

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 1

Artikel: La structure de la raie de résonance magnétique des protons du DPPH à basse température
Autor: Reimann, Richard
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739559>

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: 30.01.2026

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

LA STRUCTURE DE LA RAIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DES PROTONS DU DPPH A BASSE TEMPÉRATURE

PAR

Richard REIMANN

SOMMAIRE

	Pages
<i>Introduction</i>	18
I. Stabilisation d'un courant continu	20
1. Bref rappel théorique	20
2. Manifestation de la résonance	21
3. L'oscillateur Clapp	23
4. Application du phénomène de résonance à la stabilisation	26
5. Le détecteur synchrone	28
6. L'amplificateur opérationnel	33
7. Etude analytique du problème de réglage	35
8. Application du « signal-flow diagram » à notre système stabilisateur	39
9. Stabilisation de la fréquence de l'autodyne	46
a) Schéma et résultat	46
b) Théorie du schéma	47
c) Stabilité de fréquence	49
d) Distorsion du signal de résonance	52
10. Dispositif de balayage	54
11. Les bobines d'Helmholtz et la sonde	55
II. Stabilisation d'un champ magnétique d'un électro-aimant . . .	57
1. Le principe	57
2. Calcul de l'étage de réglage	59
III. La résonance magnétique des protons du DPPH à basse température	64
1. Rappel théorique	64
2. Etude du déplacement paramagnétique	65
3. Préparation des échantillons de DPPH	68

4. Dispositifs expérimentaux	69
<i>a)</i> Spectrographe utilisé	69
<i>b)</i> L'étalonnage du champ de balayage	73
<i>c)</i> Le vase de Dewar	75
5. Résultats	77
<i>Conclusions</i>	81

INTRODUCTION

Dans de nombreux domaines de la physique appliquée, tels que :

la spectrographie H.F. nucléaire à haute résolution,
la spectrométrie de masse,
les accélérateurs de particules,
le développement du magnétron,

il est essentiel de pouvoir disposer d'un courant, et plus particulièrement d'un champ magnétique très stable et d'une valeur connue.

Beaucoup de méthodes ont été développées pour stabiliser un champ magnétique comme par exemple la méthode classique du fluxmètre rotatif, l'application de l'effet Hall dans du Germanium ou du silicium, etc.

Mais seules deux méthodes étaient capables de donner des résultats satisfaisants : c'est d'abord l'application du phénomène de la résonance lui-même [1, 19, 31, 32] et l'application d'un dispositif à contreréaction basé sur l'intégration de la loi d'induction [15, 34]. La dernière méthode donne d'excellents résultats pour la stabilité à court terme. Pour la stabilité à long terme la première méthode est cependant plus favorable ; en plus elle indique la valeur absolue du champ magnétique avec grande précision. Ces raisons nous ont amené à construire un stabilisateur basé sur le principe de la résonance magnétique.

Le deuxième but que l'on se propose ici, est d'analyser la structure de la raie de résonance des protons du diphényl picryl hydrazyl (DPPH), et d'étudier l'influence des divers facteurs, tels que le champ directeur H et la température T .

Nous avons été orientés vers cette recherche par des travaux antérieurs de M^{lle} Berthet au Laboratoire d'Electronique et de Radio-electricité de la Sorbonne [8] et de Gutowsky aux Etats-Unis [21].

Ces travaux effectués à environ 25 Mc/s et à 77° K (azote liquide) ont mis en évidence la décomposition du pic de résonance en deux composantes partiellement résolues.

Dans nos expériences nous avons donc cherché à augmenter H , et opérer dans une bande de fréquence allant de 30 Mc/s à 60 Mc/s. Mais on est rapidement limité du côté des champs forts par la saturation des matériaux et l'augmentation corrélative des fuites, qui tend à accentuer l'inhomogénéité du champ H . Il est donc nécessaire de descendre beaucoup en température; nous irons jusqu'à la température de l'hydrogène liquide (20,4° K). Nous ne disposons pas d'hélium liquide au laboratoire, mais dans le domaine de 20,4° K à 1,5° K nous avons pu collaborer avec le professeur Spence de l'Université de Michigan et son groupe. A notre demande, le professeur Spence a bien voulu mener ces expériences. Son appareillage l'obligeait à travailler à 10 Mc/s, mais à la température de l'hélium liquide.

Ainsi nous avons pu obtenir un pouvoir de résolution nettement plus élevé — 10 fois plus grand — que celui obtenu par Gutowsky.

Nous pouvons alors déterminer expérimentalement les coefficients de couplage A des divers protons, et surtout voir de façon plus générale, si la relation, « shift » $\Delta H \sim \frac{H}{T}$ décrite par Gutowsky, est valable aux très basses températures, et si ses hypothèses sont justifiées.

La raie des protons dans le DPPH est déjà large à la température ordinaire où la structure n'est pas résolue. La largeur de raie à mi-hauteur va de 5,2 gauss pour les échantillons cristallisés dans le benzène à 4,9 gauss pour les poudres obtenues à partir de solvant inerte, CS₂ ou CCl₄. Les cristaux ne contiennent alors pas de molécules d'inclusion.

Il est bien clair qu'à 14.000 gauss la résolution de la raie en plusieurs composantes, exige un degré de stabilité du champ magnétique supérieur à 10⁻⁴, pendant toute l'exploration qui dure un temps de l'ordre de dix minutes dans le cas le plus défavorable où on explore la raie.

Je me suis d'abord occupé de résoudre ce problème liminaire de stabilité du champ par des moyens aussi simples que possible. J'ai utilisé dans ce but un montage analogue à celui qui me servait de

spectrographe; il m'a permis d'obtenir avec un amplificateur opérationnel assez simple un degré de stabilité de $5 \cdot 10^{-6}$ surabondant pour le but poursuivi, mais qui peut être fort utile pour d'autres recherches.

I. STABILISATION D'UN COURANT CONTINU.

1. *Bref rappel théorique.*

Pour étudier le système stabilisateur, simplement, sans immobiliser d'électro-aimant inutilement, nous nous sommes appliqués d'abord à stabiliser le courant continu J_0 parcourant deux petites bobines d'Helmholtz en utilisant la résonance électronique d'un échantillon paramagnétique (DPPH). On le place dans un champ magnétique continu H_0 dû à J_0 qui parcourt les bobines d'Helmholtz.

L'expérience fondamentale de la résonance électronique a été faite en 1944 par Zavoïski à l'Université de Kazan [2, 20, 28].

Un échantillon d'un corps paramagnétique étant soumis à un champ magnétique de haute fréquence ν et placé dans un champ magnétique continu H_0 perpendiculaire au dernier, on constate qu'il y a un maximum d'absorption d'énergie lorsqu'on a :

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g\beta} \quad (1)$$

β = magnéton de Bohr = $0,92712031 \cdot 10^{-20}$ erg gauss $^{-1}$

g = facteur de Landé = $2,0036 \pm 0,0001$

h = constante de Planck = $6,623773 \cdot 10^{-27}$ erg sec.

L'absorption paramagnétique est une conséquence directe de la résonance entre la fréquence de Larmor et celle du champ magnétique H.F. appliqué à l'échantillon. En effet l'énergie d'une particule de spin S se trouve quantifiée en $2S+1$ sous-niveaux d'énergie lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique statique, ces sous-niveaux sont tous équidistants à des distances qui dépendent de la grandeur :

$$\Delta E = g\beta H_0 = h\nu \quad (2)$$

ν = fréquence de précession de Larmor.

Une transition sous l'action d'un champ magnétique H.F. a lieu aussi bien dans un sens que dans l'autre; il faut donc pour qu'une

absorption ait lieu que les différents niveaux magnétiques soient inégalement peuplés. L'excès des particules se trouvant sur un niveau plus bas est donné par le facteur de Boltzmann $= e^{\frac{h\nu}{kT}}$.

2. *Manifestation de la résonance.*

Si l'on module la fréquence ν autour de la valeur de résonance ν_0 le passage par la résonance est caractérisé par une absorption d'énergie par l'échantillon qui se manifeste par une diminution du facteur de surtension Q et une modification de la self-inductance L de la bobine qui crée le champ H.F.. Ceci résulte de l'apparition d'une susceptibilité complexe χ (aussi appelée susceptibilité dynamique ou susceptibilité de Bloch) du milieu.

$$\chi = \chi' - j\chi'' \quad (3)$$

χ étant une fonction de $\left(\frac{\omega}{H_0}\right)$

$$\omega = 2\pi\nu$$

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\frac{(\omega - \omega_0) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (4)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (5)$$

χ_0 = susceptibilité statique

T_1 = temps de relaxation spin-réseau

T_2 = temps de relaxation spin-spin

γ = rapport gyromagnétique

H_1 = intensité du champ magnétique H.F.

Les relations (4) et (5) représentent les solutions des équations de Bloch pour le cas du passage adiabatique lent. Elles sont valables aussi bien pour la résonance électronique qui nous a servi dans les expériences préliminaires que dans la résonance nucléaire du proton qui est à utiliser dans le champ très fort des électro-aimants. Seul change d'un cas à l'autre la valeur de la constante gyromagnétique qui lie ω_0 , pulsation de résonance, à la valeur du champ H_0 . On a toujours $\omega_0 = \gamma H$ mais pour les électrons

$$\gamma_e = 17,60 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}$$

les protons

$$\gamma_n = (267,56 \pm 0,02) 10^6 \text{ s}^{-1} T_s^{-1} .$$

Pour l'impédance X_L de la bobine H.F. on trouve par conséquent l'expression suivante:

$$\chi_L = j\omega L_0 (1 + 4\pi\xi\chi) = 4\pi\omega L_0 \xi\chi'' + j\omega L_0 (1 + 4\pi\xi\chi'),$$

ξ étant un coefficient dépendant du « remplissage » par l'échantillon.

Il s'introduit donc une self-inductance supplémentaire

$$\Delta L = 4\pi L_0 \xi\chi' \quad (6)$$

et une résistance supplémentaire

$$\Delta r = 4\pi\omega L_0 \xi\chi'' \quad (7)$$

qui entraîne une diminution du facteur de surtension

$$\Delta Q = -4\pi Q^2 \xi\chi'' \quad (8)$$

puisque

$$dQ = -\frac{\omega L_0}{r^2} dr = -\frac{Q}{r} 4\pi\omega L_0 \xi\chi'' ,$$

ΔQ est d'autant plus grand que Q est grand.

Les variations de Q et de L de la bobine H.F. en fonction de ω sont représentées respectivement par une courbe d'absorption et une courbe de dispersion et peuvent être enregistrées à l'aide d'un « détecteur de spin », dont il existe trois formes *:

montage à pont [16],

bobines croisées de Bloch [32],

oscillateur à faible niveau (autodyne, oscillateur marginal) [8, 17].

En général les trois systèmes travaillent avec une fréquence ν_0 fixe et un champ directeur modulé autour de la valeur de résonance H_0 .

* On pourrait dire quatre, en incluant le montage à super-réaction, mais ce dernier apparente davantage aux systèmes à impulsions ou régime libre.

Parmi les trois sortes de « détecteur de spin », nous avons choisi pour nos expériences l'oscillateur à faible niveau. Malgré sa simplicité, il possède une sensibilité très élevée.

Le principe en est le suivant :

La bobine H.F. contenant l'échantillon fait partie du circuit oscillant d'un oscillateur, dont l'amplitude est réglée jusqu'à la limite d'accrochage. Les variations de L et de Q en passant par la résonance produisent respectivement une modulation en fréquence ou une modulation en amplitude des oscillations H.F. Une simple détection qui n'est sensible qu'à la dernière fournit directement le signal d'absorption.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le niveau des oscillations doit être le plus souvent faible; les raisons en sont les suivantes :

La profondeur de modulation est grande en valeur relative, ce qui donne la meilleure sensibilité;

La saturation du système de spin est ainsi évitée, car on maintient le champ H.F. au-dessous de la limite de saturation;

Avec les faibles niveaux les non-linéarités des caractéristiques des tubes sont négligeables, par conséquent, les distorsions sont petites.

Cependant il faut remarquer que le bruit de l'oscillateur augmente près du décrochage et il existe un optimum, puisque la grandeur intéressante est essentiellement le rapport signal sur bruit de fond.

Pour notre système stabilisateur, ainsi que pour nos expériences spectrographiques sur le DPPH en résonance magnétique nucléaire, nous avons adopté un autodyne du type Clapp, que nous allons décrire.

3. *L'Oscillateur Clapp.*

Nous avons réalisé un autodyne dont le montage est analogue à celui décrit par R. Gabillard [17]. Il s'agit d'un auto-oscillateur du type Clapp qui est dérivé du Colpitts. Il se distingue du dernier en ce que la bobine du circuit accordé est montée en série avec son condensateur (voir fig. 1). De cette manière l'influence des capacités parasites est beaucoup diminuée. La figure 2 montre le schéma complet de ce montage.

en cas de résonance le terme suivant devient nul:

$$j\omega L_0 - \frac{j}{\omega C_0} - \frac{j}{\omega C_1} - \frac{j}{\omega C_2} = 0. \quad (13)$$

Pour maintenir les oscillations il faut que la condition suivante soit réalisée:

$$r_0 \leq \frac{S}{\omega^2 C_1 C_2}. \quad (14)$$

Cette relation correspond exactement à celle trouvée par R. Gabillard [17], par une autre méthode. Il avait pris comme base de calcul l'apparition d'une résistance négative à l'entrée du tube oscillateur.

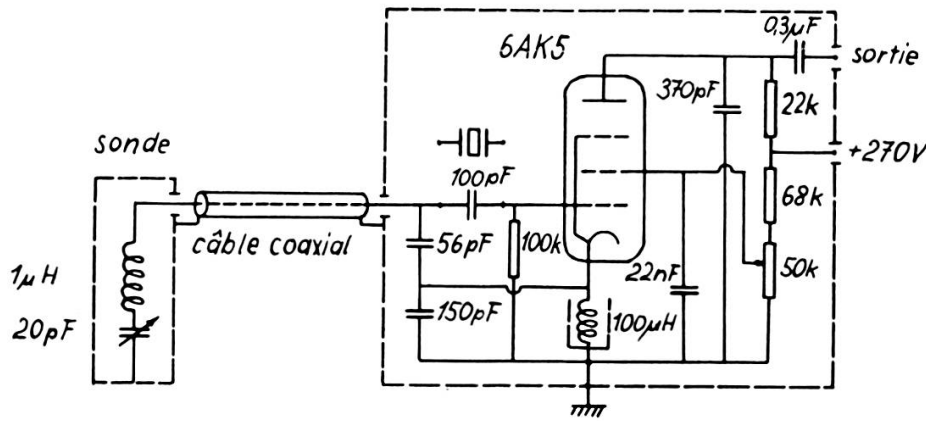


Fig. 2.
L'oscillateur Clapp.

L'accrochage des oscillations peut être ajusté en réglant la valeur de la pente S ; c'est-à-dire en faisant varier la tension « écran » de la pentode. Dans notre montage ce réglage est réalisé par le potentiomètre de 50 kΩ indiqué sur la figure 2.

La relation (13) nous donne la fréquence f_0 de l'oscillateur:

$$f_0 = \sqrt{\frac{C_1 C_2 + C_0 C_2 + C_0 C_1}{4\pi^2 C_0 C_1 C_2 L}}. \quad (15)$$

Si la valeur de C_0 est relativement petite devant C_1 et C_2 , la fréquence de résonance est essentiellement déterminée par L_0 et C_0

et on obtient :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_0 C_0}} .$$

Sous ces conditions, L_0 et C_0 qui constitue notre « sonde » peuvent être reliés par un câble coaxial avec le reste du montage, sans que le comportement de l'oscillateur en soit altéré. La sonde peut ainsi se déplacer aisément dans l'entrefer d'un aimant ou être disposée dans un montage cryogénique [40], ce qui est particulièrement important ici.

Etant donné que le montage Clapp entre facilement en régime d'oscillations parasites, nous avons pris beaucoup de soins pour blinder la partie « grille » de la partie « anode » du tube.

La figure 3a montre un oscillogramme du signal de résonance électronique du DPPH, obtenu sur l'écran d'un oscilloscope branché directement à la sortie de l'autodyne. Le point de travail de celui-ci est choisi de manière qu'il assure en même temps la détection et la préamplification du signal de résonance. Le balayage du champ magnétique à 50 c/s (secteur) est synchronisé avec celui de l'oscilloscope. La fréquence f_0 est 29,8 Mc/s ce qui correspond à un champ directeur H_0 de 10,65 gauss. La masse de l'échantillon, pulvérulent est de 1,2 g, et il s'agit là d'un DPPH cristallisé dans le benzène de largeur de raie à mi-hauteur $\Delta H = 2$ gauss, toute quantité qui sont importantes pour juger de la sensibilité, comme il apparaîtra plus loin.

4. Application du phénomène de résonance à la stabilisation.

Nous avons utilisé le signal de résonance électronique obtenu avec l'autodyne qui vient d'être décrit de telle façon, qu'il ramène le champ magnétique à sa valeur normale $H_0 = \frac{\omega_0}{\gamma}$ lorsque celui-ci fluctue de part et d'autre autour de cette valeur. La stabilité de fréquence d'un auto-oscillateur de construction soignée atteint en effet facilement 10^{-5} en valeur relative et sa simplicité rend l'opération intéressante. Un stabilisateur de courant de même précision serait en effet fort compliqué.

Le principe de notre système est le suivant :

Nous balayons le champ directeur avec une faible amplitude (0,2 gauss) comme l'indique la figure 4. Un champ alternatif $h \sin (\Omega t)$

crée ainsi une tension alternative $v \sin(\Omega t + \varphi)$ à la sortie de l'autodyne. Ω est choisi suffisamment bas; ainsi l'influence de la constante de temps de l'autodyne et le temps de relaxation T_2 de l'échantillon sont négligeables.

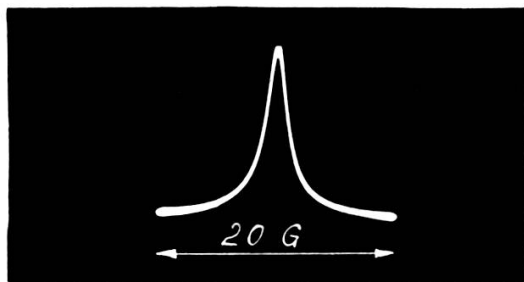


Fig. 3a
Signal de résonance électronique
du DPPH.

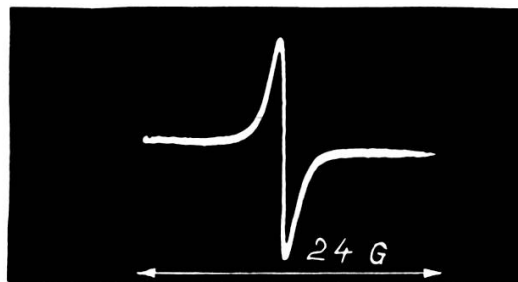


Fig. 3b.
Tension d'erreur obtenue
avec une autodyne non stabilisée.

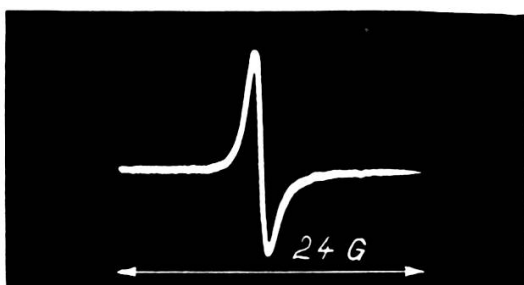


Fig. 3c.
Tension d'erreur
obtenue avec une autodyne stabilisée
par un quartz piézoélectrique.

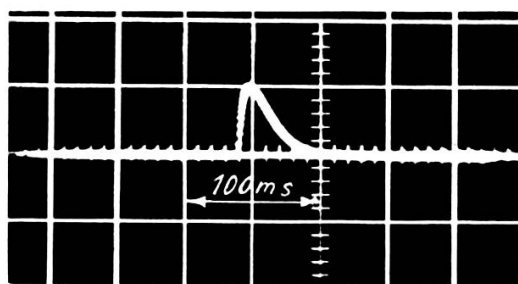


Fig. 3d.
Régime transitoire du courant J_0 .

Le déphasage φ ne peut alors prendre que deux valeurs 0 ou π . Pour un écart ΔH négatif, φ est nul, pour une valeur positive de ΔH , φ est 180° . L'amplitude v est également une fonction de ΔH . Elle est proportionnelle à la valeur absolue de la pente de la courbe d'absorption.

Par conséquent v est nul à la résonance exacte $H = H_0$, et devient maximum lorsque le fonctionnement est représenté par un des points d'inflexion de la courbe d'absorption. Le déphasage φ et l'amplitude v nous fournissent ainsi toutes les informations souhaitables sur la valeur du champ directeur H et son écart par rapport à la valeur de

Si nous négligeons l'impédance interne du transformateur, nous pouvons tracer le diagramme vectoriel suivant (voir fig. 6):

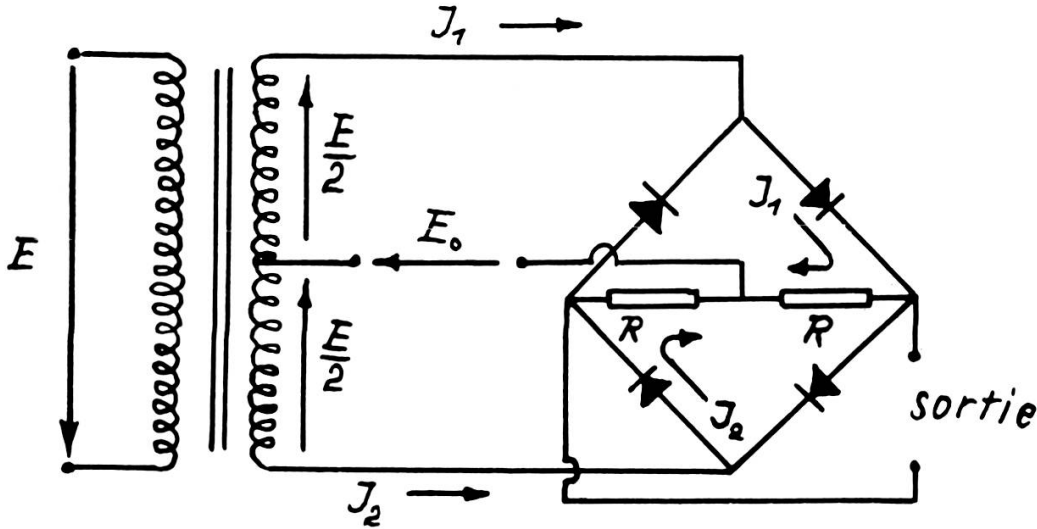


Fig. 5.
Le détecteur synchrone.

