**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta
**Band:** 31 (1958)
**Heft:** V

**Artikel:** Interactions indirectes entre spins nucléaires dans les champs faibles
**Autor:** Roux, Dominique
**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-112918

**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:** 16.12.2025

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

# Interactions indirectes entre spins nucléaires dans les champs faibles

par **Dominique Roux**
Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Genève

(29 III 1958)

*Résumé.* Ce travail a pour but l'étude des interactions indirectes entre spins nucléaires dans les champs faibles. Deux spectromètres de résonance nucléaire, fonctionnant dans la plage de fréquence 200–50 kc/s ont été réalisés. Le premier est un dispositif de haute sensibilité utilisant la modulation basse fréquence du champ statique $H_0$ pour l'observation de la résonance. Il est particulièrement destiné aux couplages indirects «forts» (compris entre 400 et 1000 c/s). Le second spectromètre est un appareil à haute résolution dont l'hétérodynage est direct et se fait à la fréquence de Larmor.

Nous montrons alors que dans ce domaine de champ magnétique:

a) le couplage indirect est bien une interaction indépendante du champ appliqué $H_0$;

b) le fait d'éliminer le déplacement chimique interne (proportionnel à $H_0$) permet de clarifier les spectres dus à des noyaux d'espèces différentes et par la suite d'interpréter les structures compliquées enregistrées aux champs forts;

c) on peut enfin mesurer avec précision la constante $J$ correspondant à l'énergie d'interaction entre spins de noyaux différents.

Ainsi nous avons pu déterminer le degré de dissociation apparent des 2 acides $H_2PO(OH)$ et $HPO(OH)_2$ en solutions aqueuses concentrées en mettant en évidence son influence sur la valeur de $J$ des liaisons H–P.

## I. Introduction

L'apparition des structures, dans les liquides, en résonance magnétique nucléaire est due à l'influence du magnétisme électronique. Il faut distinguer deux effets: le déplacement chimique[1)2)3)4)] et le couplage indirect entre spins[5)6)].

Lorsqu'on place un échantillon dans un champ magnétique statique $H_0$, la fréquence de résonance d'un spin nucléaire

$$\nu_0 = \frac{|\gamma|}{2\pi} \cdot H_0$$

où $\gamma$ = rapport gyromagnétique, n'est pas toujours la même que pour un noyau «nu». Cet écart $\delta$ est appelé déplacement chimique. Il est causé par une interaction entre le champ extérieur appliqué $H_0$ et les électrons moléculaires. En présence du champ $H_0$ il se produit à l'em-

placement du noyau un champ magnétique supplémentaire $H'$, proportionnel à $H_0$, attribuable aux deux effets suivants: un mouvement de charges occasionné par la précession de Larmor de l'ensemble des électrons moléculaires d'une part et la polarisation des couches électroniques (paramagnétisme induit) d'autre part. Le champ magnétique statique total vu par le noyau est

$$H_{\text{tot}} = H_0 + H' = H_0(1 + \sigma)$$

Deux noyaux identiques, qui par leurs positions dans la molécule peuvent avoir une distribution différente de leurs électrons de valence, ont alors un déplacement chimique différent et l'on observe dans ce cas deux raies de résonance dont l'écart est appelé déplacement chimique interne ou «shift interne».

En plus du déplacement chimique, GUTOWSKY, McCALL et SLICHTER[5]) et HAHN et MAXWELL[6]) ont découvert dans certains liquides et gaz la présence de structures qui apparaissent sous la forme de multiplets. En fonction de leurs observations ils ont pu expliquer ces structures en les attribuant à une énergie d'interaction de la forme $h.\, J_{AB} \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B$ entre les noyaux $A$ et $B$ ($\vec{I}_A$ et $\vec{I}_B$ sont des vecteurs représentant les spins des noyaux $A$ et $B$ et $J_{AB}$ est une fréquence indépendante du champ extérieur appliqué $H_0$ et de la température).

Dans les liquides, comme l'interaction dipolaire directe entre spins est rendue inobservable par le mouvement brownien des atomes, il faut envisager un couplage qui ne dépende pas de l'orientation relative des moments nucléaires.

RAMSEY et PURCELL[7])[8]) ont expliqué le mécanisme de cette interaction et interprété l'ordre de grandeur observé en attribuant son origine à un couplage indirect entre spins nucléaires par l'intermédiaire des électrons de valence: le moment nucléaire $\vec{\mu}_A$ produit à l'emplacement des électrons un champ magnétique qui a pour effet de déformer, en les polarisant, les couches électroniques. Ces couches électroniques ainsi déformées peuvent produire un champ magnétique $H''$ non nul à l'emplacement d'un autre moment nucléaire $\vec{\mu}_B$. Comme $H''$ dépend de $\vec{\mu}_A$, son interaction avec $\vec{\mu}_B$ équivaut à un couplage entre $\vec{\mu}_A$ et $\vec{\mu}_B$ indépendant de $H_0$.

