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

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

**Band:** 13 (1960)

**Heft:** 9: Colloque Ampère

**Artikel:** Polarisation dynamique des noyaux dans des solutions de radicaux libres

**Autor:** Berthet, G. / Imbaud, J.-P. / Ackermann, P.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-738648

**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**

# Polarisation dynamique des noyaux dans des solutions de radicaux libres

par G. Berthet, J.-P. Imbaud, P. Ackermann, R. Rondet

Laboratoire de Radioélectricité — Faculté des Sciences — Clermont-Ferrand

---

Les solutions de radicaux libres contiennent à la fois des spins électroniques $\vec{S}$ et des spins nucléaires $\vec{I}$ en interaction. $\nu_e$ et $\nu_n$ sont les fréquences correspondantes de résonance dans un champ magnétique appliqué H. Nous voulons observer, dans des solutions liquides, ce que devient le signal de résonance à la fréquence $\nu_n$ dans le champ H lorsque la résonance électronique dans ce même champ est plus ou moins complètement saturée, c'est-à-dire étudier la polarisation dynamique des noyaux.

## I. Dispositif expérimental.

Il est classique [1]. La saturation de la résonance électronique est obtenue au moyen d'un magnétron fonctionnant en régime continu dans la bande des 3 cm et fournissant une puissance maximum de 12 watts. La résonance nucléaire est détectée au moyen d'une autodyne. La méthode présente un défaut: la bobine contenant l'échantillon commande en même temps l'oscillateur; elle s'échauffe lorsque la puissance maximum ultrahaute fréquence est appliquée; ceci se traduit souvent par un décrochage de l'oscillateur au moment où on peut observer la polarisation dynamique maximum. Pour remédier à cet inconvénient, il faudrait refroidir l'échantillon. On peut également détecter la résonance nucléaire en utilisant une méthode de pont dans laquelle l'échauffement de la self ne réagit plus sur l'oscillateur. C'est ce procédé que nous nous proposons d'employer ultérieurement.

Le signal de résonance nucléaire est observé sur un écran d'oscillographe. Le balayage en champ, à 50 Hz, est large: excursion de $H_1$ à $H_2$ en 1/100 de seconde. L'avantage de ce mode de détection est que, même si les champs magnétiques $H_n$ et $H_e$ correspondant aux résonances nucléaires et électroniques ne sont pas égaux mais restent compris entre $H_1$

et $H_2$, à condition que le temps de relaxation spin-réseau des noyaux soit assez long, le phénomène de polarisation dynamique des noyaux est encore observable. La figure 1*a* illustre ce résultat: elle est relative à l'effet Overhauser dans les protons du D.P.P.H. solide. On note les hauteurs inégales du signal de résonance nucléaire sur l'aller et le retour du balayage, dues à des temps écoulés différents depuis la saturation de la résonance électronique. La figure met également en évidence l'effet parasite signalé

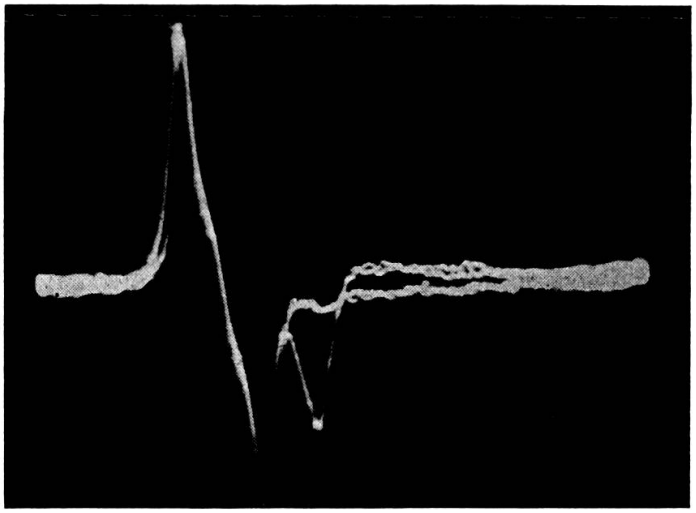


Fig. 1*a*.