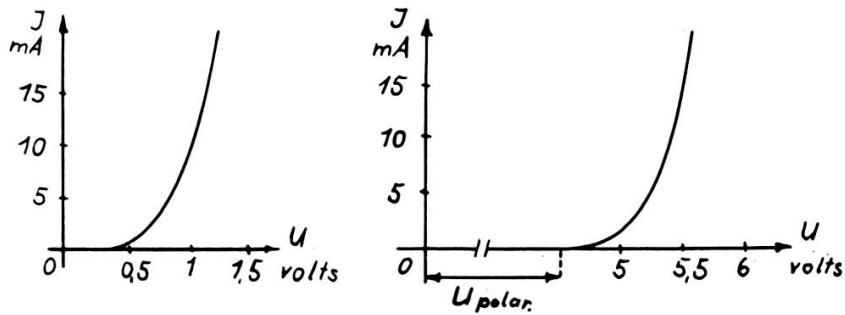


Fig. 5 bis.
Caractéristiques d'une diode au Germanium
sans et avec polarisation négative.

Le diagramme nous permet d'établir les équations suivantes:

$$E_0 + \frac{E}{2} \cos \varphi = RJ_1 \cos \psi_1, \quad (16)$$

$$E_0 - \frac{E}{2} \cos \varphi = RJ_2 \cos \psi_2. \quad (17)$$

Ordinairement la tension de référence E_0 est choisie de grandeur très supérieure au signal E ; alors, $E_0 \gg E$, Ψ_1 et Ψ_2 sont très petits, par conséquent leurs cosinus sont assimilables à l'unité.

Si on soustrait l'équation (17) et (16), on obtient pour la tension de sortie du détecteur synchrone:

$$R(J_1 - J_2) = E \cos \varphi . \quad (18)$$

Il faut remarquer cependant que ce calcul est trop simplifié. En effet deux diodes successives entre les bornes du transformateur court-circuitent le signal à détecter E . Mais du fait qu'une diode au Germanium ne devient conductrice qu'à partir de 0,5 volts, notre schéma est valable pour des signaux qui ne dépassent pas un volt.

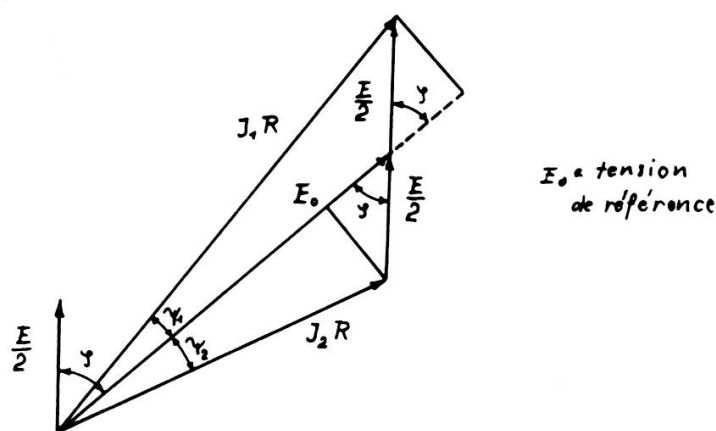


Fig. 6.

Diagramme vectoriel du détecteur synchrone.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons polarisé nos diodes avec une tension négative de 4,5 volts, ce qui permet de détecter des signaux jusqu'à 9 volts environ (puisque deux diodes successives ont une polarisation résultante de —9 volts comme l'indique la fig. 7).

Pour expliquer l'effet de polarisation, nous avons porté sur la figure 5 bis les caractéristiques d'une diode sans et avec cette tension de polarisation négative. On voit clairement que le courant pour le dernier cas commence à passer seulement à partir d'une certaine valeur de tension. Le même effet aurait également pu être atteint avec des diodes Zéner.

Le schéma complet du détecteur synchrone est représenté sur la figure 7. Entre les deux résistances de charge R se trouve un potentiomètre d'un kilo-ohm pour équilibrer le pont. La figure 7 contient également le schéma du préampli qui suit l'oscillateur Clapp, d'un

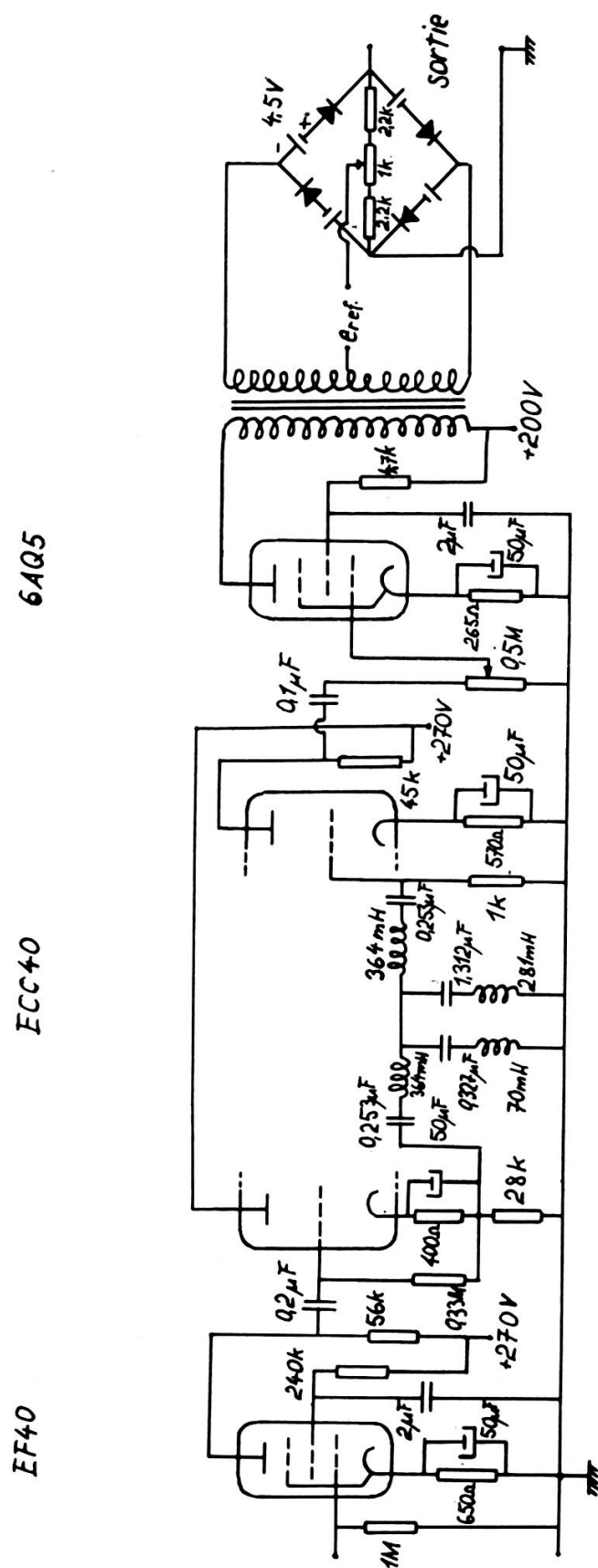
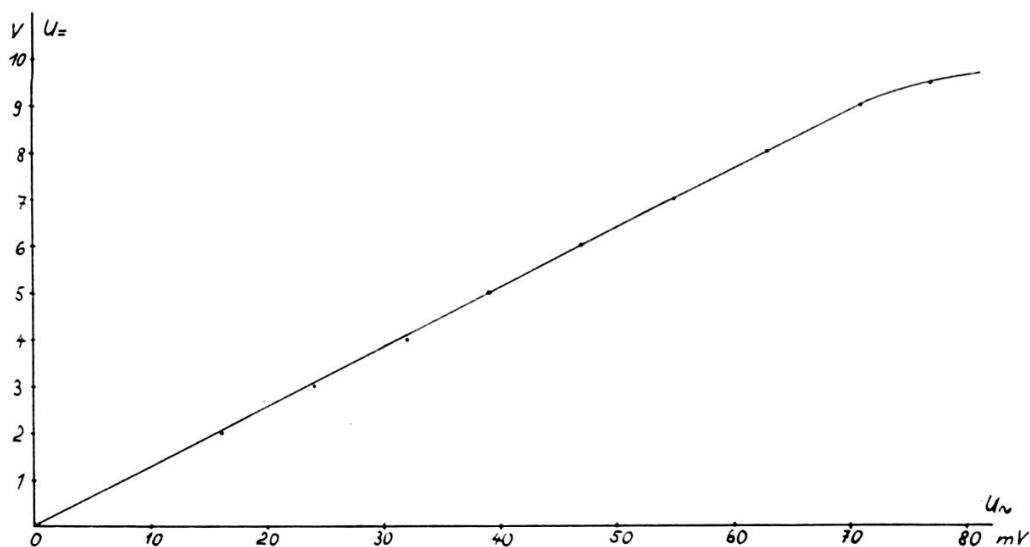


Fig. 7.
Amplificateur B.F. et détecteur synchrone.

adapteur d'impédance, d'un filtre à bande passante, d'un troisième étage et d'un étage de puissance qui alimente le détecteur synchrone.

Le diagramme de la figure 8 représente la tension de sortie en fonction de la tension d'entrée du détecteur synchrone. C'est une courbe expérimentale et l'on constate une excellente linéarité entre les deux grandeurs jusqu'à 9 volts de tension continue de sortie, correspondant à 70 mV efficace à l'entrée.



Tension de sortie ($U_{=}$) en fonction de la tension d'entrée (U_{\sim}) du détecteur synchrone [courbe expérimentale]

Fig. 8.

L'oscillogramme de la figure 3b montre la dérivée première de la courbe d'absorption; elle est obtenue dans des conditions telles qu'elle représente le signal d'erreur dans notre système stabilisateur. L'oscillogramme était pris à l'aide d'un oscilloscope dont l'écran est très rémanent et dont le balayage était synchronisé avec celui d'un champ magnétique très lent et large. Superposé à ce premier balayage lent il y avait un deuxième à une fréquence plus élevée (525 c/s) et dont l'amplitude était bien inférieure à la demi-largeur de raie. L'oscillogramme 3b montre qu'il y a linéarité entre l'écart i et la tension d'erreur pour les faibles fluctuations du courant J_0 . Dans ces conditions notre système peut être considéré en première approximation comme linéaire [10, 18, 25].

Pour le régime statique on peut écrire:

Tension d'erreur = $-Di$ [19];

D = constante qui dépend de la sensibilité du détecteur synchrone (sa valeur sera calculée ultérieurement).

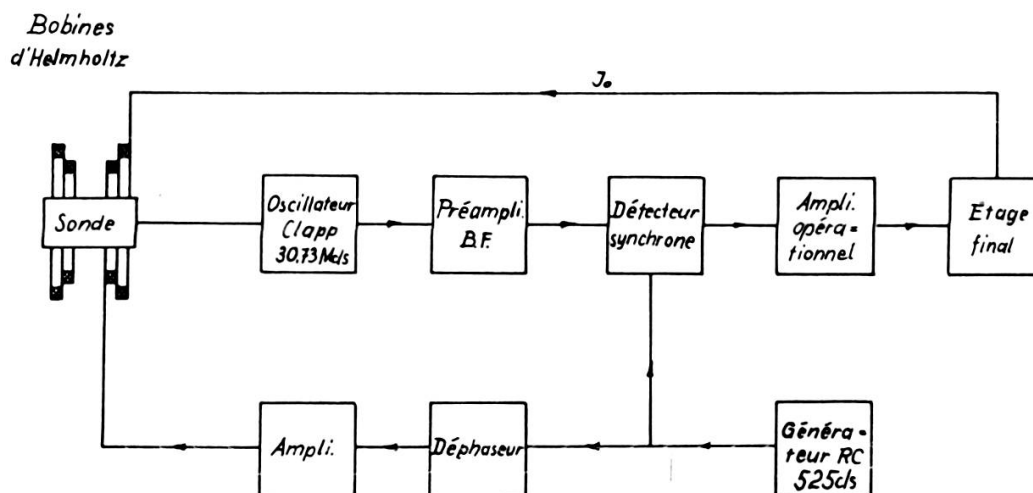


Fig. 9.

Schéma de principe du stabilisateur.

L'ensemble du stabilisateur est représenté dans le schéma de principe de la figure 9. Il comporte tout d'abord [35]:

l'oscillateur Clapp avec la sonde contenant le circuit oscillant et l'échantillon,

le préamplificateur B.F.,

le détecteur synchrone,

l'amplificateur opérationnel,

l'étage final qui fournit le courant J_0 ,

le dispositif modulant le champ directeur H_0 .

6. L'amplificateur opérationnel.

L'amplificateur opérationnel joue aussi le rôle d'un réseau correcteur actif, pour la marche en fréquence. Son principe est schématisé dans la figure 10. Il comporte un amplificateur de tension continue avec une impédance d'entrée très élevée et une impédance de sortie relativement basse et un réseau de contre-réaction [13, 27, 33].

Sa fonction de transfert (F.T.) est ici la suivante [13]:

$$\frac{E_o}{E_i} = - \frac{Z_f}{Z_i \left(1 + \frac{Z_f + Z_i}{A Z_i} \right)} . \quad (20)$$

Cette expression porte un signe négatif puisque le nombre d'étage est impair.

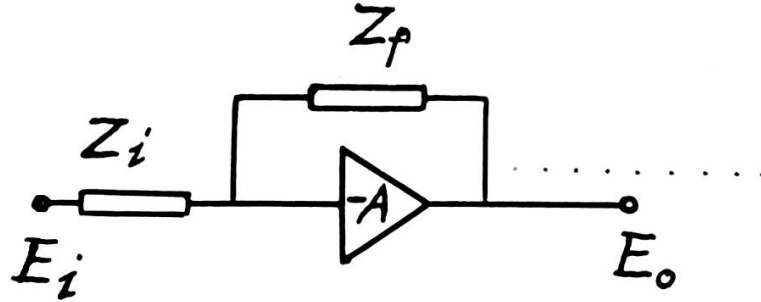


Fig. 10.

Schéma de principe d'un amplificateur opérationnel.

Pour assurer un mode de contrôle à la fois « proportionnel » et « intégral » nous choisissons:

$$Z_f = R_2 - \frac{j}{\omega C} \quad \text{et} \quad Z_i = R_1 .$$

La F.T. est pour un gain A très élevé:

$$F_o(p) = - \left(\frac{R_2}{R_1} + \frac{1}{R_1 C p} \right) \quad (21)$$

$p = j\omega = \text{opérateur}$

$F_o(p)$ peut s'écrire également:

$$F_o(p) = - \frac{1 + p\tau_2}{p\tau_1} \quad (22)$$

en mettant en évidence les constantes de temps

$$\tau_1 = R_1 C = 50 \text{ millisecondes}$$

$$\tau_2 = R_2 C = 5 \text{ millisecondes.}$$

Le schéma de la figure 11 représente l'amplificateur opérationnel et l'étage final. L'amplificateur opérationnel est constitué par un amplificateur à tension continue commercial * à deux étages, muni d'un étage d'entrée supplémentaire à ECC83 par nos soins (voir fig. 11). Cette précaution s'est avérée nécessaire pour que les conditions mentionnées précédemment soient remplies. L'étage final comporte une 6L6 branchée en triode et les bobines d'Helmholtz qui sont incorporées dans son circuit anodique.

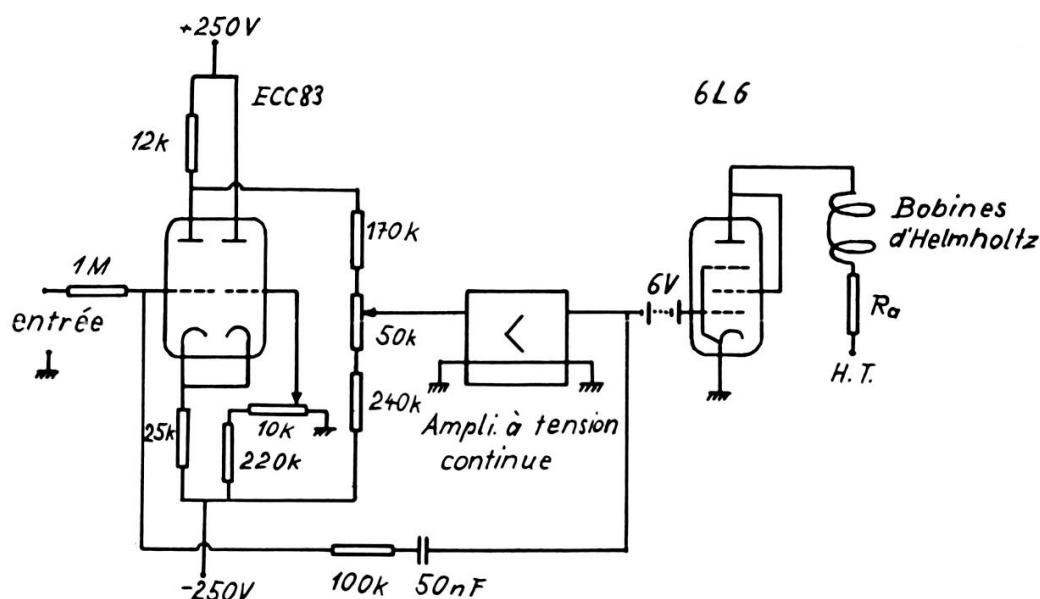


Fig. 11.

Amplificateur opérationnel et étage final.

7. Etude analytique du problème de réglage.

Pour l'étude analytique du problème de réglage, nous utilisons les symboles suivants:

R_i = résistance interne de 6L6 branchée en triode,

R_a = résistance de charge,

μ = facteur d'amplification de la 6L6 branchée en triode,

L = self-inductance de la bobine d'Helmholtz créant H_0 ,

u_b = variation de la tension d'alimentation,

i = variation du courant anodique,

u_g = variation de la tension grille.

* Amplificateur type AMC12, de la Compagnie des Compteurs.

La figure 12 montre le schéma de l'étage final; la figure 13 celui de son circuit équivalent pour des petites fluctuations.

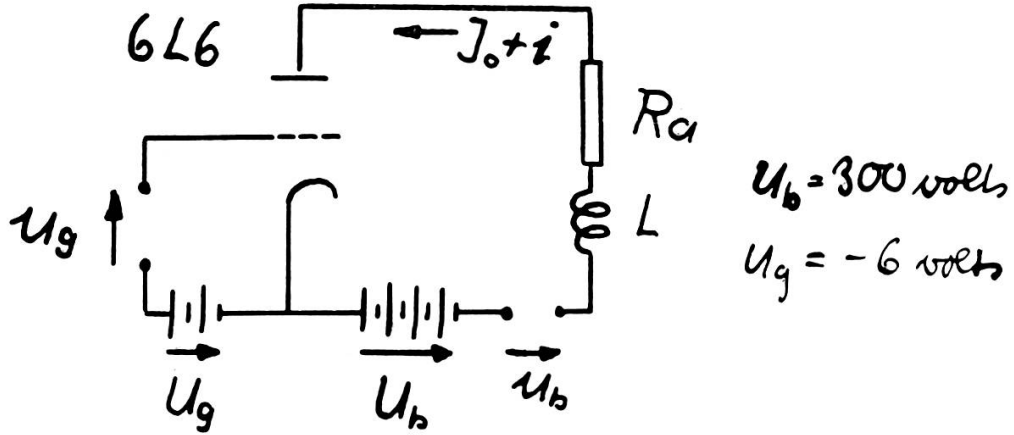


Fig. 12.
L'étage final.

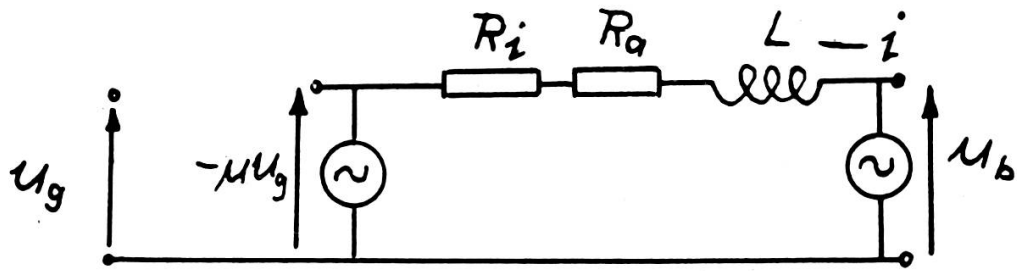


Fig. 13.
Circuit équivalent de l'étage final.

Par une transformation de Laplace, on obtient la relation suivante (6L6 en triode):

$$(R_i + R_a + pL) i = \mu u_g + u_b \quad (23)$$

d'où

$$i = \frac{\mu u_g + u_b}{(R_i + R_a)(1 + \tau_L p)} \quad (24)$$

avec $\tau_L = \frac{L}{R_i + R_a}$ = constante de temps des bobines d'Helmholtz.

La F.T. des bobines d'Helmholtz est:

$$F_L(p) = \frac{1}{1 + \tau_L p} \quad (25)$$

Les valeurs numériques $R_i = 1,3 \text{ K}\Omega$, $R_a = 3,2 \text{ K}\Omega$, $L = 4,5 \text{ H}$ donnent: $\tau_L = 1 \text{ m sec}$.