L'aspect des spectres dépend du choix du champ extérieur $H_0$ puisque le déplacement chimique varie proportionnellement à $H_0$ alors que l'interaction indirecte en est indépendante. L'étude des structures se fait habituellement (pour différentes raisons que nous verrons plus loin) à des champs $H_0$ d'environ 6000 Gauss. Dans ce travail, nous nous proposons de faire varier $H_0$ dans de très grandes limites et de voir quel intérêt dans la mesure des constantes de couplage indirect peut présenter l'observation de spectres à des champs très faibles (50–15 Gauss).

## II. Spectres de R.M.N. dans les liquides purs

### 1. *Expressions générales*

Pour calculer les fréquences de résonance d'un système de spins nucléaires dans une molécule, on peut négliger les effets de relaxation et obtenir des niveaux d'énergie stationnaires en utilisant l'Hamiltonien représentant l'énergie totale du système. Nous avons alors dans le cas le plus général d'une molécule contenant plusieurs groupes de noyaux semblables $A$, $B$...

$$\mathrm{H} = -h\Big\{\sum_A \sum_a \nu_A M_A + \tfrac{1}{2}\sum_A \sum_{A \neq B} \sum_a \sum_b J_{AaBb} \cdot \vec{I}_{Aa} \cdot \vec{I}_{Bb} + \tfrac{1}{2}\sum_A \sum_a \sum_{b \neq a} J_{Aab} \cdot \vec{I}_{Aa} \cdot \vec{I}_{Ab}\Big\} \tag{1}$$

où – chaque groupe de noyaux semblables est caractérisé par le fait que chacun de ses spins nucléaires $a$, $b$, $c$... aurait la même fréquence de résonance $\nu_A$ en l'absence de couplages indirects (déplacement chimique interne nul entre $a$, $b$, $c$...);

- le symbole $Aa$ signifie le noyau a du groupe $A$;
- le spin est représenté par le vecteur $\vec{I}_{Aa}$ avec la composante $M_{Aa}$ suivant la direction du champ $H_0$;
- les majuscules $A$, $B$... caractérisent aussi bien des groupes de noyaux différents que des groupes de noyaux identiques ayant un déplacement chimique interne $\delta$ entre eux;
- la constante $J_{AaBb}$ se rapporte au couplage indirect entre le spin $a$ de $A$ et $b$ de $B$. Comme $J_{BbAa} = J_{AaBb}$ et $J_{Aab} = J_{Aba}$, chaque terme apparaît deux fois. Il faut donc introduire $\frac{1}{2}$ avant les sommations.

Il peut arriver que les noyaux semblables $a$, $b$... d'un groupe $C$ aient le même couplage avec tous les autres noyaux, ce qui s'exprime par $J_{CaBa} = J_{CBa}$. On dira alors que les noyaux du groupe $C$ sont équivalents. Dans ce cas, on peut négliger dans l'expression (1) le terme $\frac{1}{2} h \sum_a \sum_b J_{Cab} \cdot \vec{I}_a \cdot \vec{I}_b$ en vertu du théorème démontré par GUTOWSKY, MCNEILL et SLICHTER disant que les interactions entre spins équivalents sont inobservables. Si l'on pose $\sum_a \vec{I}_{Ca} = \vec{I}_C$, $\vec{I}_C$ représentant le spin total du groupe, l'Hamiltonien aura la forme:

$$\mathrm{H} = -h\Big\{\nu_C M_C + \sum_{A \neq C} \sum_a \nu_A M_{Aa} + \sum_{A \neq C} \sum_a J_{CAa} \cdot \vec{I}_C \cdot \vec{I}_{Aa} + \tfrac{1}{2}\sum_{A \neq c} \sum_{B \neq A,c} \sum_a \sum_b \cdot J_{AaBb} \cdot \vec{I}_{Aa} \cdot \vec{I}_{Bb} + \tfrac{1}{2}\sum_{A \neq C} \sum_a \sum_{b \neq a} J_{Aab} \cdot \vec{I}_{Aa} \cdot \vec{I}_{Ab}\Big\} \tag{2}$$

Si maintenant chaque groupe ne possède que des noyaux équivalents nous aurons une expression de H simplifiée:

$$\mathrm{H} = -h\Big\{\sum_A \nu_A M_A + \tfrac{1}{2}\sum_A \sum_{B \neq A} J_{AB} \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B\Big\} \tag{3}$$

$M_A$ étant la composante du vecteur $\vec{I}_A$ représentant les spins du groupe $A$ suivant la direction de $H_0$.