Effet Overhauser dans le D.P.P.H. solide en présence d'effet parasite. $\nu_n = 14{,}2$ MHz; $\nu_e = 9\,370$ MHz. Largeur de balayage: 100 gauss.

par Winter: résonances multiples entre les deux niveaux de résonance électronique du D.P.P.H., correspondant aux transitions à plusieurs quanta $\nu_e \pm \nu_n$[2]. Cet effet devient très important à forte puissance et il nous a été impossible de l'éliminer, même en agissant sur l'orientation respective du champ radio-fréquence et du champ continu H. On peut juger de son intensité sur la figure où il nous permet de situer le champ $H_e$ par rapport au champ $H_n$. Des études systématiques de la différence maximum $H_e - H_n$ permettant encore d'observer l'effet Overhauser, nous conduisent à penser que le temps de relaxation des protons du D.P.P.H. solide est de l'ordre du 1/150 de seconde. Si la condition $H_e = H_n$ est rigoureusement réalisée, la raie de résonance nucléaire se trouve exactement au centre de la figure de résonance (absorption et émission) corres-

pondant au phénomène parasite et l'effet Overhauser n'est de ce fait pratiquement plus observable. Un léger décentrage de la raie nucléaire modifie alors la forme de cette figure de résonance lorsqu'on sature la résonance électronique; tout se passe comme si l'effet Overhauser s'ajoutait algébriquement à l'effet parasite. (fig. 1*b*). Nous comptons éliminer ce dernier en substituant à la modulation en champ une modulation de fréquence.

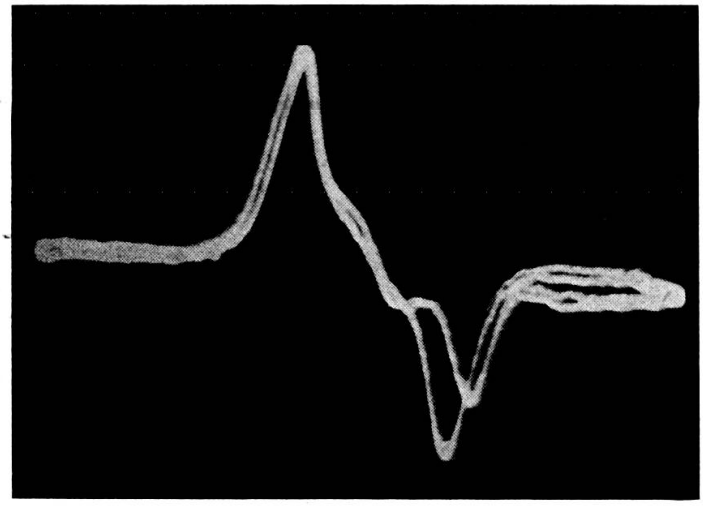


Fig. 1*b*.
Le signal de résonance nucléaire amplifié s'ajoute algébriquement à la raie d'émission de l'effet parasite.

## II. Etude des solutions benzéniques de D.P.P.H.

Nous étudions la résonance nucléaire des protons du benzène en présence de centres paramagnétiques de D.P.P.H. Rappelons que l'étude des solutions benzéniques de plus en plus diluées en D.P.P.H. [3] montre d'abord l'élargissement de la raie de résonance électronique puis, à concentration assez faible, l'apparition d'une structure hyperfine mal résolue à 5 pics. Des essais de polarisation dynamique des protons à température ordinaire sur des échantillons de concentrations variées n'ont donné jusqu'ici aucun résultat. Il faut noter la difficulté des expériences dans ce cas car le benzène chauffé s'évapore très rapidement. Remarquons aussi que le temps de relaxation des protons de ces solutions liquides peut être très court et il peut donc être nécessaire d'appliquer simultanément dans le temps les fréquences $\nu_e$ et $\nu_n$ convenables.

L'absence observée de polarisation dynamique peut s'expliquer: à fortes concentrations en D.P.P.H., le couplage entre les spins $\vec{I}$ et les spins $\vec{S}$ est très complexe [3]. Il y a coexistence de l'échange et d'interactions spin-spin. Ceci peut se traduire par l'effet global nul sur la polarisation des noyaux lorsque la résonance électronique est saturée. A faible concentration, seule l'interaction dipôle-dipôle subsiste mais nous avons une structure hyperfine complexe, des raies électroniques larges difficiles à saturer et très peu de centres paramagnétiques.

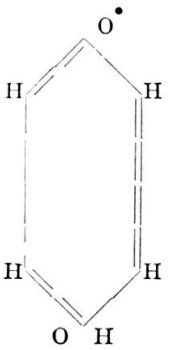
## III. Solutions solides de D.P.P.H.

A la température ordinaire, on observe un effet de polarisation dynamique des protons d'une solution solide de D.P.P.H. dans le plexiglas. Mais l'échantillon s'échauffe immédiatement et devient de plus en plus fluide; ceci se manifeste par une modification de la raie de résonance nucléaire qui passe progressivement de la raie large des solides à la raie étroite avec wiggles des liquides. Simultanément tout effet de polarisation dynamique disparaît, même en rectifiant le centrage pour réaliser exactement $H_e = H_n$. Ceci confirme les résultats obtenus sur les solutions liquides.