Dans notre calcul l'oscillateur Clapp, le préamplificateur et le détecteur synchrone sont pris comme une unité fonctionnelle qui fournit la tension d'erreur u_e :

$$u_e = F_d(p) i \quad \text{où} \quad F_d(p) = D G_d(p) . \quad (26)$$

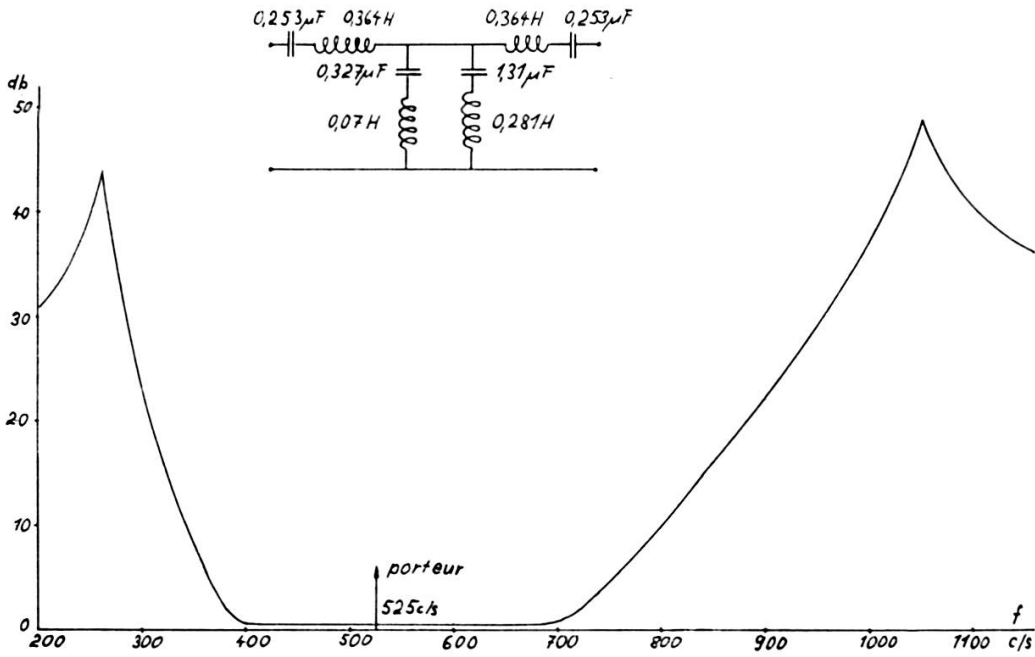


Fig. 14.

Courbe d'affaiblissement du filtre à bande passante.

$$Z = 1000 \Omega$$

Etant donné que les constantes de temps de l'oscillateur du préamplificateur et du détecteur synchrone sont très faibles, le comportement de la F.T. de cet ensemble est uniquement déterminé par le filtre inséré entre les deux derniers éléments (voir fig. 7) [14]. Ce filtre qui a une largeur de bande passante de 300 c/s environ sert, d'une part à diminuer le bruit de fond, d'autre part à éliminer les signaux parasites surtout à 50, 100 et 150 c/s. De plus il supprime le premier harmonique du porteur, car il est muni d'un pôle placé 1050 c/s (voir diagramme de la fig. 14). Pour une bande latérale la fréquence de cassure f_d est 138 c/s ($\varphi = 90^\circ$) ce qui correspond à une constante de temps de 1,15 m sec (voir courbe de la F.T. de la fig. 17).

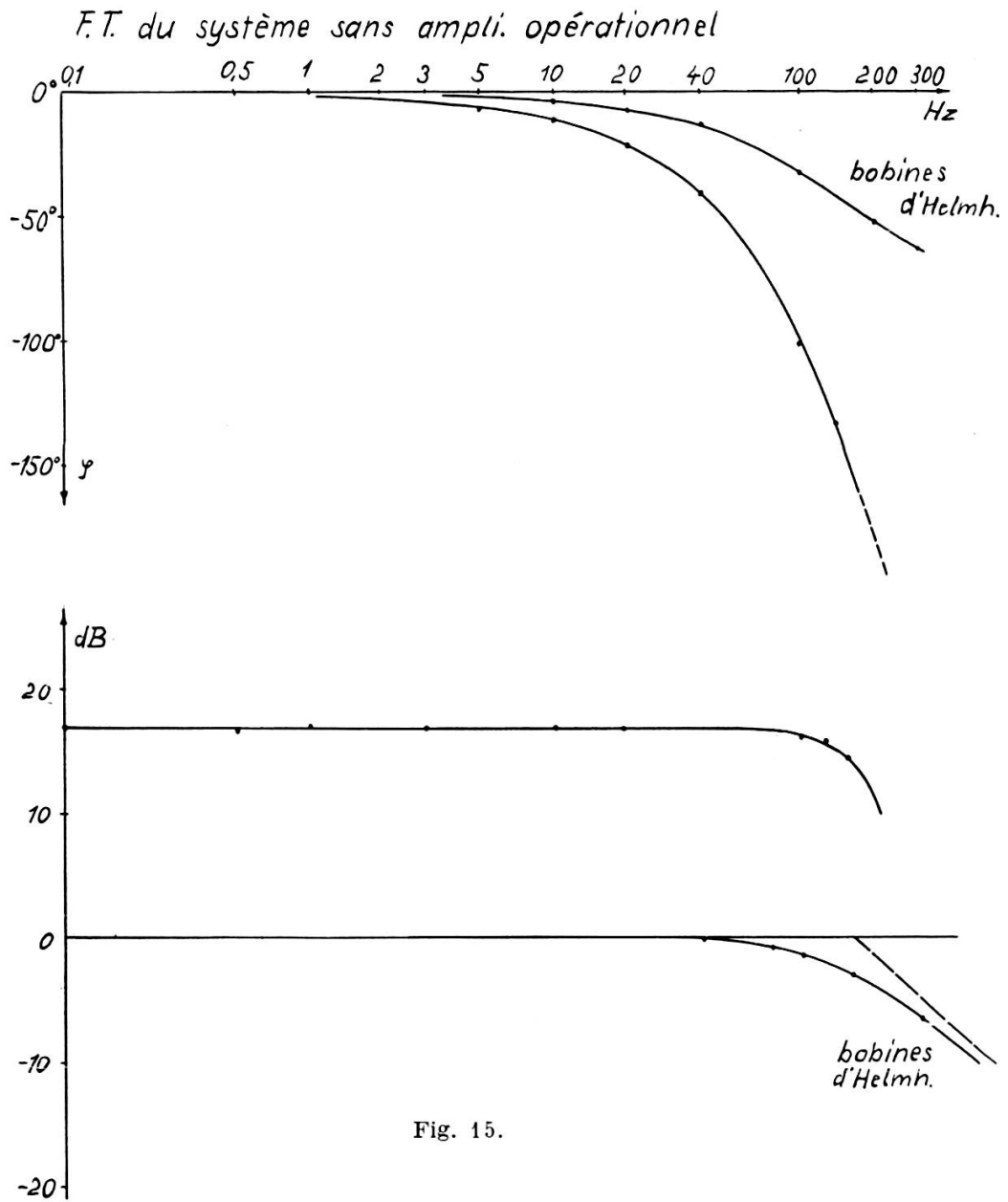


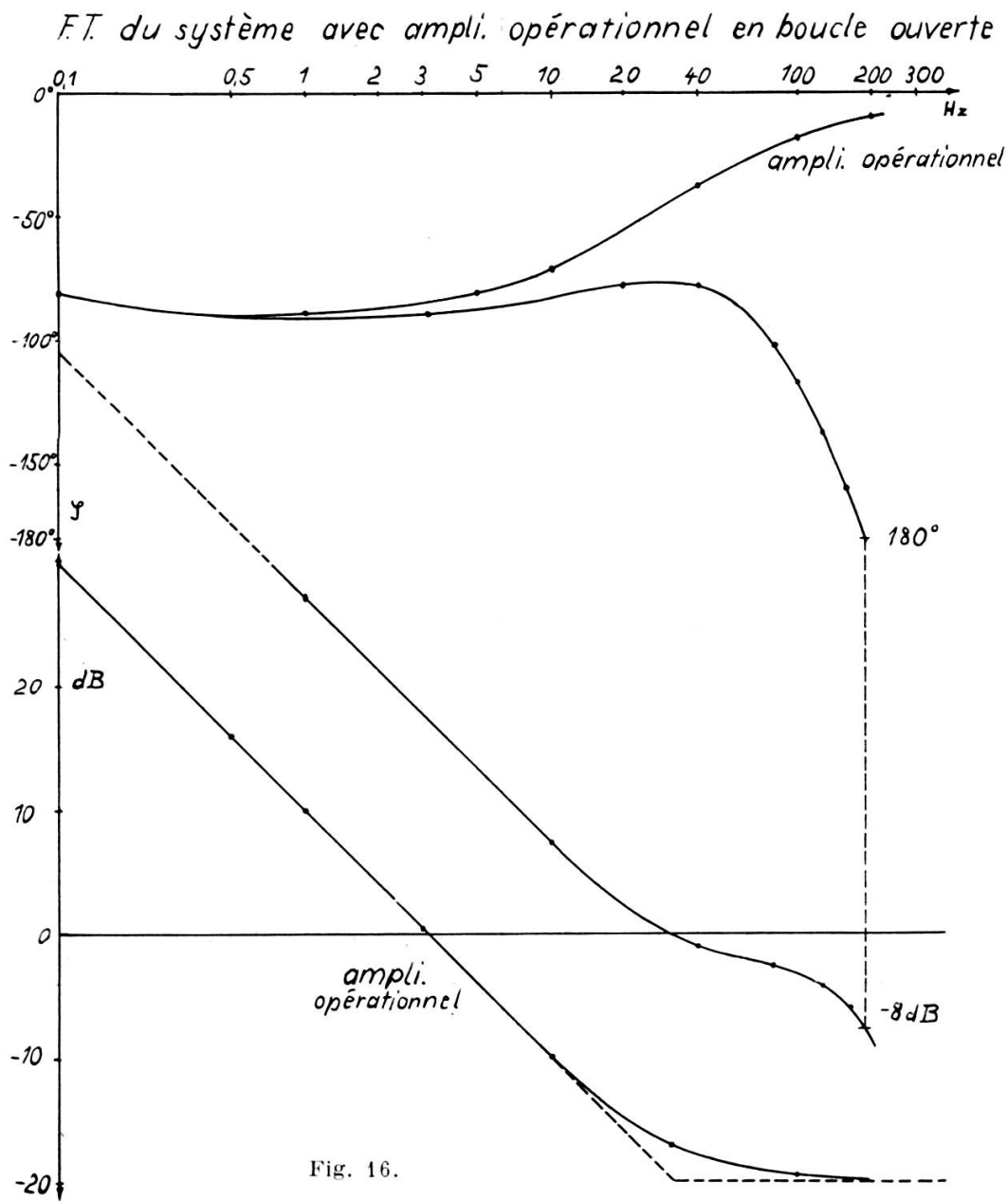
Fig. 15.

Cette fonction de transfert se laisse reproduire approximativement par une fonction de deuxième ordre [18]:

$$G_D(p) = \frac{1}{1 + 2\xi\tau_D p + \tau_D^2 p^2}. \quad (27)$$

Pour $\xi = 1$ on obtient finalement:

$$G_D(p) = \frac{1}{(1 + \tau_D p)^2}. \quad (28)$$



8. Application du « signal-flow diagram » à notre système stabilisateur.

La méthode du « signal-flow diagram » comporte beaucoup d'avantages par rapport aux autres méthodes pour l'étude analytique d'un problème de réglage [41].

Le « signal-flow diagram » nous permet de suivre le signal sur son passage par le système et d'analyser ses transformations par les différents éléments du système.

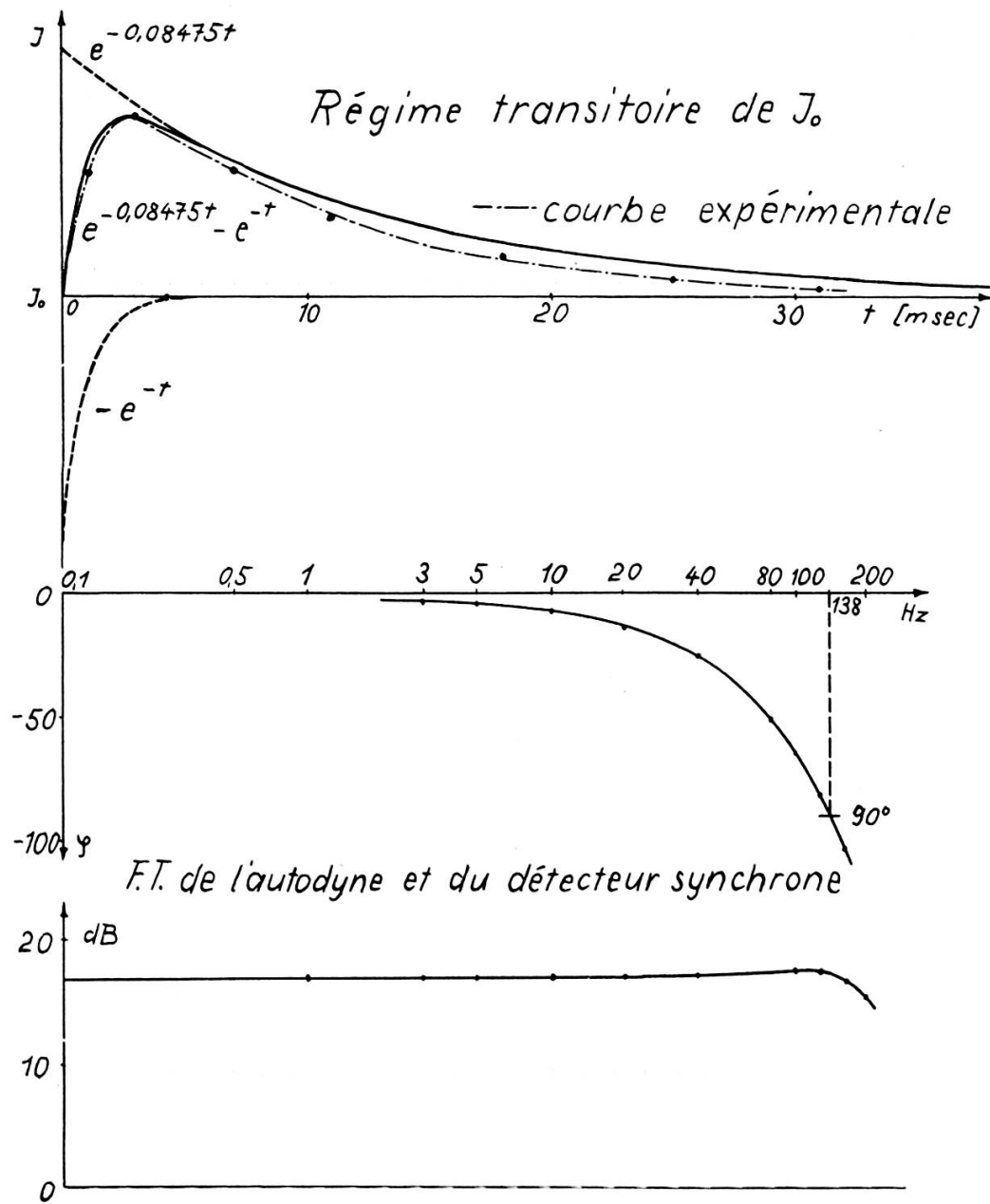


Fig. 17.

Dans un « signal-flow diagram » les variables sont représentées comme nœuds (nodes) et les transmittances comme branches.

La construction d'un « signal-flow diagram » est basée sur quatre règles rappelées ci-après:

- 1) les signaux parcourent les branches seulement dans le sens des flèches,
- 2) un signal passant par une branche est multiplié par sa transmittance,

- 3) la valeur de la variable représentée par un nœud est la somme des signaux entrant dans le nœud,
- 4) la valeur de la variable représentée par un nœud est transmise par toute branche partant de ce nœud.

En appliquant ces règles à notre système, le « signal-flow diagram » se présente de la façon suivante (fig. 18):

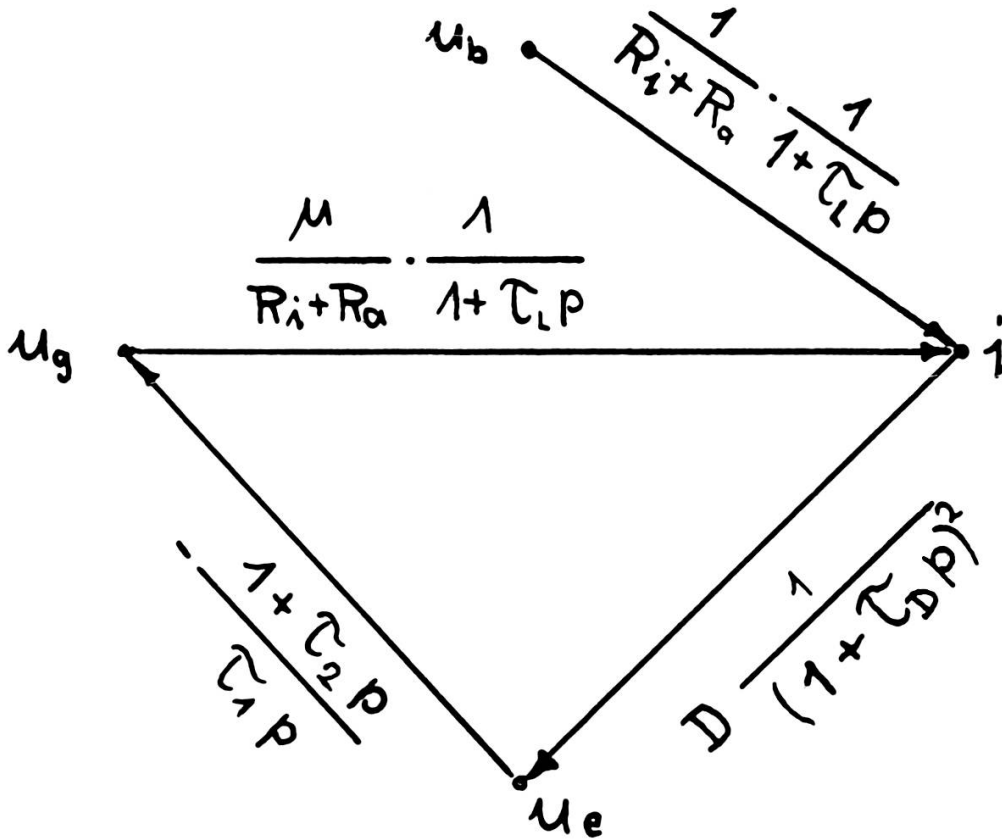


Fig. 18.
Signal-flow diagram.

Comme point de départ on prend l'équation fondamentale (24).
Le nœud essentiel est i avec les signaux entrants

$$\frac{\mu_b}{R_i + R_a} F_L(p) \quad \text{et} \quad \frac{\mu u_g}{R_i + R_a} F_L(p) .$$

L'ordre du système est défini ici par le nombre minimum de « nœuds essentiels » (« essential nodes »). Les nœuds essentiels sont définis comme ceux qui, enlevés, suppriment toute contre-réaction. L'ordre de notre système est par conséquent un.

Le « signal-flow diagram » réduit ne contient que le nœud d'entrée et le nœud essentiel (voir fig. 19).

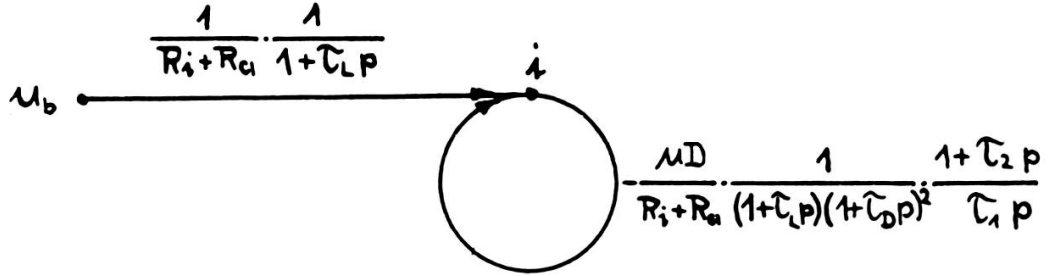


Fig. 19.

Diagramme essentiel de l'ordre un.

