption » fournie par le « lock-in ».

Nous avons repris ces travaux en faisant une étude complète de l'influence de la fréquence (de 30 à 60 MHz) et de la température (de 1,5° K à 350° K). Nous avons pu ainsi éprouver la validité de la formule (1) en suivant l'évolution des raies. D'autre part, réalisant des rapports H/T plus élevés que dans les expériences antérieures, nous avons pu résoudre le spectre plus complètement (finalement en cinq raies). Enfin nous avons étudié l'influence de la préparation du DPPH en utilisant des échantillons cristallisés respectivement dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

2. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.

De la température ordinaire à 20° K, nous utilisons un spectrographe autodyne du type Clapp et un balayage en champ. Les expériences à l'hélium liquide ont été faites au laboratoire du professeur Spence, avec un spectrographe « lock-in » à balayage en fréquence. Les déplacements étaient mesurés par rapport à un signal de référence, qui, suivant le domaine de température, était celui de l'eau, d'une huile minérale, ou de l'hydrogène liquide.

3. RÉSULTATS.

Les produits cristallisés dans CHCl_3 , CCl_4 , CS_2 donnent des résultats sensiblement identiques. Celui préparé dans C_6H_6 donnait, dans les mêmes conditions, un spectre moins bien résolu. On sait [4, 5] que ce dernier produit est en fait un complexe d'addition 1:1, $\text{DPPH} + \text{C}_6\text{H}_6$. La raie des protons de C_6H_6 se superpose à celle du DPPH et masque partiellement sa structure.

La figure 1 donne l'évolution de la résonance du DPPH cristallisé dans CCl_4 en fonction de la température. A la température ordinaire, on obtient une raie unique, non déplacée, de forme triangulaire [2]. Nous avons chauffé l'échantillon jusqu'à environ 80° C sans modification notable de la raie.

Quand on baisse la température, le pic s'élargit et se décompose en deux raies assez nettement distinctes à la température de l'azote liquide; l'une (a) est déplacée vers les champs croissants, l'autre (b) vers les champs décroissants. Puis, entre ces deux raies, en apparaît une troisième (c), non déplacée, dont l'intensité devient rapidement très importante. Simultanément, on observe un dédoublement de la raie (a) [composantes (a') et (a'')] et de la raie (b) [composantes (b') et (b'')]. Ce dédoublement est d'abord plus ou

moins voilé par la croissance de la raie (c) mais à 2° K on voit distinctement les cinq raies (a') (a''), (c), (b') (b'').

Nous avons vérifié, en opérant à diverses fréquences que les déplacements ΔH étaient, conformément à la formule (1), proportionnels au champ directeur H (aux erreurs d'expérience près, soit 5 % environ). Sur la figure 2,

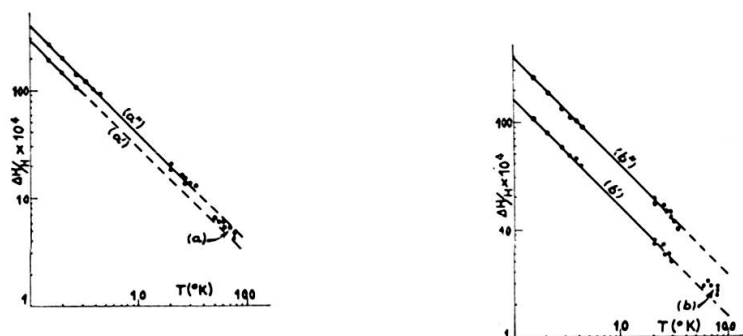


Fig. 2,

Déplacement des raies en fonction de la température:

- a) raies déplacées vers les champs croissants
- b) raies déplacées vers les champs décroissants

nous avons porté $\Delta H/H$ pour les différentes raies identifiées. Dans tout le domaine de température où elles sont résolues (jusqu'à 50° K environ) les raies (a') (a'') (b') (b'') ont des déplacements rigoureusement proportionnels à $1/T$ en accord avec la loi (1). D'autre part, on voit clairement sur le graphique, que les raies (a) et (b) observées à température plus élevée résultent de la fusion respectivement de (a') et (a'') et de (b') et (b'').

De nos mesures, on peut déduire la valeur de la constante de couplage A de la formule (1) pour chacune des quatre raies. Le résultat est donné dans

TABLEAU I.