## IV. Solutions de semi-quinones.

Nous allons poursuivre l'étude des solutions de D.P.P.H., la compléter et l'étendre à d'autres solutions de radicaux libres.

Actuellement nous étudions les semi-quinones [4] en solution alcoolique, milieu basique. Elles sont obtenues par oxydation à l'air d'une solution alcoolique d'hydroquinone en présence de potasse diluée. Leur durée de vie dans nos échantillons est de l'ordre d'une vingtaine de minutes. Nous obtenons (détection synchrone) un signal de résonance à 5 pics comme il est normal pour un électron interagissant avec 4 hydrogènes équivalents. A la concentration où nous opérons actuellement, les raies sont juste résolues et ont chacune une largeur de l'ordre de 1,5 gauss (fig. 2). Nous étendrons cette étude à des solutions plus diluées.




Nous avons étudié la modification du spectre de structure hyperfine lorsqu'on substitue progressivement aux 4 hydrogènes du noyau benzénique des chlores, de spin 3/2, dont le moment magnétique est 3 fois ½ plus petit que celui du proton.

On sait [4] que, dans ces conditions, le chlore ne conduit à aucune décomposition hyperfine de la raie électronique. Nous avons vérifié que lorsque les 4 hydrogènes du noyau benzénique sont substitués par du chlore, nous observons une raie de résonance unique; les études des états intermédiaires sont en cours.

Nous allons maintenant étudier la polarisation dynamique des protons de ces solutions alcooliques de semi-quinones en milieu basique: il s'agit d'interactions dipôle-dipôle des spins nucléaires avec les spins électroniques

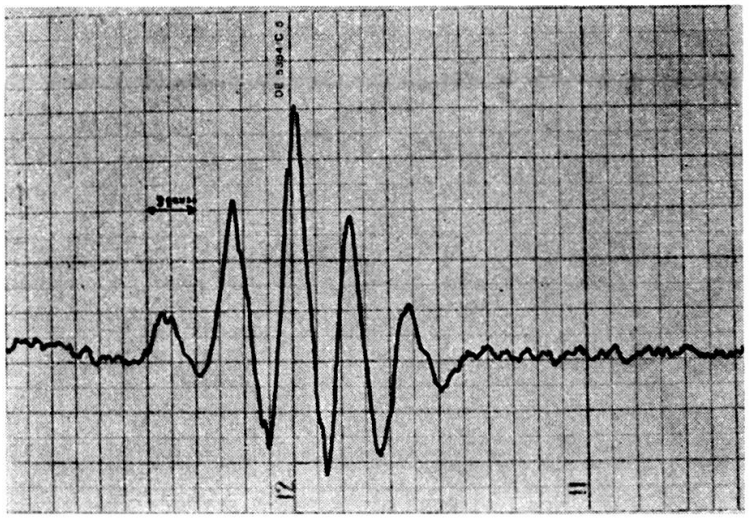


Fig. 2.
Détection synchrone de la structure hyperfine dans une solution alcoolique de semi-quinone en milieu basique.

des impuretés paramagnétiques et nous ne serons pas gênés dans ce cas par le phénomène d'échange. Nous espérons observer également la polarisation dynamique des noyaux chlore des semi-quinones substituées. Il y a interaction à l'intérieur d'un même ion paramagnétique entre les noyaux chlore et l'électron libre.

De telles expériences sont malheureusement très délicates car les solutions basiques d'alcool diminuent fortement la surtension des cavités résonantes et la durée de vie limitée des radicaux libres complique encore la situation.

*En conclusion*, il semble donc que les solutions de radicaux libres constituent un vaste domaine de recherches pour les doubles résonances. L'étude de celles-ci fournit des renseignements précieux sur la nature des

couplages entre les spins électroniques et les spins nucléaires à l'intérieur d'un même ion paramagnétique et également sur les processus de relaxation des noyaux d'une solution par l'intermédiaire d'impuretés paramagnétiques.

Nos études dans ce domaine sont encore embryonnaires mais se poursuivent activement.

1. Berthet, G. et R. Gendrin, *Archives des Sciences*, *11*, 272 (1958).
2. Winter, J.-M., *Journal de Physique et Le Radium*, *19*, 802 (1958).
3. Berthet, G., thèse, *Annales de Physique* (1958).
4. Ingram, J.-E., *Free Radicals as studied by electron spin Resonance* (1958). Butterworths, Scientific Publications.