Si l'on applique la règle 3) au diagramme réduit on obtient :

$$i(p) = u_b \frac{1}{R_i + R_a} \frac{1}{1 + \tau_L p} + i(p) \frac{-\mu D}{R_i + R_a} \frac{1}{1 + \tau_L p} \frac{1}{(1 + \tau_D p)^2} \frac{1 + \tau_2 p}{p \tau_1}.$$

Pour la F.T. totale en boucle fermée on obtient ensuite :

$$\frac{i(p)}{u_b(p)} = \frac{1}{R_i + R_a} \cdot \frac{1}{1 + \tau_L p} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\mu D}{R_i + R_a} \frac{1}{(1 + \tau_L p)(1 + \tau_D p)^2} \frac{1 + \tau_2 p}{\tau_1 p}} \quad (29)$$

pour $\tau_L, \tau_D \ll \tau_2$, on obtient :

$$\frac{i(p)}{u_b(p)} = \frac{1}{R_i + R_a} \frac{1}{1 + \tau_L p} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\mu D}{R_i + R_a} \cdot \frac{1 + \tau_2 p}{\tau_1 p}} \quad (30)$$

$$\frac{i(p)}{u_b(p)} = \frac{\tau_2 p}{(R_i + R_a)(1 + \tau_L p)(\tau_2 p + \frac{\mu D}{R_i + R_a} \frac{\tau_2}{\tau_1} (1 + \tau_2 p))}$$

avec $\frac{\mu D}{R_i + R_a} \frac{\tau_1}{\tau_2} = E$, et $u_b = \frac{\hat{U}}{p}$ (= échelon unitaire) il devient :

$$i(p) = \frac{\tau_2 \hat{U}}{(R_i + R_a) E} \cdot \frac{1}{(1 + \tau_L p) \left[1 + p \left(\frac{\tau_2}{E} + \tau_2 \right) \right]} \quad (31)$$

et par conséquent [12]:

$$i(t) = \frac{\tau_2 \hat{U}}{(R_i + R_a) E} \frac{e^{-\frac{t}{\tau_2/E + \tau_2}} - e^{-\frac{t}{\tau_L}}}{\tau_2/E + \tau_2 - \tau_L} \quad (32)$$

$$i(t) = \frac{\hat{U} \tau_1}{\mu D} \frac{e^{-\frac{t}{\tau_2 \left(1 + \frac{R_i + R_a}{\mu D} \frac{R_1}{R_2}\right)}} - e^{-\frac{t}{\tau_L}}}{\tau_2 \left(1 + \frac{R_i + R_a}{\mu D} \frac{R_1}{R_2}\right) - \tau_L} . \quad (33)$$

Avec les valeurs numériques suivantes on obtient:

$$\begin{aligned} R_1 &= 10^6 \Omega \\ R_2 &= 10^5 \Omega \\ C &= 50 \cdot 10^{-9} F \\ R_i + R_a &= 4500 \Omega \\ L &= 4,5 H \\ D &= 4000 V/A \end{aligned}$$

$$i(t) = \hat{U} \cdot 0,603 \cdot 10^{-6} \frac{e^{-\frac{t}{11,8 \cdot 10^{-3}}} - e^{-\frac{t}{10^{-3}}}}{10,8 \cdot 10^{-3}} . \quad (34)$$

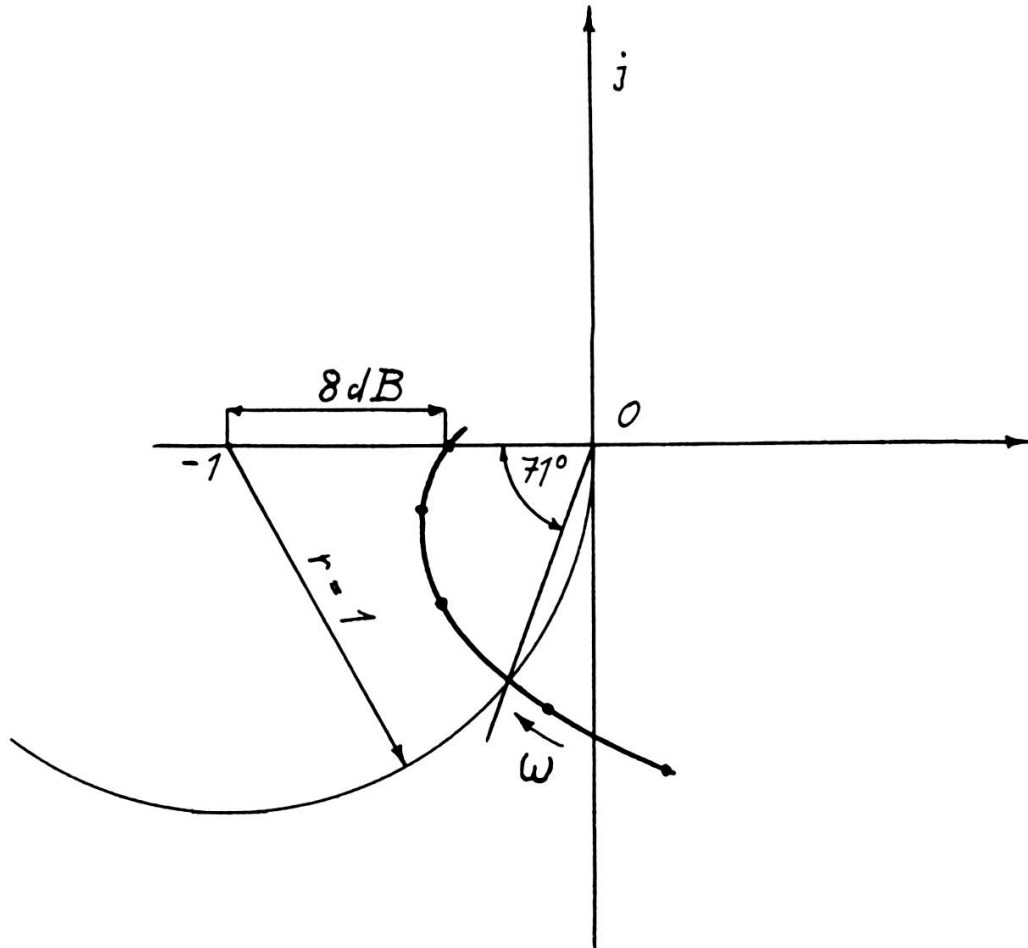
Cette fonction représente la réponse du courant à un échelon unitaire de tension \hat{U} .

Sur la figure 17 nous avons tracé la courbe de la fonction (34). Le régime transitoire du courant est en effet une superposition de deux exponentielles (39). Au premier moment le courant augmente brusquement suivant une exponentielle dont la constante de temps est relativement faible, puis revient à la valeur initiale également d'une manière exponentielle mais avec une constante de temps plus grande.

La figure 3d montre l'oscillogramme du phénomène transitoire du courant J_0 . On constate un bon accord entre l'expérience et le calcul; il se manifeste sur la figure 17, où l'on a reporté la courbe expérimentale, mesurée sur l'oscillogramme 3d.

Sur le diagramme de la figure 16 nous avons porté la fonction de transfert du système entier en boucle ouverte. La fréquence avec laquelle le système tend à osciller (fréquence de pompage) se trouve

Le diagramme de Nyquist



Marge de gain: 8dB

Marge de phase: 71°

Fig. 20.

vers 200 c/s. La stabilité obtenue est cependant suffisante en pratique. Nous nous trouvons à l'intérieur de la marge de sécurité comme l'indique le diagramme de Nyquist tracé sur la figure 20. On obtient ici comme valeurs pratiques: pour la marge de gain 8 dB — pour la marge de phase 71°.

Dans notre calcul nous avons supposé que le gain de l'amplificateur opérationnel était infini. En réalité il a une valeur finie (200 environ) et notre stabilisateur possède un écart de position et un facteur de réglage N fini.

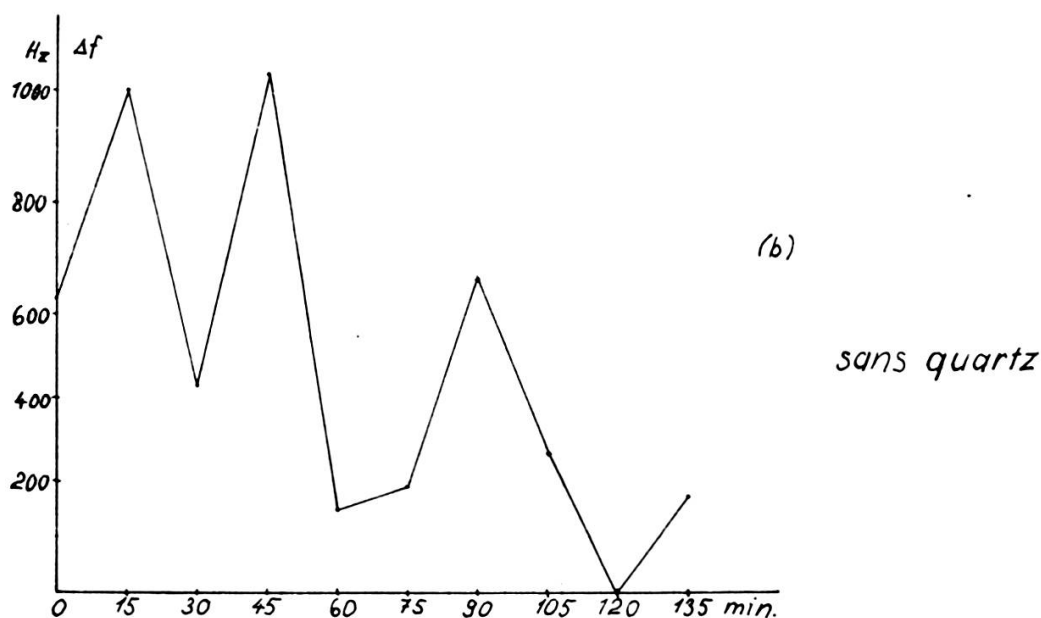
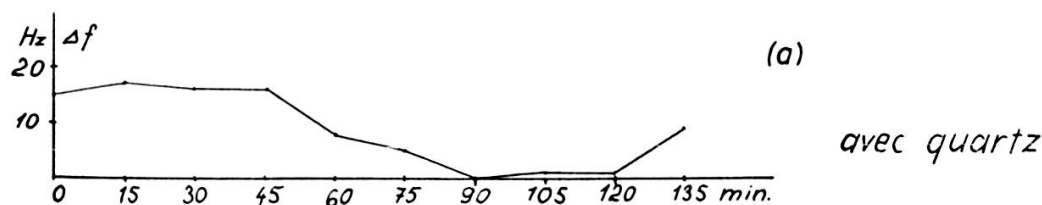


Fig. 21.

Fluctuations de la fréquence f_0 de l'oscillateur Clapp.

$$N = 1 + K_0 \approx K_0$$

K_0 = gain total du système en régime statique.

K_0 peut être pris du diagramme de Bode pour $f = \text{nul}$.

Le facteur de réglage s'élève à $1,45 \cdot 10^3$, ce qui signifie que la valeur observée pour le champ H , ne peut pas s'écarter de plus de $7 \cdot 10^{-4}$ en valeur relative, de sa valeur de consigne, $H_0 = 2\pi f_0 / \gamma$, f_0 étant la fréquence d'oscillation de l'autodyne, $\gamma = 17,60 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}$.

9. Stabilisation de la fréquence de l'autodyne.

a) Schéma et résultat.

La grandeur de référence de notre stabilisateur consiste dans la fréquence de résonance f_0 de l'autodyne. La précision de la stabilisation dépend dans ces conditions de la stabilité de la fréquence f_0 . f_0 fluctue cependant un peu et assez erratiquement comme l'indique le diagramme *b*) de la figure 21. Ces fluctuations sont provoquées par des fluctuations des tensions d'alimentation, des variations de température et des vibrations mécaniques.

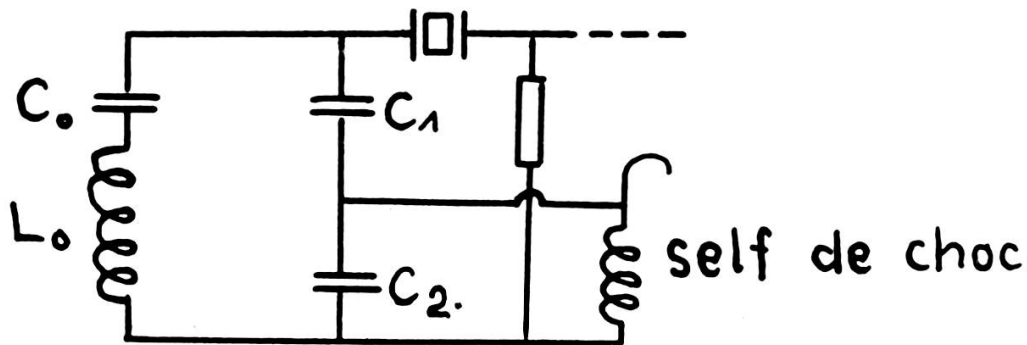


Fig. 22.

L'autodyne stabilisée par un quartz.

Pour améliorer la stabilité nous avons d'abord essayé d'insérer un quartz piézoélectrique dans le circuit résonant de l'autodyne.

Le montage reste alors analogue à celui du Clapp-Gouriet [11].

Mais le signal de résonance n'était plus décelable, probablement à cause de la valeur relativement élevée de la résistance de perte du quartz par rapport à Δr .

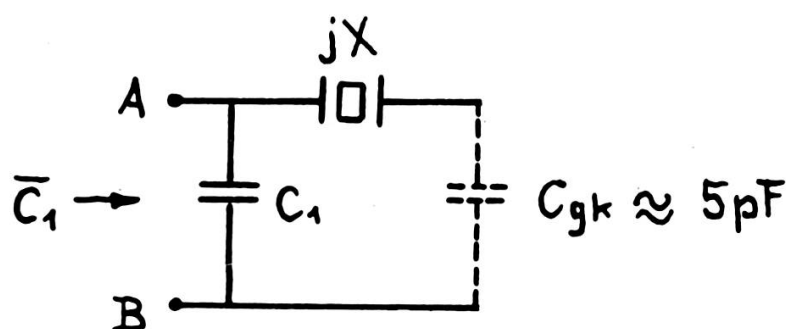
Nous avons ensuite remplacé la capacité de couplage qui attaque la g il'e de commande de la 6AK5 par le quartz comme l'indique la figure 22. Le signal de résonance est alors apparu à nouveau, il est seulement légèrement distordu, ce qui n'est pas gênant pour l'usage que l'on en fait dans le régulateur *. Les éléments du circuit oscillant étaient accordés de manière à ce que l'autodyne oscille sur la fréquence de résonance série du quartz.

* La distorsion introduite par le quartz est analysée ultérieurement.

Ce montage nous a permis d'améliorer la stabilité de la fréquence de l'autodyne par un facteur 10^2 environ. Le diagramme *a)* de la figure 20 montre que les variations de f_0 sont nettement réduites, les variations rapides ont pratiquement disparu et il ne reste qu'une dérive thermique.

b) *Théorie du schéma.*

La capacité ramenée C_1 équivalente. Expliquons d'abord l'effet stabilisateur du quartz dans ce montage.



C_{gk} = Capacité grille-cathode.

Fig. 23.

Le circuit grille de l'autodyne.

Nous n'avons à considérer que la partie grille de l'autodyne, représentée dans le schéma de la figure 23.

Pour faire la théorie, nous introduisons entre les bornes *A*, *B*, une capacité fictive \bar{C}_1 qui remplace l'ensemble des éléments de la figure 23.

\bar{C}_1 est une fonction de ω que nous allons déterminer et étudier.

Le schéma équivalent d'un quartz piézoélectrique est représenté dans la figure 24. Ce schéma est valable pour les fréquences qui se trouvent au voisinage des fréquences propres du quartz [9, 30], les seules intéressantes ici.

Si l'on néglige la résistance *R* on obtient pour l'impédance jX du quartz l'expression suivante [30]:

$$jX = - \frac{j}{\omega C'} \frac{\omega^2 - \omega_s^2}{\omega^2 - \omega_p^2}. \quad (35)$$

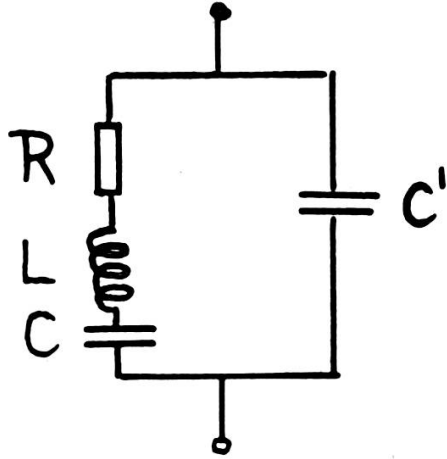


Fig. 24.

Schéma équivalent d'un quartz piézoélectrique.

- C' = capacité statique
 C = capacité dynamique
 L = self-inductance dynamique
 R = résistance représentant les pertes du quartz
 ω_s = fréquence de résonance série
 ω_p = fréquence de résonance parallèle
 $\omega_s < \omega_p$

Donc pour

$$j\omega \bar{C}_1 = j\omega C_1 + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C g k} + jX} = j\omega C_1 + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C g k} + \frac{1}{j\omega C'} \frac{\omega^2 - \omega_s^2}{\omega^2 - \omega_p^2}}$$

$$\bar{C}_1 = C_1 + \frac{C_{gk} C'}{C' + C_{gk} \frac{\omega^2 - \omega_s^2}{\omega^2 - \omega_p^2}} = \bar{C}_1(\omega). \quad (36)$$

Pour la dérivée première on trouve:

$$\frac{d\bar{C}_1}{d\omega} = \frac{-C_{gk}^2 C' \left(\frac{2\omega}{\omega^2 - \omega_p^2} - \frac{2\omega(\omega^2 - \omega_s^2)}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2} \right)}{\left(C' + C_{gk} \frac{\omega^2 - \omega_s^2}{\omega^2 - \omega_p^2} \right)^2}. \quad (37)$$

Au voisinage immédiat de ω_s , cette expression se simplifie:

$$\frac{d\bar{C}_1}{d\omega} = \frac{C_{gk}^2 \frac{2\omega}{\omega_p^2 - \omega^2}}{C'} \quad (38)$$

pour $\omega < \omega_p$, $\frac{d\bar{C}_1}{d\omega}$ est positif, c'est-à-dire, si ω augmente pour une raison quelconque, \bar{C}_1 augmente aussi. Il y a ainsi un certain effet

stabilisateur, tant que ω est situé entre ω_s et ω_p , ou au-dessous de ω_s ; ces conditions sont toujours réalisées en pratique et les variations de ω à corriger, sont bien plus petites qu'il n'est nécessaire pour être sûr que le régulateur est toujours actif.

c) *Stabilité de fréquence.*

Les causes les plus importantes des variations de fréquences sont les fluctuations de la capacité d'entrée effective c_g et l'impédance de sortie effective du tube oscillateur.

C_g = capacité grille-cathode

C_p = capacité plaque-cathode.

Nous calculons maintenant les variations de fréquence dues aux fluctuations des capacités C_g et C_p .

Nous considérons donc à nouveau le circuit oscillant de l'autodyne, mais complété par C_g et C_p (voir fig. 25).

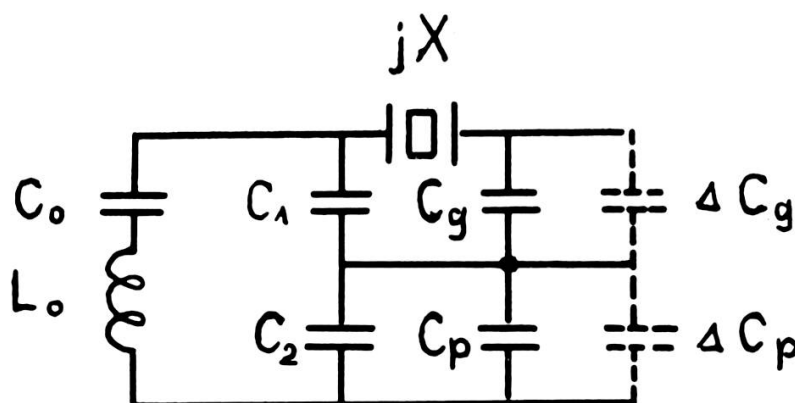


Fig. 25.

Circuit oscillant de l'autodyne.

Pour le circuit oscillant la relation suivante est valable:

$$F(\omega, C_g, C_p) = j \left(\omega L_0 - \frac{1}{\omega C_0} - \frac{1}{\omega C_2} - \frac{1}{\omega \bar{C}_1} \right), \quad (39)$$

C_p est incorporé en C_2

la première dérivée devient:

$$\frac{\partial F}{\partial \omega} = L_0 + \frac{1}{\omega^2 C_0} + \frac{1}{\omega^2 C_2} + \frac{1}{\omega^2 \bar{C}_1} + \frac{1}{\omega \bar{C}_1^2} - \frac{d\bar{C}_1}{d\omega} \quad (40)$$

avec :

$$j\omega\bar{C}_1 = j\omega C_1 + \frac{1}{jX + \frac{1}{j\omega C_g}}$$

$$\bar{C}_1 = C_1 + \frac{1}{\frac{1}{C_g} - \omega X} = C_1 + \frac{C_g}{1 - \omega X C_g}$$

$$X = X(\omega) = 2L(\omega - \omega_s) \quad (41)$$

cette relation est valable dans le voisinage immédiat de ω_s (9), ensuite il devient :

$$C_1 = C_1 + \frac{C_g}{1 - \omega 2L(\omega - \omega_s) C_g}$$

$$\frac{d\bar{C}_1}{d\omega} = \frac{-C_g(-2C_g L(\omega - \omega_s) - 2\omega C_g L)}{(1 - 2\omega L C_g(\omega - \omega_s))^2}$$

pour $\omega = \omega_s$ on obtient alors :

$$\left. \frac{d\bar{C}_1}{d\omega} \right|_{\omega = \omega_s} = \omega_s C_g L \quad (42)$$

compte tenu de (40) il devient :

$$\omega_s \left. \frac{\partial F}{\partial \omega} \right|_{\omega = \omega_s} = L_0 \omega_s + \frac{1}{\omega_0 C_0} + \frac{1}{\omega_s C_2} + \frac{1}{\omega_s (C_1 + C_g)} + \frac{2\omega_s^2 C_g L}{\omega_s (C_1 + C_g)^2}$$

$$\omega_s \left. \frac{\partial F}{\partial \omega} \right|_{\omega = \omega_s} = 2L_0 \omega_s + 2 \left(\frac{C_g}{C_1 + C_g} \right)^2 \omega_s L \quad (43)$$

avec :

$$\frac{\partial F}{\partial C_g} = \frac{1}{\omega (1 + C_g)^2} \text{ et } \frac{\partial F}{\partial C_p} = \frac{1}{\omega C_2^2}$$

on peut écrire :

$$\frac{\partial \omega}{\omega} = \frac{\frac{\partial F}{\partial C_g} dC_g + \frac{\partial F}{\partial C_p} dC_p}{\omega \frac{\partial F}{\partial \omega}} \quad (44)$$

par conséquent on obtient pour la stabilité :

$$\left. \frac{\Delta \omega}{\omega} \right|_{\omega = \omega_s} = \frac{\frac{\Delta C_g}{\omega_s (C_1 + C_g)^2} + \frac{\Delta C_p}{\omega_s C_2^2}}{2\omega_s L_0 + 2\omega_s L \left(\frac{C_g}{C_1 + C_g} \right)^2} \quad (45)$$

pour $C_g \ll C_1$ il devient ainsi :

$$\left. \frac{\Delta \omega}{\omega} \right|_{\omega = \omega_s} = \frac{\frac{\Delta C_g}{\omega_s (C_1 + C_g)^2} + \frac{\Delta C_p}{\omega_s C_2^2}}{2\omega_s \left(L_0 + L \left(\frac{C_g}{C_1} \right)^2 \right)} \quad (46)$$

En l'absence de stabilisation par quartz piézoélectrique le terme $L \left(\frac{C_g}{C_1} \right)^2$ devient nul et la stabilité est divisée par un facteur :

$$1 + \frac{L}{L_0} \left(\frac{C_g}{C_1} \right)^2 \approx \frac{L}{L_0} \left(\frac{C_g}{C_1} \right)^2 .$$

En calculant avec les valeurs numériques suivantes :

$$\begin{aligned} L_0 &= 1 \mu H \\ L &= 10 mH \\ C_g &= 5 pF \\ C_1 &= 50 pF . \end{aligned}$$

On obtient le facteur k qui mesure l'amélioration apportée à la stabilité par la présence du cristal.

$$k = \frac{L}{L_0} \left(\frac{C_g}{C_1} \right)^2 = 10^2 .$$

Cette valeur correspond très bien à la valeur obtenue expérimentalement. La relation (46) prouve en outre que la stabilité est élevée si C_2 et L sont grands.

d) *Distorsions du signal de résonance.*

Comme nous l'avons indiqué avant, le signal d'absorption obtenu par l'autodyne stabilisé par un quartz est légèrement distordu. Cette distorsion est due à un certain effet discriminateur du quartz. Le passage par la résonance est accompagné par une modulation en fréquence produite par la variation de la self-inductance ΔL du circuit oscillant suivant la relation (6). Etant donné que les variations ΔL sont relativement petites on peut admettre que les variations de la fréquence Δf dues à ΔL leurs sont proportionnelles.