Valeurs de $(A/\hbar\gamma_e)$, en Oe, déduites de nos expériences		Valeurs de $(A/\hbar\gamma_e)$ calculées par Gutowsky [3]	
Raie		Groupe de protons	
a''	— 1,81	ortho-phényl	— 3,00
a'	— 1,36	para-phényl	— 2,79
b''	0,805	méta-phényl	1,58
b'	1,70	méta-picryl	2,20
c	raie non déplacée		

le tableau I. Dans le même tableau, nous citons les valeurs calculées par Gutowsky [3] pour les quatre groupes de protons non équivalents du radical. La comparaison permet d'identifier les protons responsables de chacune des raies observées. Les valeurs de $(A/h\gamma_e)$ calculées sont nettement supérieures aux valeurs observées mais *leurs rapports sont en assez bon accord avec l'expérience.*

La raie centrale (c), observée au-dessous de 40° K environ, n'était pas prévue par le calcul de Gutowsky. Ce calcul est mené selon la méthode de

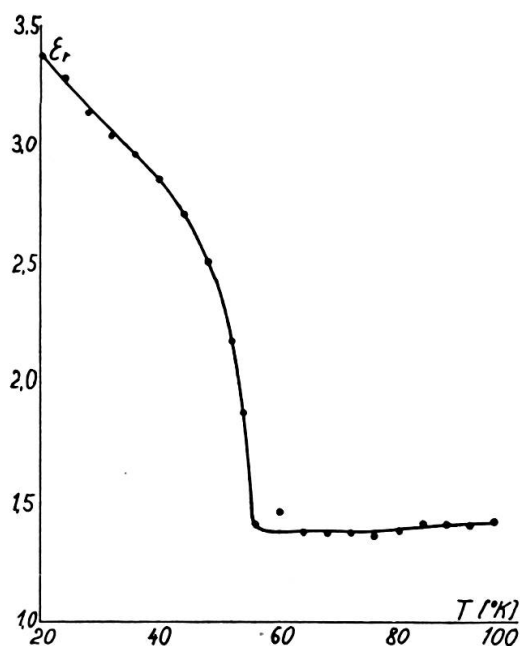


Fig. 3,

Constante diélectrique du DPPH cristallisé dans CCl_4 , en fonction de la température.

« liaison de valence ». Or il faut admettre, pour interpréter le fort moment dipolaire du radical [6, 7], que les structures covalentes sont en résonance avec des structures à liaison ionique. Nous pensons que le poids statistique de ces dernières structures augmente brusquement lorsque la température descend au-dessous de 50° K. Afin d'éprouver cette hypothèse, nous avons mesuré la constante diélectrique ϵ_r de l'échantillon en fonction de la température. Le moment dipolaire des structures ioniques est en effet bien supérieur à celui des structures purement covalentes. La figure 3 montre que ϵ_r subit bien une brusque augmentation lorsque la température descend

au-dessous de 55° K. Ce changement de structure permettra sans doute d'interpréter également les anomalies observées dans la résonance électronique des monocristaux à basse température: augmentation de l'anisotropie [8], et dédoublement anisotrope de la raie [9].

RÉFÉRENCES

1. Les expériences jusqu'à 20° K ont été faites par J. HERVÉ et R. REIMANN au Laboratoire d'Electronique et Radioélectricité de la Sorbonne, à Fontenay-aux-Roses; les expériences de 4,2° à 1,5° K ont été faites par le professeur R. D. SPENCE à Michigan State University, à East Lansing (USA).
 2. BERTHET, G. et R. REIMANN, *C. R.*, 246, 1830 (1956).
 3. GUTOWSKY, H. S., H. KUSUMOTO, T. H. BROWN et D. H. ANDERSON, *Journ. Chem. Phys.*, 30, 860 (1959).
 4. STERNBERG, M., *C. R.*, 240, 990 (1955).
 5. LOTHE, J. J. et G. EIA, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1535 (1958).
 6. WHELAND, G. W., *Resonance in Organic Chemistry* (J. Wiley), p. 387.
 7. TURKEVICH, J., P. F. OESPER et C. P. SMYTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1179 (1942).
 8. SINGER, L. S. et C. KIKUCHI, *Journ. Chem. Phys.*, 23, 1738 (1955).
 9. BERTHET, G., *Thèse*, Paris 1957.
-