En partant de l'Hamiltonien H on calcule les éléments de matrice $H_{ik}$ à l'aide du calcul des perturbations et on obtient les niveaux d'énergie puis les fréquences de transition en résolvant l'équation séculaire donnée par le déterminant $[H_{mn} - E_n \delta_{mn}] = 0$.

Par une série d'exemples connus, nous allons voir comment s'esquisse le calcul et comment se présente un spectre en fonction de la valeur du champ magnétique directeur $H_0$.

## 2. *Cas particuliers*

*Cas 1:2 groupes de noyaux équivalents.* L'Hamiltonien (3) devient:

$$H = -h \left\{ \nu_A M_A + \nu_B M_B + J_{AB} \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B \right\} \tag{4}$$

*Cas 1a:* si la condition

$$\Delta = | \nu_A - \nu_B | \gg J_{AB} \tag{5}$$

est remplie[9]), on peut exprimer la perturbation des niveaux d'énergie $h\nu_A$ et $h\nu_B$ par $E' = h \cdot J_{AB} \cdot M_A \cdot M_B$ et les niveaux seront alors donnés par

$$E_{m_A m_B} = -h \left\{ \nu_A m_A + \nu_B m_B + J_{AB} \cdot m_A \cdot m_B \right\} \tag{6}$$

où $m_A$, $m_B$ sont les valeurs propres de $M_A$ et $M_B$.

La loi de sélection pour les transitions est $\Delta m_A = \pm 1$; $\Delta m_B = 0$ ou $\Delta m_A = 0$; $\Delta m_B = \pm 1$. Il en résulte que la résonance de chaque groupe équivalent apparaît sous la forme d'un multiplet dont le nombre de composantes équidistantes (écart $J_{AB}$ exprimé en cycles/sec) est donné par la somme $(2M + 1)$ des valeurs propres possibles $m$ du nombre quantique magnétique $M$ de l'autre groupe de noyaux équivalents. L'intensité de chaque composante est proportionnelle au nombre de façons dont on peut former l'état $m$ à l'aide des spins de l'autre groupe.

Quand les noyaux des 2 groupes équivalents sont de la même espèce, $\Delta = | \nu_A - \nu_B |$ est égal au déplacement chimique interne $\delta_{AB}$ entre les 2 groupes. La condition (5) n'est alors pas toujours remplie et l'on a souvent $\delta_{AB} \sim J_{AB}$ pour la valeur du champ magnétique à laquelle on opère. Les spectres prennent alors des formes beaucoup plus complexes comme l'ont calculé BANERÉE, DAS et SAHA[10]) et ANDERSON[11]). Le nombre des transitions, leurs écarts et leurs intensités varient en fonction du rapport $\Delta/J$. A titre d'exemple nous allons voir comment évolue l'aspect du spectre en fonction de $\Delta/J$, donc $H_0$, pour le système le plus simple: celui de 2 spins de valeur $\frac{1}{2}$.

*Cas 1b: 2 noyaux de spin* $\frac{1}{2}$. Nous transformons l'Hamiltonien (4) en:

$$\mathrm{H} = -h\left\{ \nu_0(M_A + M_B) + \frac{\Delta}{2}(M_A - M_B) + J \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B \right\} \tag{7}$$

où l'on a posé

$$\nu_0 = \frac{\nu_A + \nu_B}{2}; \quad \Delta = \nu_A - \nu_B \quad \text{et} \quad J_{AB} = J.$$

Après avoir déterminé les états propres de H on obtient les niveaux d'énergie par résolution d'une équation séculaire du 2$^e$ degré:

$$\left.\begin{array}{ll} E_1 = -h\left(\nu_0 + \frac{J}{4}\right) & E_2 = -h\left(-\frac{J}{4} + \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \Delta^2}\right) \\ E_3 = -h\left(-\frac{J}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \Delta^2}\right) & E_4 = +h\left(\nu_0 - \frac{J}{4}\right) \end{array}\right\} \tag{8}$$

Les fréquences de transition et leurs intensités relatives sont données au tableau I.

**Tableau I**

| spin | fréquence de transition | intensité relative |
|---|---|---|
| A | $\nu_{12} = \nu_0 + J/2 - 1/2\sqrt{J^2+\Delta^2}$ | $P_{12} = P_{24} = 1 + \frac{J}{\sqrt{J^2+\Delta^2}}$ |
| B | $\nu_{13} = \nu_0 + J/2 + 1/2\sqrt{J^2+\Delta^2}$ | |
| B | $\nu_{24} = \nu_0 - J/2 + 1/2\sqrt{J^2+\Delta^2}$ | $P_{13} = P_{34} = 1 - \frac{J}{\sqrt{J^2+\Delta^2}}$ |
| A | $\nu_{34} = \nu_0 - J/2 - 1/2\sqrt{J^2+\Delta^2}$ | |

La fig. 1 nous montre l'évolution du spectre en fonction du rapport $\Delta/J$.