La fréquence de l'oscillateur est donnée par

$$\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega S(t) \quad (47)$$

$\Delta\omega$ = amplitude de la modulation
 $S(t)$ = fonction périodique du temps.

$$S(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\Omega t. \quad (48)$$

$S(t)$ représente en effet en terme de série de Fourier, la courbe de dispersion produite par un balayage sinusoïdal du champ magnétique directeur de fréquence Ω .

Nous appelons e_1 la tension aux bornes de C_1 et e_g celle aux bornes de C_g (voir fig. 25). En appliquant la loi suivant laquelle les tensions sont directement proportionnelles à leurs réactances on obtient:

$$\frac{e_g}{e_1} = \frac{-\frac{j}{\omega C_g}}{j2L(\omega - \omega_s) - \frac{j}{\omega C_g}} = \frac{1}{1 - 2LC_g\omega(\omega - \omega_s)}$$

avec

$$\omega = \omega_s + \Delta\omega S(t) \quad \text{et} \quad \Delta\omega \ll \omega_s$$

on obtient:

$$\frac{e_g}{e_1} = \frac{1}{1 - 2\omega_s C_g L \Delta\omega_s(t)} \quad (49)$$

pour

$$2\omega_s C_g L\Delta\omega \ll 1$$

il devient :

$$e_g = e_1 (1 + 2\omega_s C_g L\Delta\omega S(t)) . \quad (50)$$

Cette relation montre que le signal H.F. à l'entrée du tube oscillateur est non seulement modulé en amplitude suivant la courbe d'absorption mais aussi selon la courbe de dispersion. A la sortie de l'autodyne on trouve par conséquent un signal qui est un mélange de la courbe d'absorption et de la courbe de dispersion, dosé suivant la formule de modulation (50). La part de la dispersion est cependant en général beaucoup moins importante que celle de l'absorption qui reste prépondérante (voir fig. 25 bis).

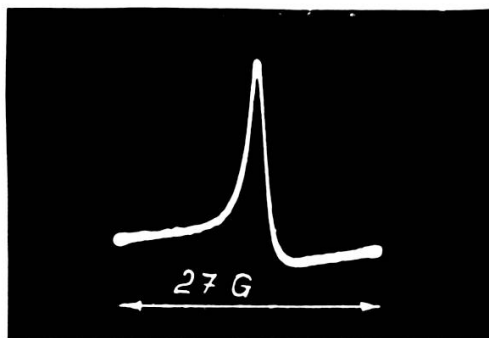
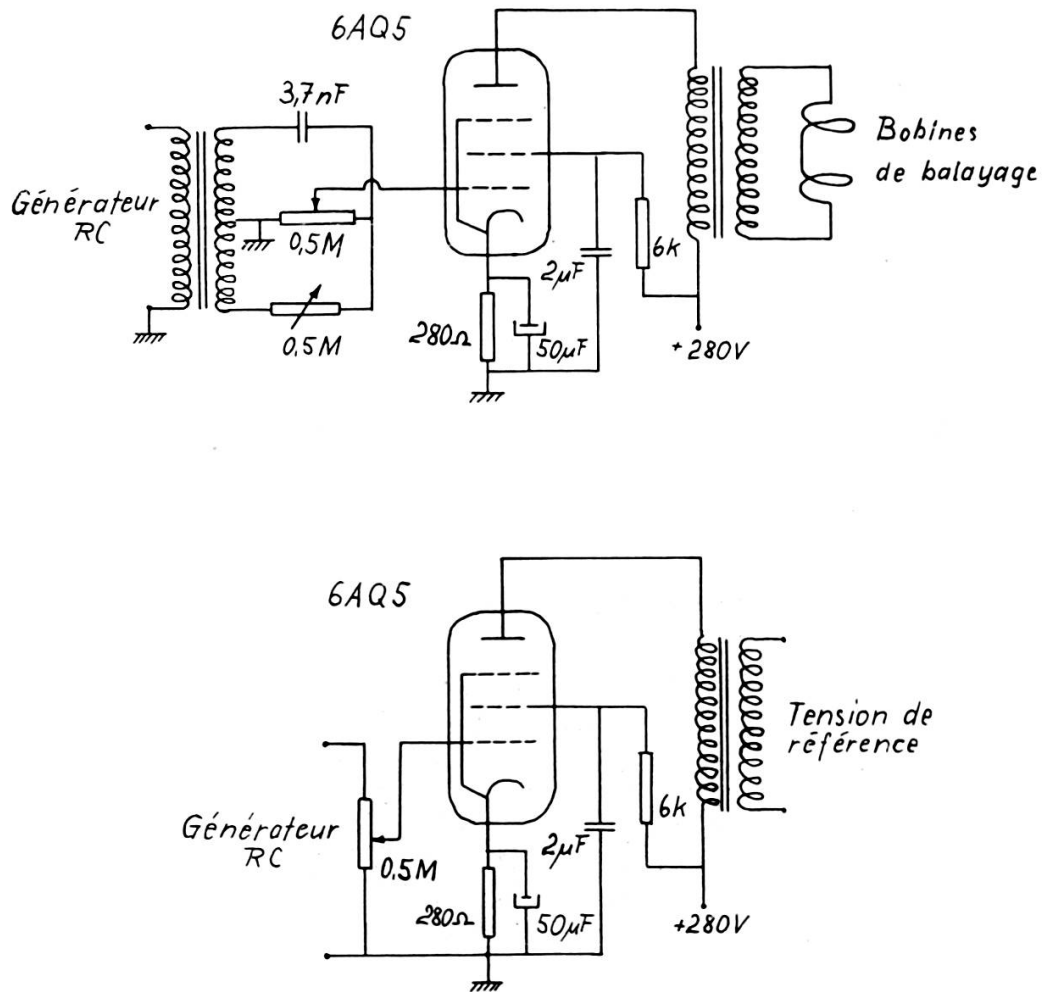


Fig. 25 bis.

Signal de résonance électronique du DPPH obtenu avec un autodyne stabilisé par un quartz piézoélectrique.

Si l'on remplace le quartz par une capacité d'une valeur élevée (ce qui correspond à un court-circuit du point de vue H.F.), le terme $2\omega_s C_g L\Delta\omega S(t)$ de la formule (50) devient nul, et il n'y aura pas d'effet de discrimination, c'est-à-dire, e_g deviendra égale à e_1 .

Les figures 3b et 3c représentent chacune l'oscillogramme de la tension d'erreur. L'oscillogramme b) était pris avec un oscillateur Clapp non stabilisé, tandis que c) avec un oscillateur dont la fréquence f_0 était stabilisée par un quartz piézoélectrique. On constate une différence nette entre les deux courbes en ce qui concerne la symétrie. b) est parfaitement symétrique, tandis que le pic en bas de la courbe c) est plus petit que celui d'en haut. Cette asymétrie ne change cependant pratiquement pas les performances de la stabilisation.



Amplificateurs pour le balayage et la tension de référence

Fig. 26.

10. Dispositif de balayage.

Le balayage du champ directeur est réalisé à la fréquence de 525 c/s à l'aide d'un générateur B.F., d'un déphaseur, d'un étage de puissance et de deux bobines auxiliaires qui sont également en position d'Helmholtz. Le générateur B.F. fournit en même temps la tension de référence pour le détecteur synchrone. La figure 26 montre les schémas des étages qui produisent le courant de balayage respectivement la tension de référence.

11. *Les bobines d'Helmholtz et la sonde.*

La figure 27 montre une coupe verticale à travers les bobines d'Helmholtz et la sonde. Les bobines extérieures sont parcourues par le courant continu J_0 créant un champ directeur H_0 homogène dans la direction axiale. Les petites bobines sont parcourues par le courant de balayage de 525 c/s.

Au centre de symétrie se trouve perpendiculairement au champ directeur la self-inductance du circuit oscillant. Elle est placée à l'intérieur d'une carcasse en téflon. La cavité formée par les spires de cette self est remplie par l'échantillon paramagnétique. Le facteur de remplissage est ainsi maximum. Comme échantillon nous avons adopté le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) qui donne une raie de résonance avec un rapport signal/bruit de fond très élevé. C'était là un critère très avantageux pour l'étude du principe du stabilisateur et l'analyse de son fonctionnement; les mesures étaient rendues plus faciles et plus précises.

La self et la capacité variable du circuit oscillant sont fixées sur une bride en laiton. La dernière est vissée sur un couvercle muni d'une prise coaxiale et d'un pas de vis. Ainsi le couvercle muni des éléments du circuit oscillant peut être vissé dans un cylindre en laiton. De cette manière le circuit oscillant H.F. est complètement blindé vers l'extérieur et maintenu à une température homogène et stable, sans influence non plus des variations d'humidité extérieure.

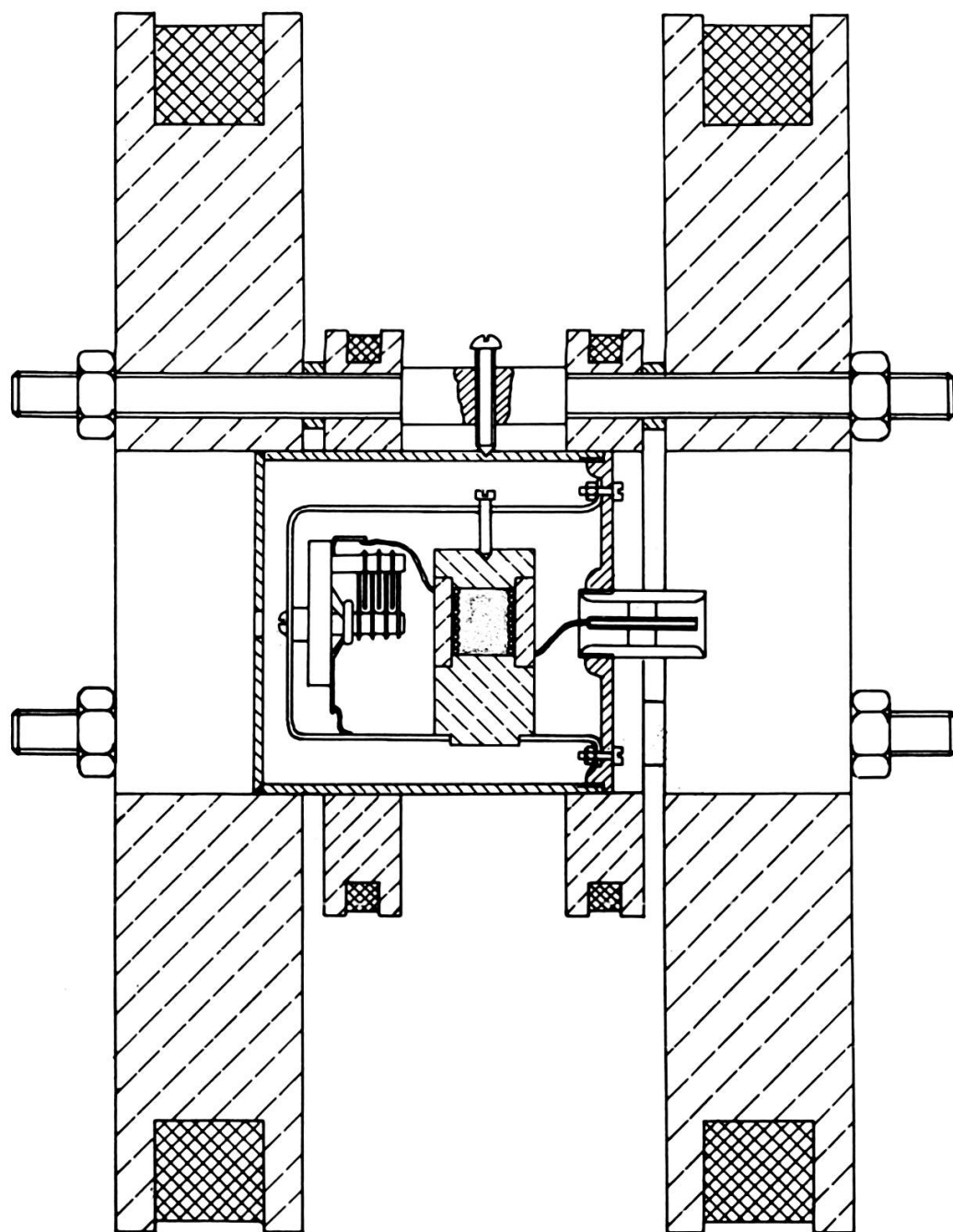
Une insuffisance de cet ensemble est que certaines lignes de force du champ magnétique alternatif se ferment en dehors des bobines extérieures et y induisent ainsi un courant alternatif parasite qui se superpose au courant continu J_0 .

Les deux paires de bobines d'Helmholtz devraient être écartées l'une de l'autre autant que possible, afin que les lignes de force alternatives se ferment plutôt à l'intérieur des bobines extérieures.

Nous avons toujours pris soin de compenser l'effet de ce courant parasite dans notre montage, en appliquant une tension alternative de 525 c/s à l'entrée de la 6L6. La phase et l'amplitude doivent être choisies de manière que le courant alternatif soit annulé.

Stabilisation d'un courant.

La stabilisation d'un courant obtenue dans notre dispositif d'étude est intéressante en elle-même et peut recevoir nombre d'applications.



Bobines d'Helmholtz et la sonde

Fig. 27.

C'est pourquoi nous décrivons brièvement les précautions à prendre pour stabiliser dans les meilleures conditions.

Si l'appareillage sert à stabiliser un courant, il faut que les bobines d'Helmholtz aient une position fixe par rapport au champ terrestre. La valeur H_0 correspond à ces conditions à un champ qui est la résultante du champ créé par les bobines d'Helmholtz et le champ terrestre.

On pourrait également entourer les bobines par un blindage magnétique. Ainsi le champ terrestre ne pénétrerait plus dans l'espace où se trouvent les bobines d'Helmholtz avec la sonde. Il faudrait naturellement que les parois de ce dispositif soient suffisamment éloignées des bobines afin que les lignes de force se ferment plutôt dans l'air et ne passent pas par la matière magnétique du blindage, car ce blindage se saturerait et deviendrait inefficace. C'est pourquoi cette solution est assez difficile à réaliser pratiquement et exige sans doute l'usage de deux blindages concentriques: l'un intérieur pour fermer le champ des bobines, l'autre extérieur pour éliminer le champ terrestre; le premier en anhyser (saturation 1 gauss), l'autre en mu-métal (saturation 0,1 gauss).

Remarquons que la stabilisation du courant n'est pas limitée à une valeur fixe J_0 . On pourrait très bien s'imaginer un mécanisme qui permettrait d'écarter ou de rapprocher les deux bobines d'Helmholtz l'une de l'autre. Suivant leur position le courant J_0 prendrait des valeurs différentes pour créer le même champ magnétique H_0 .

II. STABILISATION D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE D'UN ÉLECTRO-AIMANT.

1. *Le principe.*

L'appareillage décrit précédemment nous a servi avec quelques modifications à stabiliser le champ magnétique d'un électro-aimant Beaudouin, type 683 A pour nos expériences de spectrographie. Il faut pour cela remplacer la résonance électronique du DPPH par la résonance magnétique des protons de l'eau. Ainsi nous avons réussi à contrôler un champ de 7000 gauss avec une précision de 5.10^{-6} pendant la durée d'une heure. Ce travail fut exécuté en collaboration avec mon camarade R. Becherer qui a conçu le dispositif de pré-stabilisation ainsi que l'étage de réglage transistorisé [4].

Le principe est expliqué dans le schéma de la figure 28. Le courant de 7 amp. qui alimente l'aimant est fourni par une dynamo entraînée par un moteur synchrone et dont l'excitation est stabilisée. Les

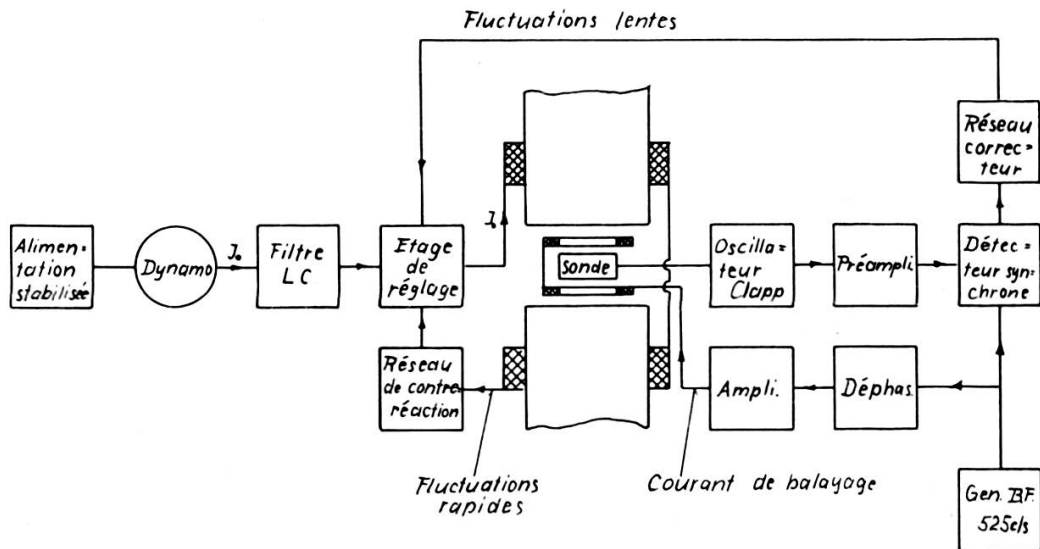


Fig. 28.

Schéma de principe de la stabilisation du champ magnétique d'un électroaimant.

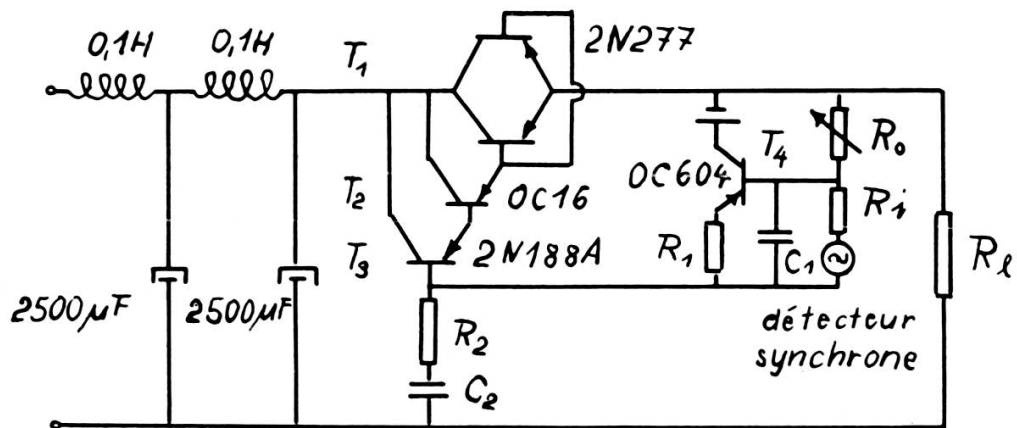


Fig. 29.

L'étage de réglage.

fluctuations rapides ainsi que le ronflement sont supprimés d'abord par un filtre LC puis par un étage de réglage préliminaire, muni d'une boucle de contre-réaction. Les fluctuations lentes qui provoquent une variation du champ magnétique sont décelées par la résonance magnétique des protons et ramenées sur le même étage de réglage.

Le système à contre-réaction comprend l'étage de réglage à transistors parcouru par le courant d'alimentation et un réseau de contre-réaction qui ramène à l'entrée de cet étage le signal d'erreur prélevé aux bornes de l'électro-aimant. La fréquence de coupure de ce réseau est environ 5 c/s.

Les fréquences plus basses que 5 c/s ainsi que les dérives provoquées par exemple par les variations de température dans le fer de l'électro-aimant et dans les transistors sont compensées en mettant en jeu la résonance magnétique des protons d'une solution aqueuse de nitrate ferrique. Une concentration de 2N fournit des temps de relaxations égaux $T_1 = T_2$ très court, et empêche le signal de résonance de présenter des « wiggles ». La bande passante du circuit de réglage protonique est limité par un réseau correcteur passif à la sortie du détecteur synchrone. Sa fréquence de coupure est 5 c/s environ.

2. Calcul de l'étage de réglage.

Le schéma de l'étage de réglage est représenté dans la figure 29.

Pour calculer cet étage, nous avons adopté une méthode itérative. La figure 30 représente le schéma équivalent pour les transistors T_1 et T_2 . Il est valable pour les basses fréquences à faible niveau [30].

$$i_c = h'_{22I} u_c + h'_{21I} i_{1I} + h'_{21II} i_b \quad (51)$$

$$u_b = h'_{12I} u_c + h'_{11I} i_{1I} + h'_{11II} i_b \quad (52)$$

$$i_{1I} = h'_{21II} i_b + i_b = i_b (1 + h'_{21II}) , \quad (53)$$

Compte tenu de (51), il devient :

$$\begin{aligned} i_c &= h'_{22I} u_c + h'_{21I} i_b (1 + h'_{21II}) + h'_{21I} i_b \\ i_c &= i_b (h'_{21I} + h'_{21I} h'_{21II} + h'_{21II}) + h'_{22I} u_c \end{aligned} \quad (54)$$

$$\begin{aligned} u_b &= h'_{12I} u_c + [h'_{11I} (1 + h'_{21II})] i_b + h'_{11II} i_b \\ u_b &= i_b [h'_{11I} (1 + h'_{21II}) + h'_{11II}] + h'_{12I} u_c . \end{aligned} \quad (55)$$

L'ensemble de T_1 , T_2 peut maintenant être considéré comme un seul transistor avec les paramètres hybrides fictifs suivants:

$$H'_{11} = h'_{11I}(1 + h'_{21II}) + h'_{11II} \quad (56)$$

$$H'_{12} = h'_{12I} \quad (57)$$

$$H'_{21} = h'_{21I} h'_{21II} + h'_{21I} + h'_{21II} \quad (58)$$

$$H'_{22} = h'_{22I} . \quad (59)$$

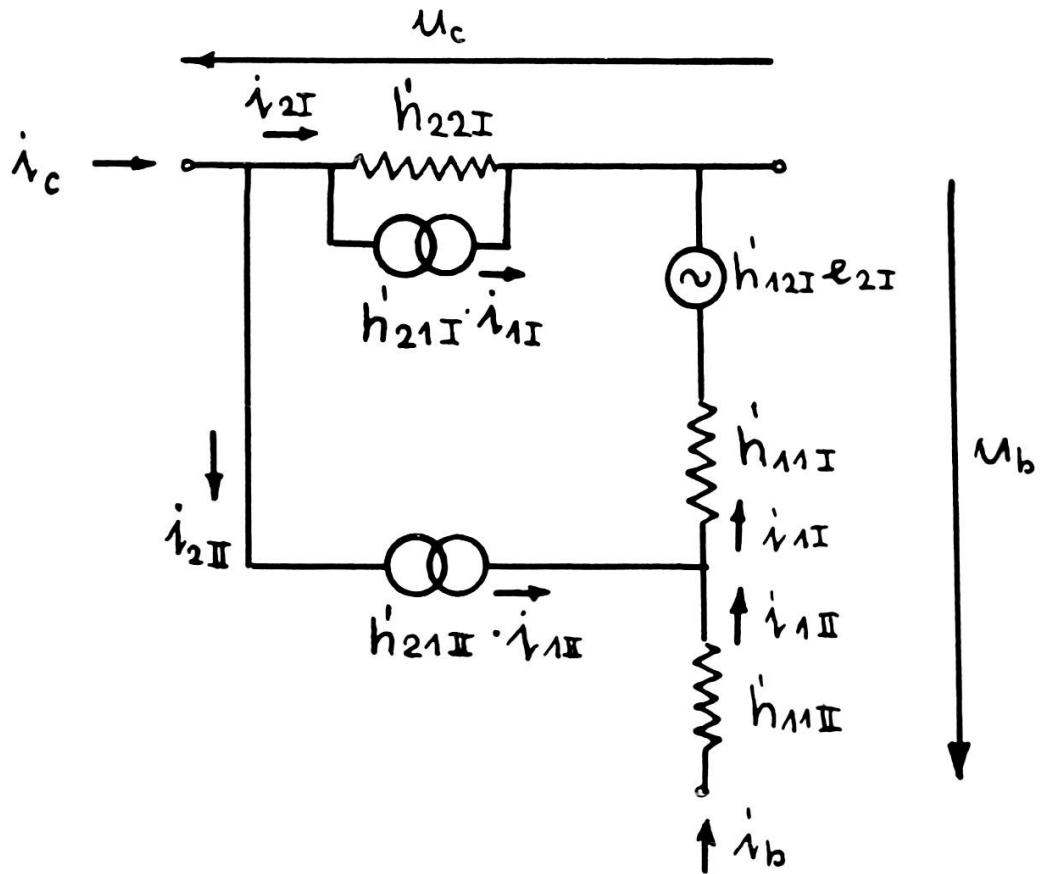


Fig. 30.

Schéma équivalent pour T_1 et T_2 .

Pour calculer finalement l'ensemble T_1, T_2, T_3 on ramène le calcul au cas précédent. Par analogie on obtient alors pour les nouveaux paramètres hybrides fictifs:

$$T'_{11} = H'_{11}(1 + h'_{21II}) + h'_{11II}$$

$$T'_{12} = H'_{12}$$

$$T'_{21} = H'_{21I}(1 + h'_{21II}) + h'_{21II}$$

$$T'_{22} = H'_{22} ,$$

compte tenu de (56) jusqu'à (59) on obtient:

$$\begin{aligned} T'_{11} &= [h'_{11I}(1 + h'_{21II}) + h'_{11III}](1 + h'_{21III}) + h'_{11III} \\ T'_{12} &= h'_{12I} \\ T'_{21} &= [h'_{21I}(1 + h'_{21II}) + h'_{21III}](1 + h'_{21III}) + h'_{21III} \\ T'_{22} &= h'_{22I} \end{aligned}$$

avec les valeurs numériques:

$$\begin{array}{lll} h'_{11I} = 2 & h'_{11II} = 50 & h'_{11III} = 2600 \\ h'_{12I} = 0,12 & h'_{12II} = 5 \cdot 10^{-2} & h'_{12III} = 10^{-2} \\ h'_{21I} = 20 & h'_{21II} = 50 & h'_{21III} = 50 \\ h'_{22I} = 2 \cdot 10^{-3} & h'_{22II} = 10^{-4} & h'_{22III} = 10^{-4} \end{array}$$

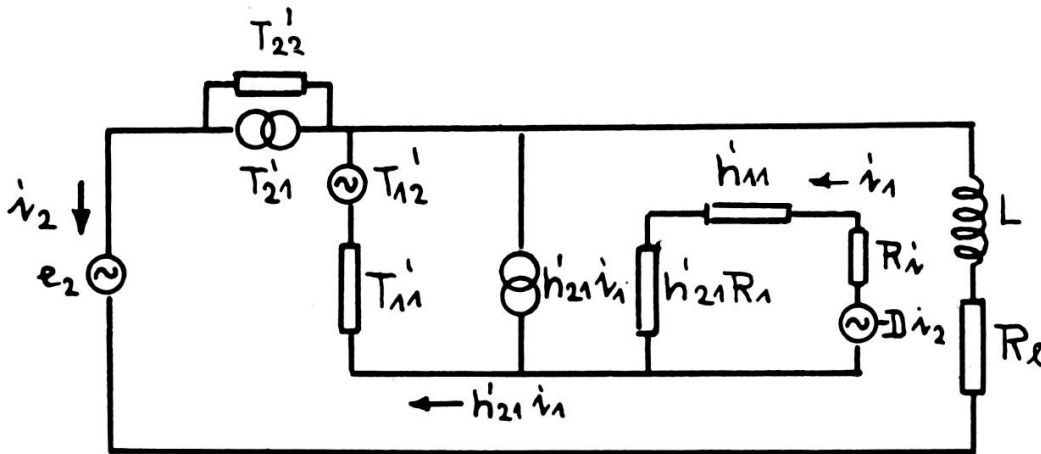


Fig. 31.

Schéma équivalent pour les fluctuations lentes.

L = self-inductance comprenant l'aimant, le filtre et le rotor de la dynamo

R_1 = résistance totale dans le circuit d'alimentation.

on obtient pour les paramètres hybrides fictifs:

$$\begin{aligned} T'_{11} &= 10'350 & T'_{21} &= 54'650 \\ T'_{12} &= 0,12 & T'_{22} &= 2 \cdot 10^{-3} . \end{aligned}$$

Le schéma équivalent total pour les fluctuations lentes est représenté dans la figure 31.

Aux bornes du détecteur synchrone se trouve la tension d'erreur $-Di_2$. Cette tension d'erreur provoque un courant d'entrée i_1 dans l'étage T_4 .

On obtient alors:

$$i_1 = \frac{-Di_2}{h'_{11} + h'_{21} R_1 + R_i} \quad (60)$$

et pour

$$i_2 = T'_{21} h'_{21} \frac{-Di_2}{h'_{11} + h'_{21} R_1 + R_i} + T'_{22} (e_2 - i_2 (R_L + pL)) \quad (61)$$

pour le cas stationnaire, il devient

$$i_2 \left(1 + T'_{22} R_L + T'_{21} h'_{21} \frac{D}{h'_{11} + h'_{21} R_1 + R_i} \right) = T'_{22} e_2$$

$$i_2 = T'_{22} e_2 \frac{1}{1 + T'_{22} R_L + T'_{21} h'_{21} \frac{D}{h'_{11} + h'_{21} R_1 + R_i}}$$

pour le facteur de réglage N , on obtient ensuite:

$$N = \frac{1 + T'_{22} R_L + T'_{21} h'_{21} \frac{D}{h'_{11} + h'_{21} R_1 + R_i}}{1 + T'_{22} R_L}$$

$$= 1 + \frac{T'_{21} h'_{21} \frac{D}{h'_{11} + h'_{21} R_1 + R_i}}{1 + T'_{22} R_L} \quad (62)$$

avec les valeurs numériques:

$D = 4\,000$ volts/ampère	$h'_{11} = 1200$
$R_1 = 200 \, \Omega$	$h'_{12} = 7 \cdot 10^{-4}$
$R_i = 5 \, \Omega$	$h'_{21} = 65$
$R\zeta = 30 \, \Omega$	$h'_{22} = 0,9 \cdot 10^{-4}$

On obtient: $N \approx 7 \cdot 10^5$.

On peut maintenant construire le « signal-flow diagram » du système pour le cas stationnaire en prenant l'équation (61) comme base (voir fig. 32).

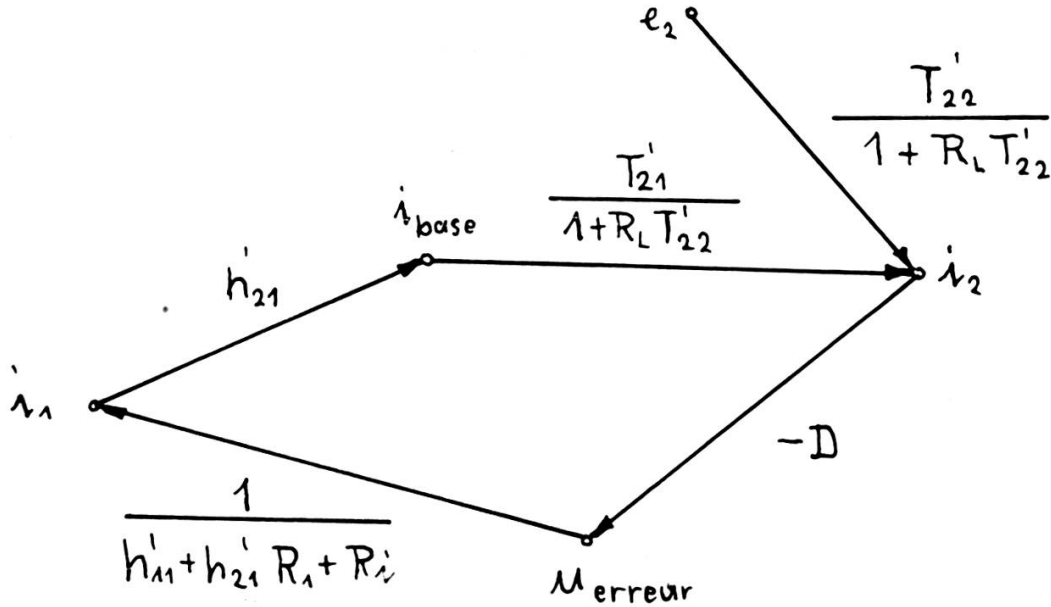


Fig. 32.

« Signal-flow diagram » pour le circuit de réglage protonique.

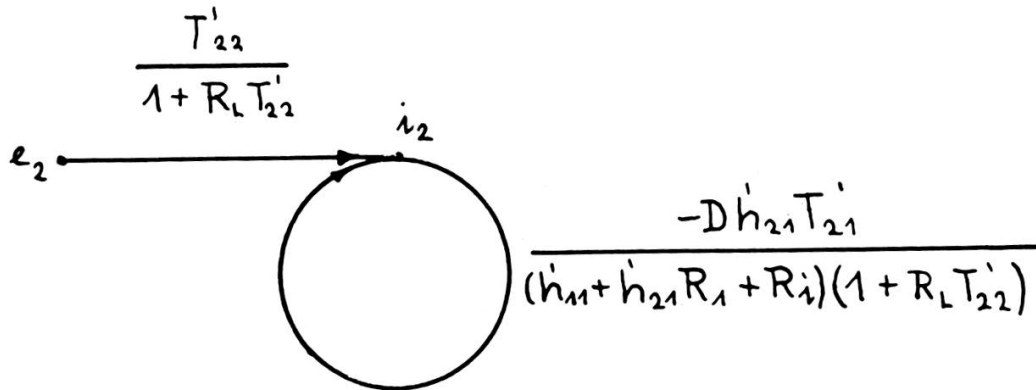


Fig. 33.

Le diagramme réduit.

Le diagramme réduit est représenté dans la figure 33.

Pour la fonction de transfert en boucle fermée on obtient ensuite:

$$\frac{i_2}{e_2} = \frac{T'_{22}}{1 + R_L T'_{22}} \frac{1}{1 + \frac{D h'_{21} T'_{21}}{(h'_{11} + h'_{21} R_1 + R_i)(1 + R_L T'_{22})}} \quad (63)$$

et pour l'écart de position:

$$i_2 = \frac{T_{22}'}{1 + R_L T_{22}'} \frac{e_2}{1 + \frac{Dh_{21}' T_{21}'}{(h_{11}' + h_{21}' R_1 + R_i)(1 + R_L T_{22}')}} \quad (64)$$

Pour une fluctuation de la tension d'alimentation de 0,1 volt le courant varie seulement de $0,27 \cdot 10^{-6}$ milliampère.

III. LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DES PROTONS DU DPPH A BASSE TEMPÉRATURE

1. Rappel théorique.

Une substance paramagnétique telle que le DPPH possède naturellement un moment magnétique moléculaire, dû à un spin électronique non apparié. La présence de ce spin électronique, crée au niveau du noyau, un champ local \vec{H}_L très important. Ainsi le noyau est soumis au champ résultant du champ extérieur appliqué \vec{H}_0 et du champ local \vec{H}_L .

Il existera donc un déplacement de la raie, qui sera important du fait même de l'importance du champ local.

Puisque la configuration électronique influe sur la résonance magnétique des noyaux environnants, nous sommes amenés à préciser les modes de couplage entre noyaux et électrons.

Deux modes de couplages sont possibles:

a) Couplage dipolaire.

Il s'agit de l'interaction magnétique dipôle-dipôle entre noyau et électron célibataire. L'énergie est de la forme:

$$\frac{1}{r^3} [\vec{I} \cdot \vec{S}] - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (65)$$

\vec{I} est le vecteur spin nucléaire

\vec{S} est le vecteur spin électronique

\vec{r} vecteur joignant le noyau à l'électron.

b) Couplage de contact.

L'électron en mécanique quantique n'est pas parfaitement localisé, mais possède dans l'espace une probabilité de présence proportionnel à $\Psi\Psi^*$, Ψ étant la fonction d'onde électronique. On conçoit que si cette probabilité de présence n'est pas nulle au niveau du noyau il existe un fort couplage entre les deux spins. La théorie quantique montre alors que ce couplage est formellement équivalent à un couplage scalaire entre les spins électronique et nucléaire.

Ainsi l'interaction de contact est de la forme $A (\vec{I} \cdot \vec{S})$, le terme A étant par définition la constante de couplage.

Pour le DPPH, Gutowsky, appliquant une théorie générale de Mac Connell, a émis l'hypothèse que les interactions de contact étaient bien supérieures aux interactions dipolaires, donc en fait prépondérantes. Cela revient à dire que le terme A de couplage est relativement important. Puisque le couplage entre électron et noyau est important, il en résulte un champ local intense. Le déplacement de raie qui en résulte, appelé « déplacement paramagnétique », est beaucoup plus grand que les déplacements chimiques (chemical shift) habituels, dus au diamagnétisme local dans les liquides organiques.

2. Etude du déplacement paramagnétique.

Considérons un électron isolé, placé dans un champ magnétique constant H_0 . Son énergie potentielle dans le champ (énergie de Zeeman) vaut:

$$W_e = -\gamma_e \hbar (\vec{S} \cdot \vec{H}) \quad (66)$$

γ_e = rapport gyromagnétique électronique.

Considérons ensuite un système électron + proton; son énergie potentielle vaut:

$$-W_e = \gamma_e \hbar (\vec{S} \cdot \vec{H}_0) + \gamma_N \hbar (\vec{I} \cdot \vec{H}_0) + A (\vec{S} \cdot \vec{I}) \quad (67)$$

Supposons que H_0 soit dirigé selon O_z . Seuls comptent pour les calculs de niveaux d'énergie, les composantes de \vec{S} et \vec{I} selon O_z .

$$-W_e = \gamma_e \hbar S_z H_0 + \gamma_N \hbar I_z H_0 + A S_z I_z . \quad (68)$$

Soit une résonance nucléaire: I_z varie de $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$

$$\Delta W = \gamma_N \hbar H_0 + A S_z = \hbar \omega_N = \hbar \gamma_N H, \quad (69)$$

H champ total agissant

$$H = H_0 + \frac{A}{h \gamma_N} S_z = H_0 + H_L. \quad (70)$$

Le champ local est donc de la forme:

$$H_L = \frac{A}{h \gamma_N} S_z. \quad (71)$$

S_z varie rapidement par rapport à la fréquence de Larmor des noyaux. En effet, l'électron a une durée de vie limitée par les échanges d'énergie spin-réseau et spin-spin. Il se renverse donc rapidement des états spin parallèle à spin-antiparallèle et inversement. D'autre part dans les radicaux libres, tels que le DPPH, l'électron libre paramagnétique est soumis à une importante interaction d'échange. Il peut être considéré comme voyageant très vite d'une position à l'autre; l'étalement de la raie électronique est d'ailleurs due à cet effet. Ainsi le noyau n'est sensible qu'à la valeur moyenne \bar{H}_L du champ local.

$$\bar{H}_L = \frac{A}{h \gamma_N} \bar{S}_z \quad (72)$$

$$\bar{S}_z = \text{valeur moyenne de } S_z.$$

Soit N^+ la population du niveau d'énergie électronique le plus élevé, N^- la population du niveau d'énergie le plus bas, la statistique de Boltzmann donne:

$$\frac{N^-}{N^+} = e^{\frac{2\mu_e H_0}{kT}} \quad (73)$$

puisque $\Delta E = 2\mu_e H_0$

T étant la température du réseau

$$\frac{N^-}{N^+} \cong 1 + \frac{2\mu_e H_0}{kT} \quad (74)$$

$$\bar{S}_z = \frac{1}{2} \frac{N^- - N^+}{N^- + N^+} = \frac{1}{2} \frac{\mu_e H_0}{kT} \quad (75)$$

$$\bar{H}_L = \frac{A\mu_e}{2\hbar\gamma_N k} \frac{H_0}{T} \quad (76)$$

Le champ local étant \bar{H}_L , la raie est déplacée de $\Delta H = -\bar{H}_L$.

En posant $A = \gamma_e h a_{\mathcal{H}}$ pour définir la constante, $a_{\mathcal{H}}$ que l'on appellera le facteur de décomposition de la résonance de spin électronique, on obtient, puisque $\mu_e = \gamma_e I \hbar = g\beta I$:

$$\Delta H = -a_{\mathcal{H}} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right) \frac{g\beta H_0}{4kT} \quad (77)$$

Le DPPH est un radical libre organique polyatomique stable, qui se caractérise par une durée de vie extrêmement longue, pratiquement indéfinie à l'état solide.

Sa formule brute est de la forme:



Dans une molécule de DPPH il existe douze protons: dix dans les radicaux phényl et deux dans les radicaux picryl. Admettons que les deux groupements phényl soient équivalents. On peut alors diviser les protons en quatre groupes de types différents par leur environnement.

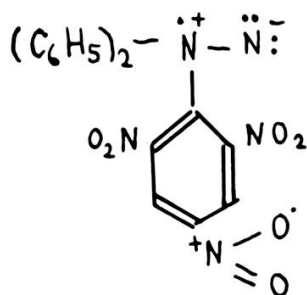
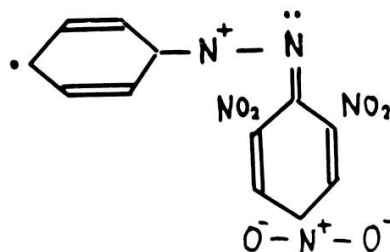
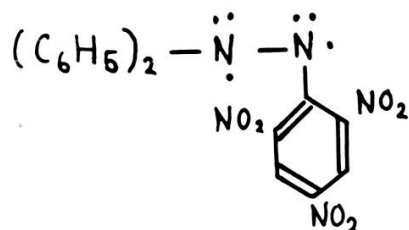
4 ortho phényl
4 méta phényl
2 para phényl
2 méta picryl

Ce simple examen de la structure chimique montre qu'il est probable que ces différentes sortes de protons auront des coefficients de couplage A différents. Donc il peut exister une véritable structure de raie de résonance. Cette structure est liée à la répartition de la densité de spin célibataire; mais aussi est-il nécessaire de connaître la formule développée.

La stabilité du radical libre étudié peut s'expliquer par un phénomène appelé par les chimistes « résonance », lié à la possibilité d'écrire différentes formules développées du corps. Ces formules sont

des formules limites, chacune étant affectée d'une probabilité de présence, fonction de la température, et entre lesquelles oscille la formule réelle du corps.

Voici quelques exemples de formules possibles [3]:



L'électron non apparié est donc en fait délocalisé, et se trouve aussi bien sur l'un ou l'autre azote, ou dans les cycles benzéniques. Remarquons que certaines structures sont plus « ioniques » que les autres. Ce mode sommaire de prévision a été confirmé par des calculs détaillés de Mc. Connell, qui a montré en plusieurs articles [44, 45, 46] les deux points importants suivants:

Les orbitales effectuees de l'électron sont du type hybride $\pi\sigma$ qui assurent une probabilité de présence effective notable sur les H envisagés.

Ces orbitales font prévoir des densités de présence de spin très différentes pour les divers groupes de protons que nous avons distingués. Sur certains de ces groupes (ceux qui ont un déplacement positif), la théorie prévoit même une densité négative de spin, c'est-à-dire un effet du genre diamagnétique, alors que sur les autres- l'effet est un paramagnétisme normal.

3. Préparation des échantillons de DPPH.

Lothe et Eia [29] ont recristallisé le DPPH dans divers solvants, et trouvé que la préparation de ce corps avait une grande importance sur la largeur de raie de résonance électronique. L'étroitesse du spectre

de résonance électronique du DPPH est due aux importantes interactions d'échange des électrons célibataires entre molécules. Il en résulte un effet de moyenne et un rétrécissement des raies. Le recouvrement des orbitales semblerait de nature à expliquer ce rétrécissement d'échange. Ainsi quand la distance entre radicaux libres du cristal augmente, on peut s'attendre à ce que l'effet d'échange soit réduit et la raie électronique plus large.

Nous avons vu au chapitre précédent l'existence et la nature du couplage noyau-électron. Donc toute perturbation dans la nature du spectre de résonance électronique, influe en résonance nucléaire.

Les travaux de Lothe [29] et Berthet [7] ont montré qu'il existe pour le DPPH cristallisé dans le benzène, une maille de cristallisation de formule



Il en résulte pour ce genre d'échantillons de nombreux inconvénients:

- a) Les distances entre radicaux libres sont augmentées, et la raie de résonance électronique sera large.
- b) Le fait de ne pas obtenir du DPPH pur est très gênant puisque la largeur de raie varie d'un échantillon à l'autre selon le mode de préparation et le degré de pureté.
- c) Les protons du benzène sont nombreux dans les molécules. Ils possèdent une structure de résonance nucléaire qui leur est propre et qui perturbe celle du DPPH.

Nous avons donc été amené à modifier la préparation du DPPH, en recristallisant celui-ci dans des solvants tels que $CHCl_3$, CCl_4 et CS_2 , qui possède peu ou pas de protons, et dont l'influence directe sur la résonance magnétique nucléaire du DPPH risque d'être moins importante. Nous avons également essayé d'obtenir du DPPH aussi pur que possible, et pour éviter le benzène de cristallisation, nous avons préparé le DPPH dans le chloroforme.

4. Dispositifs expérimentaux.

a) Spectrographe utilisé.

De la température ordinaire à 20° K nous avons utilisé un spectrographe du type auto-oscillateur et un balayage en champ.

L'ensemble de l'appareillage, représenté dans la figure 34, comporte tout d'abord:

l'auto-oscillateur Clapp avec la sonde contenant le circuit oscillant et l'échantillon paramagnétique,
l'enregistreur,
l'électro-aimant,
le dispositif de modulation du champ magnétique directeur.

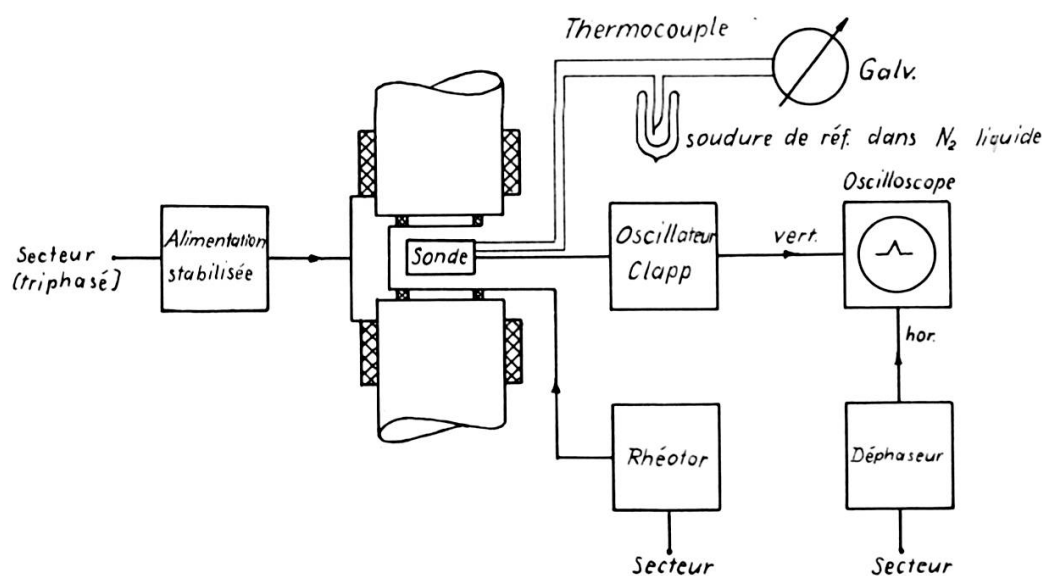


Fig. 34.

Schéma de principe du spectromètre.

L'autodyne était analogue à celui décrit précédemment. Pour les expériences à 60 Mc/s nous avons cependant choisi pour les capacités C_1 , C_2 des valeurs plus faibles (10 et 22 pF).

La sonde qui constitue la partie la plus délicate du spectrographe était adaptée aux essais avec l'hydrogène liquide. Elle est munie d'un thermocouple qui permettait de mesurer la température au cours de l'expérience.

La figure 35 montre une coupe verticale à travers la sonde. Elle consiste dans un tube en laiton fermé d'un côté par un couvercle muni d'un pas de vis. Cette extrémité du tube forme la tête de sonde et contient la bobine H.F. et l'échantillon. Ce dernier est versé par le haut et occupe tout le fond du tube. Le DPPH est ainsi en contact immédiat avec les parois et le thermocouple.

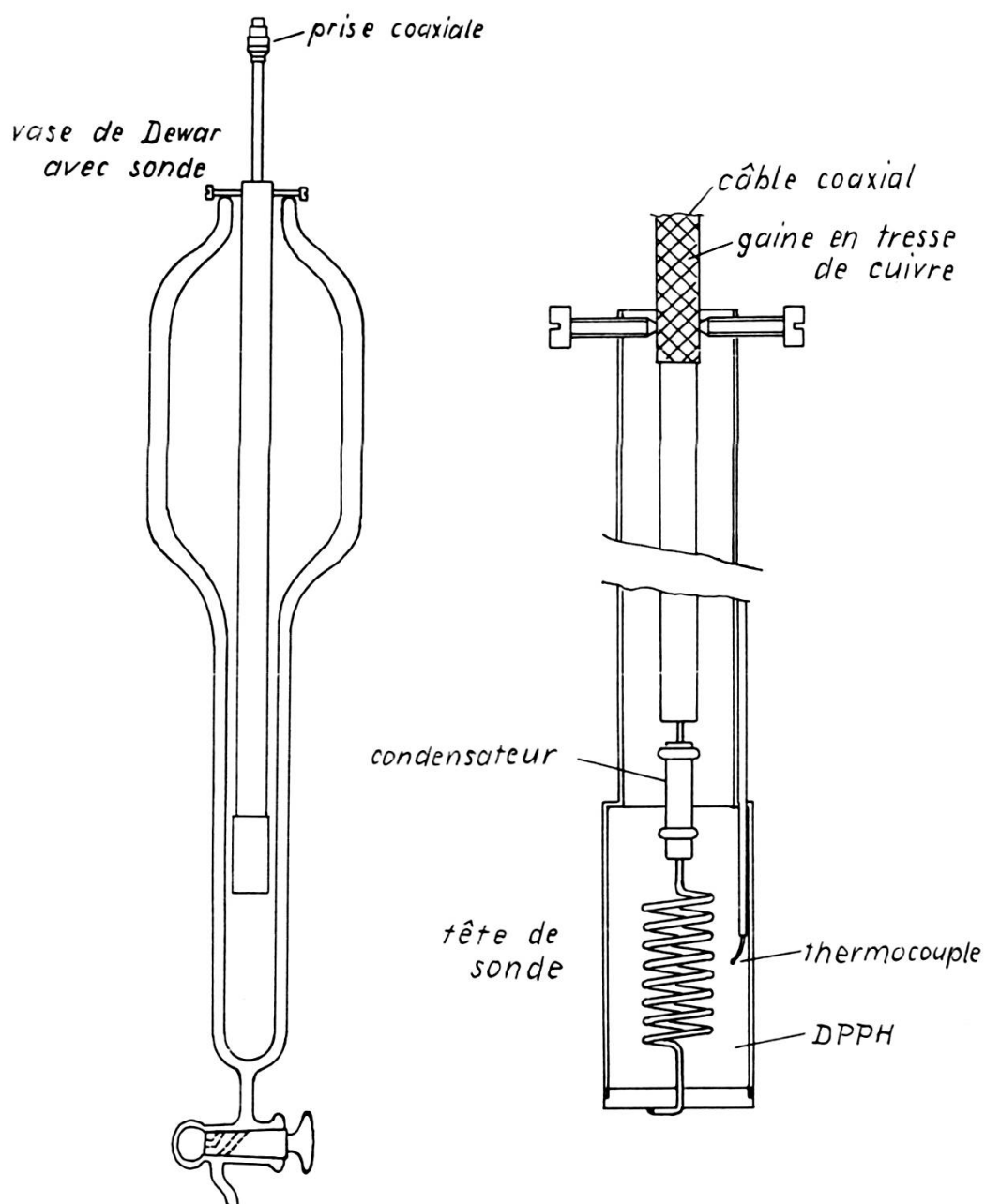


Fig. 35.

Pour rendre la tête de sonde étanche à l'hydrogène, nous avons appliqué de la graisse aux bisulfures de molybdène aux endroits critiques (pas de vis et trous pour laisser passer les fils du thermocouple). Cette graisse se solidifie à basse température, mais reste non cassante à 20° K.

Du fait que la bobine H.F. est entourée par le tube en laiton, elle est blindée vers l'extérieur. Ce blindage diminue le facteur de

surtension du circuit oscillant, mais il est nécessaire pour les raisons suivantes :

L'hydrogène liquide qui entoure la sonde ne doit pas être soumis au champ H.F.; autrement le signal de résonance de l'hydrogène se superposerait à celui du DPPH.

L'influence de l'ébullition doit être éliminée; sans blindage rigide, les bulles provoqueraient un effet microphonique qui ferait « sauter » le signal sur l'écran de l'oscilloscope.

Enfin le ronflement ainsi que d'autres parasites doivent être supprimés.

L'enregistreur était un oscilloscope dont le balayage horizontal était synchronisé avec le champ alternatif à l'aide d'un déphaseur. Les signaux de résonance produits par des alternances positives et négatives coïncidaient parfaitement. On a ainsi pu renoncer à une modulation de la luminosité du spot permettant d'effacer le retour du faisceau électronique. C'était pour nous d'ailleurs une épreuve utile montrant que nous avions pu obtenir un câblage impeccable.

Le champ magnétique était produit par un électro-aimant Beaudouin avec un entrefer de 40 mm. Le diamètre des pièces polaires était de 200 mm. L'homogénéité, mesurée selon la méthode de Benoit et Sauzade [5, 36] était suffisante pour nos expériences, c'est-à-dire au centre l'inhomogénéité était inférieure à 0,1 gauss/cm.

Dans l'intérêt d'un pouvoir de résolution aussi élevé que possible, nous avons renoncé à utiliser le stabilisateur de champ magnétique décrit précédemment puisqu'il fonctionne seulement pour une valeur de 7000 gauss.

Nous avons excité l'aimant par un courant fourni par une alimentation stabilisée à transistors construite par Conard selon les plans de Sauzade [37]. Les bobines montées en série-parallèle (résistance 4 à 5 ohms) comportent 3200 spires et sont parcourues par un courant magnétisant de 40 ampères au maximum correspondant à un champ de 16.000 gauss environ.

La modulation du champ directeur était réalisée par deux bobines de 8 cm de diamètre, calées entre les pièces polaires. Les bobines de balayage étaient alimentées par un rhéotor, branché au secteur.

Les expériences à l'hélium liquide ont été faites au laboratoire du professeur Spence (Michigan State University) à 10 Mc/s 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.

b) *L'étalonnage du champ de champ de balayage.*

La précision avec laquelle le déplacement ΔH peut être mesuré dépend surtout de la précision de l'étalonnage du champ alternatif.

Les méthodes d'étalonnage pratiquées jusqu'à présent dans notre laboratoire étaient les suivantes [16]:

On place une bobine de fluxmètre dans l'entrefer et l'on mesure la valeur efficace de la tension alternative produite à ses bornes par l'induction du champ de balayage. Cette mesure est faite avec un voltmètre à grande résistance d'entrée. Soit e_{eff} la tension mesurée et S la surface totale de la bobine; on obtient facilement

$$\hat{h} = \sqrt{2} \frac{e_{\text{eff}}}{\omega S} 10^8. \quad (78)$$

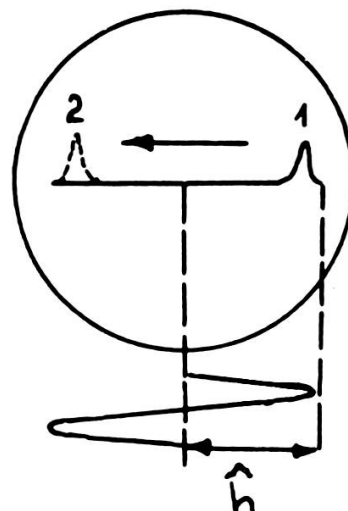


Fig. 36.

Etalonnage
du champ de balayage.

On peut aussi mesurer les fréquences ω_1 et ω_2 de l'oscillateur pour lesquelles la résonance se produit aux extrémités de la trace du balayage de l'oscillographe (fig. 36). On a alors immédiatement

$$2\hat{h} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma}. \quad (79)$$

Il faut avoir bien soin de s'assurer de la constance du courant de l'électro-aimant (c'est-à-dire du champ H_0) durant la mesure.

Cependant aucune de ces méthodes n'atteint une précision supérieure à 5%. La deuxième méthode, par exemple, est basée sur la soustraction de deux valeurs très voisines. Si le champ de balayage à mesurer est relativement petit, cette méthode devient impraticable.

J'ai proposé et réalisé un autre système d'étalonnage très simple, mais beaucoup plus précis.

L'idée directrice est de moduler la fréquence f_0 de l'autodyne sinusoïdalement en amplitude par une « basse fréquence » f_1 . Le spectre de Fourier de la porteuse modulée se compose donc essentiellement de 3 fréquences f_0 , f_0+f_1 , f_0-f_1 .

Si la bobine du circuit oscillant de l'autodyne est soumise à un champ magnétique balayé autour de la valeur de résonance H_0 on peut par conséquent explorer un spectre de trois raies (voir fig. 37). La distance entre les deux signaux extérieurs correspond à un champ égal à $2\omega_1 \gamma^{-1}$ (γ = rapport gyromagnétique de l'échantillon).

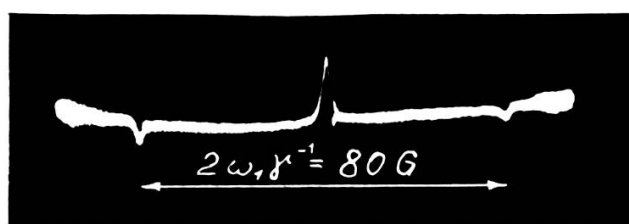


Fig. 37.

Spectre comportant trois signaux de résonance, fourni par une autodyne modulée en amplitude.

Dans ces conditions l'étalonnage d'un champ de balayage est ramené à une simple mesure de fréquence. Cette méthode ne nécessite même pas un champ directeur rigoureusement stable.

La précision dépend en principe seulement de la précision avec laquelle f_1 peut être mesuré.

L'autodyne dotée d'une modulation en amplitude est schématisée dans la figure 38. Il comporte une double triode dont la première triode est destinée à produire les oscillations H.F. Le montage est en effet analogue à celui d'un oscillateur Clapp. La deuxième triode est montée en « cathode follower »; sa grille est commandée par le signal B.F. qui module la porteuse par l'intermédiaire de la résistance cathodique commune (résistance ohmique de la self de choc H.F.).

La première triode assure en même temps la détection et la préamplification du signal. Pour supprimer la fréquence modulatrice f_1 qui est également détectée avec les signaux de résonance, nous avons branché en parallèle avec la résistance de charge un circuit résonnant, série de haute qualité, accordé sur la fréquence f_1 .

Pour étalonner le champ de balayage, on peut se servir de la même sonde qu'on utilise pour l'étude de l'échantillon. Il faut seulement remplacer l'échantillon à étudier par une solution aqueuse de nitrate ferrique qui donne des raies très intenses. La figure 37 montre un oscillogramme avec un spectre de trois raies pris dans un champ directeur de 14.000 gauss environ. La fréquence modulatrice f_1 était 170 Kc/s ce qui correspond à une distance entre les deux pics extérieurs de 80 gauss.

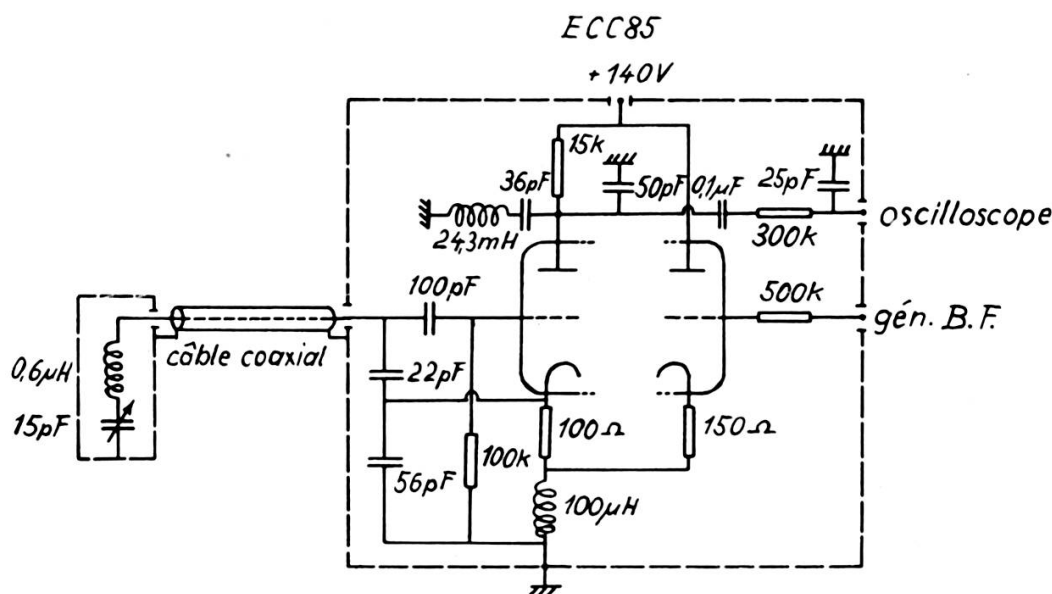


Fig. 38.

Autodyne avec modulation en amplitude.

c) Le vase Dewar.

Pour les essais avec l'hydrogène liquide, nous avons utilisé un récipient en verre à double paroi [26] muni d'un col étroit et prolongé par une queue non argentée suffisamment étroite pour être glissée dans l'entrefer de 40 mm qui est encore légèrement réduit par l'épaisseur des bobines de balayage.

Le robinet à vide est placé à l'endroit le plus chaud du vase de Dewar (voir fig. 35) pour éviter les tensions de dilatation du verre.

Du fait que le vase n'est pas entouré d'une enceinte d'azote, l'hydrogène s'évapore assez rapidement. Ce n'est d'ailleurs pas un inconvénient, au contraire; ainsi un courant d'hydrogène gazeux

assez fort se forme à l'entrée du vase repoussant l'air qui se solidifierait à l'intérieur.

Cette évaporation nous laissait cependant suffisamment de temps pour étudier la résonance du DPPH à la température de l'hydrogène liquide (environ 10 min.).

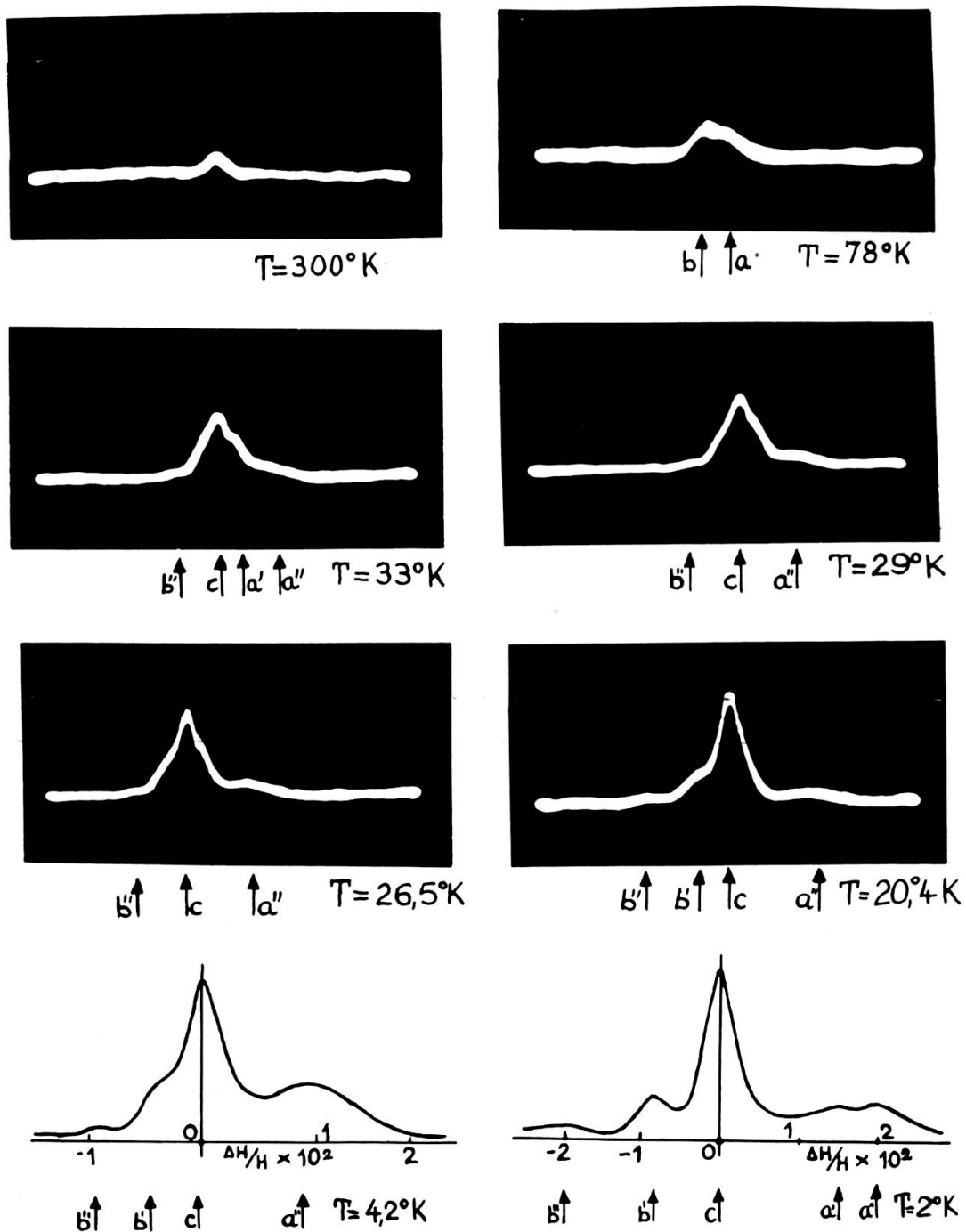


Fig. 39.

5. Résultats.

Nous avons d'abord 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 [23].

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 (voir fig. 44 et 45). Comme nous l'avons déjà indiqué, le dernier produit est en fait un complexe d'addition 1:1, $\text{DPPH} + \text{C}_6\text{H}_6$. La raie des protons du benzène se superpose à celle du DPPH et masque partiellement sa structure.

La figure 39 donne l'évolution de la résonance du DPPH cristallisé dans le CCl_4 en fonction de la température. A la température ordinaire, on obtient une raie unique, non déplacée, de forme triangulaire [8]. Nous avons chauffé l'échantillon jusqu'à environ 80°C sans modification notable de la raie.

Quand on abaisse 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*) en (*a'*) et (*a''*) et de la raie (*b*) en (*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''*).

Les six premiers clichés sont des oscillogrammes fournis par le spectrographe autodyne à 60 Mc/s (balayage total 126 gauss). Les deux derniers spectres ont été obtenus en intégrant la « dérivée d'absorption » fournie par le « lock-in » fonctionnant à 10 Mc/s.

Nous avons ensuite vérifié, en opérant à diverses fréquences que les déplacements ΔH obéissaient à la formule (76), proportionnels au champ directeur H_0 (aux erreurs d'expériences près, soit 5% environ). La figure 43 montre par exemple le spectre du DPPH à 42,6 Mc/s et $20,4^\circ\text{K}$.

Sur la figure 46, nous avons porté le rapport $\Delta H/H$ 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 [76]. D'autre part, on voit clairement sur le graphique, que les raies (a) et (b) observées à températures plus élevées 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 (76) pour chacune des quatre raies. Le résultat est donné dans le tableau I. Dans le même tableau, nous citons les valeurs calculées par Gutowsky [21] 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 $(A/\hbar\gamma_e)$ calculées sont nettement supérieures aux valeurs observées, mais leurs rapports sont en assez bon accord avec l'expérience.

TABLEAU I.

Valeurs de $(A/\hbar\gamma_e)$, en Oe, déduites de nos expériences		Valeurs de $(A/\hbar\gamma_e)$; calculées par Gutowsky [21]	
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		

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 « liaison de valence ». Or il faut admettre, pour interpréter le fort moment dipolaire du radical [42, 43], 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 47 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 [38], et dédoublement anisotrope de la raie [7].

Au chapitre « dispositifs expérimentaux » nous avons cité les raisons qui nous ont engagé à utiliser une sonde blindée. Le désavantage d'une sonde blindée consiste — comme nous l'avons indiqué —

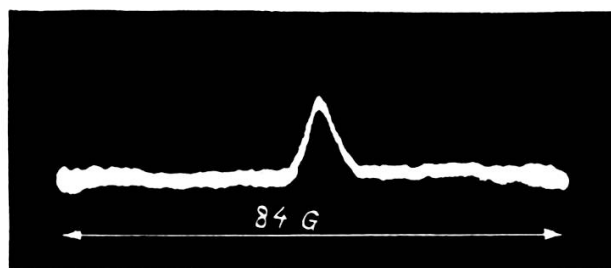


Fig. 40.

Signal de résonance nucléaire du DPPH à la température ordinaire.

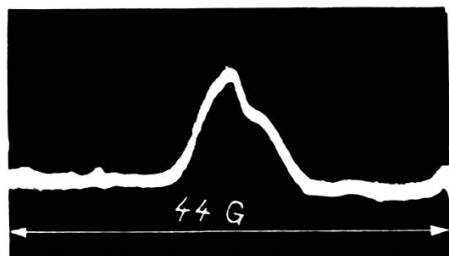


Fig. 41.

Signal de résonance nucléaire
du DPPH à 77_0 K.

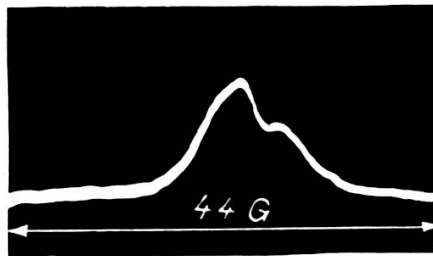


Fig. 42.

Signal de résonance nucléaire
du DPPH à 59° K.

Les signaux étaient obtenus avec une sonde non blindée dans un champ directeur de 13,5 kG.

dans la diminution du facteur de surtension, provoquée par les courants de Foucault. L'intensité du signal de résonance est par conséquent réduite selon la relation (8).

Les figures 40, 41, 42, montrent des oscillogrammes pris avec une sonde blindée. On constate une différence nette par rapport à ceux pris avec une sonde blindée à la même température.



Fig. 43.

Signal de résonance nucléaire du DPPH à $20,4^{\circ}$ K
($H_0 = 10$ kG).



Fig. 44.

Signal de résonance nucléaire du DPPH,
cristallisé dans le CS_2 à $20,4^{\circ}$ K ($H_0 = 14$ kG).

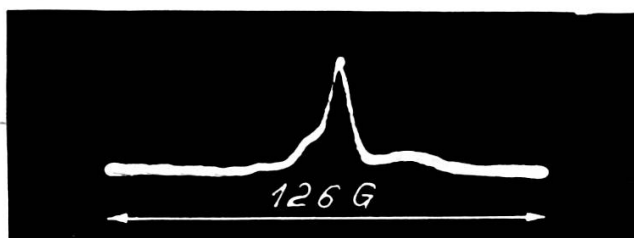


Fig. 45.

Signal de résonance nucléaire du DPPH,
cristallisé dans le C_6H_6 à $20,4^{\circ}$ K ($H_0 = 14$ kG).

L'oscillogramme 40 représente le signal de résonance du DPPH en forme de poudre à la température ordinaire; on constate bien la forme triangulaire et symétrique de la raie. La largeur de raie à mi-hauteur est de 5,2 gauss.

L'oscillogramme 41 était obtenu à la température de l'azote liquide sous pression atmosphérique, 42 sous pression réduite (38 mm Hg) c'est-à-dire en pompant sur l'azote [3].

CONCLUSIONS.

Nous avons construit un appareil qui permet de stabiliser un courant continu par la résonance paramagnétique électronique du DPPH, et qui s'applique aussi à la mesure et la stabilisation d'un champ magnétique d'un électro-aimant en utilisant la résonance nucléaire de l'eau. La stabilité obtenue est de $5 \cdot 10^{-6}$ pendant la durée d'une heure grâce à la stabilisation de l'autodyne par un quartz piézoélectrique.

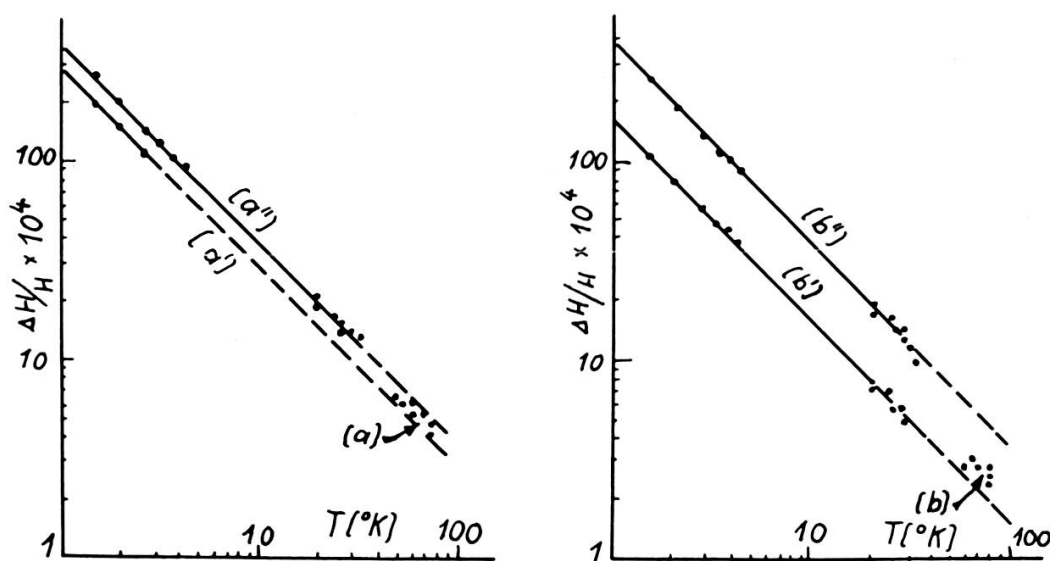


Fig. 46.

Rapport $\frac{\Delta H}{H}$ en fonction de T pour les raies identifiées.

Nous avons ensuite créé un appareil permettant l'étalonnage d'un champ magnétique dynamique avec une précision d'au moins 5%. Il s'agit ici d'un dispositif de mesure original qui représente une amélioration du point de vue métrologique, et qui facilite l'étalonnage d'un champ de balayage.

Enfin nous avons réalisé un spectromètre avec lequel nous avons étudié la résonance magnétique des protons du DPPH entre 20,4° K et 350° K à différentes fréquences (30-60 Mc/s).

Les séries d'expériences ainsi effectuées ont permis avec celles de Spence, de préciser la structure du DPPH:

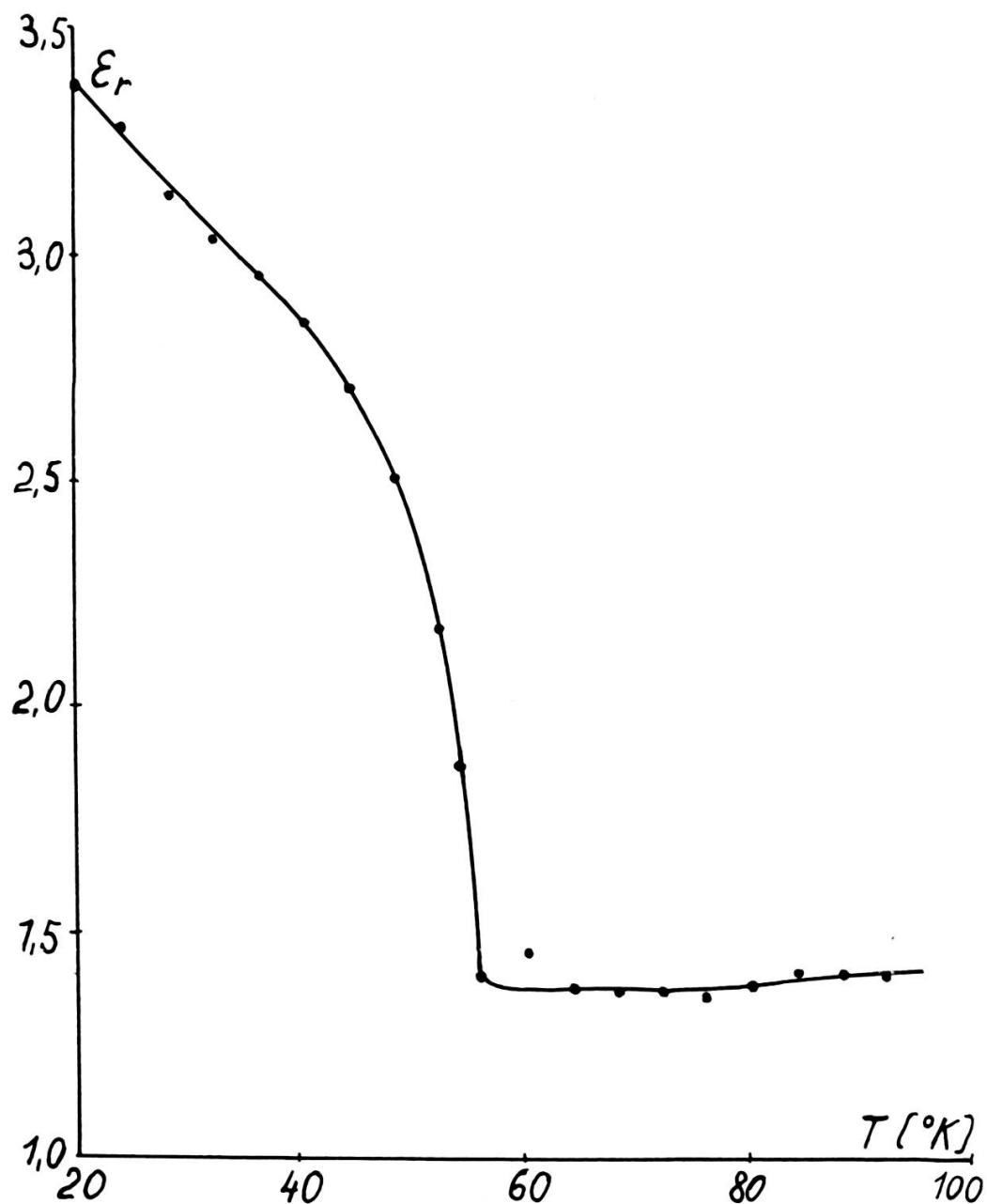


Fig. 47.

Constante diélectrique ϵ_r du DPPH en fonction de la température.

1. Aux très basses températures la raie se décompose en quatre pics correspondant aux quatre groupes de protons de la molécule, et en un pic non déplacé, dont l'importance croît rapidement pour $T < 55^\circ \text{ K}$.

2. Les « déplacements paramagnétiques » observés sont rigoureusement proportionnels à $\frac{T}{H}$, tout comme les « chemical shifts » diamagnétiques habituels.
3. L'apparition de la raie (c) non déplacée semble due à l'apparition d'un équilibre pour $T < 55^\circ \text{ K}$ entre structures covalentes et structures ioniques.

Ce spectromètre a donné d'excellents résultats. Le rapport signal sur bruit de fond relativement élevé, en particulier aux basses températures. Ce fait nous a permis d'opérer avec un balayage large rendant possible l'exploration du spectre d'absorption en une seule alternance, c'est-à-dire en une centième de seconde.

Les avantages ainsi obtenus par rapport à un « lock-in » sont évidents:

observation directe de l'évolution de la raie en fonction de la température sur l'écran de l'oscilloscope pendant le réchauffement, pas de distorsion produite par un « balayage étroit » trop large, le champ directeur ne doit pas être rigoureusement stable.

Dans tous les travaux que nous avons effectués, nous rencontrons toujours l'auto-oscillateur Clapp dans l'une ou l'autre forme, qui joue suivant sa fonction — le rôle d'un organe comparateur (dans le système stabilisateur), d'un dispositif d'étalonnage d'un champ alternatif ou d'un spectrographe simple.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Je tiens à remercier M. le professeur P. Grivet, qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire, et qui m'a proposé un travail si important et intéressant.

Je remercie profondément M. J. Hervé, à qui je dois mes connaissances théoriques en RMN, ainsi que M. R. Beauvillain, qui a cristallisé le DPPH avec beaucoup de patience et de compétence dans les différents solvants, et ainsi contribué à ce travail.

Enfin j'exprime ma reconnaissance à M. H. Hahn, qui m'a donné de nombreux conseils précieux.

Pour réaliser ces recherches une aide financière m'a été accordée par le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique; que le

Conseil National de Recherche veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

J'assure enfin ma reconnaissance à M. Laurençon et son équipe qui ont usiné les pièces mécaniques avec une précision et rapidité remarquable.

BIBLIOGRAPHIE

1. ANDRESEN, H., *Z. Angew. Phys. Nuk.*, juillet 1957, pp. 326-333.
2. ANDREW, E. R., *Nuclear Magnetic Resonance*. Cambridge University Press, 1956.
3. BEAUVILLAIN, R., Diplôme d'études supérieures, Paris, 1960.
4. BECHERER, R., R. REIMANN, *C. R. Acad. Sci. Paris*, oct. 1959, t. 249, pp. 1340-1342.
5. BENOIT, H., M. SAUZADE, *C. R. Acad. Sci. Paris*, janvier 1958 t. 246 pp. 579-583.
6. BENZ, W., *Elektronische Rundschau*, janvier 1960, pp. 5-9.
7. BERTHET, G., thèse, Paris, 1957.
8. BERTHET, G., R. REIMANN, *C. R. Acad. Sci. Paris*, mars 1958, t. 246, pp. 1830-1832.
9. BUCHANAN, J. P., *WADC. Tech. Rep.*, 56-156, octobre 1956.
10. CHESTNUT, H., R. W. MAYER, *Servomechanism and Regulating System Design*, vol. I+II. Ed. John Wiley & sons, N.Y., 1951.
11. CLAPP, J. K., *Proc. IRE*, août 1954, pp. 1295-1300.
12. DOETSCH, G., *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation*. Ed. Oldenbourg, Munich, 1946.
13. EKLUND, K., *Rev. Sci. Instr.*, mai 1959, p. 328.
14. FELDTKELLER, R., *Einführung in die Siebschaltungstheorie der elektrischen Nachrichtentechnik*. Ed. S. Hirzel, Zurich, 1950.
15. FRIC, C., *C. R. Acad. Sci. Paris*, juillet 1959, t. 249, pp. 80-82.
16. GABILLARD, R., thèse, Paris, 1952.
17. ——— *C. R. Acad. Sci. Paris*, octobre 1953, t. 237, pp. 705-708.
18. GILLE, J. C., P. DECAULNE, M. PFLEGRIN, *Théorie et calcul des asservissements*. Ed. Dunod, Paris, 1958.
19. GRAY, D. A., *AERE Harwell*, GP/R 1957, juillet 1956.
20. GRIVET, P., *La résonance paramagnétique nucléaire*. Ed. CNRS, Paris, 1955.
21. GUTOWSKY, H. S., H. KASUMOTO, T. H. BROWN, D. H. ANDERSON, *Journ. Chem. Phys.*, 30, 1959, pp. 860-861.
22. HERVÉ, J., thèse, Paris, 1958.
23. ——— R. REIMANN, R. D. SPENCE, à paraître (*Archives des Sciences, Genève*).
24. JACKMAN, L. M., *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*. Pergamon Press, London, 1959.
25. JAMES, H. M., N. B. NICHOLS, R. S. PHILIPS, *Theory of Servomechanisms*. Ed. McGraw-Hill, N.Y., 1947.
26. KENDALL WHITE, *Experimental techniques in low temperature physics*. Ed. Clarendon Press, Oxford, 1959.

27. KORN, G. A., T. M. KORN, *Electronic Analog Computers*. Ed. McGraw-Hill, N.Y., 1956.
 28. LOSCHE, A., *Kerninduktion*. Ed. Verl. Wissensch., Berlin, 1957.
 29. LOTHE, J. J., G. EIA, *Acta Chem. Scand.*, t. 12, 1958, 153 J.
 30. MILLMAN, J., *Vacuum-tube and Semi-conductor Electronics*. Ed. McGraw-Hill, N. Y., 1958.
 31. MULLER-WARMUTH, H. W., P. SERVOZ-GAVIN, *Nucl. Instr. + Meth.*, mars 1959, pp. 90-98.
 32. PACKARD, M. E., *Rev. Sci. Instr.*, juillet 1948, pp. 435-439.
 33. PORTER, A., *Introduction to Servomechanism*. Ed. Methuen, London, 1952.
 34. PRIMAS, H., Hs. H. GUNTARD, *Rev. Sci. Instr.*, juillet 1957, pp. 510-514.
 35. REIMANN, R., *C. R. Acad. Sci. Paris*, juillet 1959, t. 249, pp. 517-519.
 36. SAUZADE, M., *C. R. Acad. Sci. Paris*, février 1958, t. 246, pp. 727-730.
 37. ——— *C. R. Acad. Sci. Paris*, janvier 1959, t. 248, pp. 205-207.
 38. SINGER, L. S., KIKUCHI, C. *Journ. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1738.
 39. SOLODOVNIKOV, V. V., Y. I. TOPCHEEV, G. V. KRUTIKOVA, *Transient response from frequency response*. Ed. Infosearch Ltd., Londres, 1958.
 40. SOUTIF, M., thèse, Paris, 1950.
 41. TRUXAL, J. G., *Automatic Feedback Control System Synthesis*. Ed. McGraw-Hill, N.Y., 1955.
 42. TURKEVICH, J., P. F. OESPER, G. P. SMYTH, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1179.
 43. WHELAND, G. W., *Resonance in Organic Chemistry*. Ed. J. Wily, p. 387.
 44. MCCONNELL, H. M., D. B. CHESNUT, *Journ. Chem. Phys.*, 27, 1957, pp. 984-985.
 45. ———, H. H. DEARMAN, *Journ. Chem. Phys.*, 28, 1958, pp. 51-53.
 46. ——— *Journ. Chem. Phys.*, 28, 1958, pp. 1188-1192.
-