$\Delta \gg J$: nous sommes ramenés à un cas particulier de 1*a*.

$\Delta \ll J$: on voit qu'à la limite lorsque $\Delta/J = 0$, c'est-à-dire quand le champ $H_0$ a été rendu suffisamment petit pour que $\Delta$ tende vers zéro, les 2 raies centrales de $\Delta = J$ se confondent et les 2 raies latérales disparaissent. Dans ce cas les 2 spins deviennent équivalents (même fréquence de résonance et $J_{AB} = J_{AB}$) et l'interaction $h \cdot J_{AB} \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B$ tend à être inobservable en accord avec le théorème de GUTOWSKY et al. déjà mentionné.

*Cas 2: 3 noyaux non-équivalents.* On considère 2 noyaux $A$ et $B$ de la même espèce ayant un déplacement chimique interne $\delta_{AB} = \nu_A - \nu_B$ et un 3$^e$ noyau $C$ d'une autre dont la fréquence de résonance $\nu_C$ est très différente de $\nu_A$ et $\nu_B$. Ceci s'exprime par la condition

$$|\nu_c - \nu_{AB}| \gg |\nu_A - \nu_B| = \delta_{AB} \qquad \text{où} \qquad \nu_{AB} = \frac{\nu_A + \nu_B}{2}. \tag{9}$$

*

Ce cas étudié par WILLIAMS[12][13]) permet dans certains cas de déterminer le signe relatif des constantes de couplage indirect. L'Hamiltonien s'écrit:

$$H = -h\{\nu_A M_A + \nu_B M_B + \nu_C M_C + J_{AB} \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B + J_{AC} \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_C + J_{BC} \cdot \vec{I}_B \cdot \vec{I}_C\} \tag{10}$$

Si $\delta_{AB}$ est comparable à $J_{AB}$, $J_{AC}$ et $J_{BC}$, ce qui est généralement vrai pour les atomes d'hydrogène et de fluor attachés au cycle du benzène

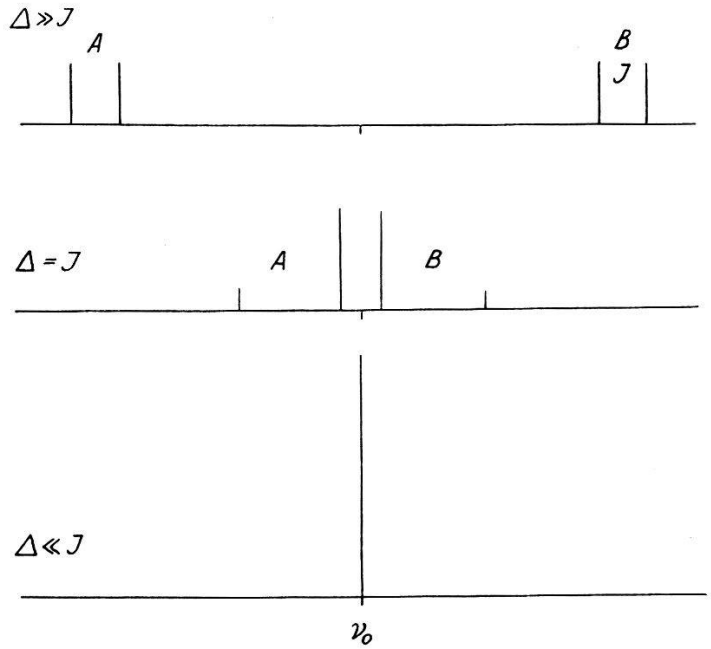



Fig. 1

Spectre de résonance de 2 spins 1/2 $A$ et $B$ en fonction rapport $\Delta/J$.

dont on étudie la résonance à des champs inférieurs à 10.000 Gauss, la condition (9) peut être étendue:

$$|\nu_C - \nu_{AB}| \gg \delta_{AB}, J_{AB}, J_{BC}, J_{AC} \tag{11}$$

et l'analyse mathématique est beaucoup plus simple et plus complète. Les fréquences de transition et leurs intensités relatives sont reportées au tableau II.

On a posé: $J \pm = \frac{1}{2}\left\{J_{AB}^2 + \left[\delta_{AB} \pm \frac{1}{2}(J_{AC} - J_{BC})\right]^2\right\}^{\frac{1}{2}}$

$$H_{23} = -\frac{1}{2}\delta_{AB} - \frac{1}{4}(J_{AC} - J_{BC})$$

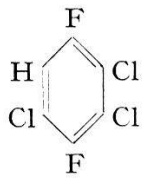
$$H_{67} = -\frac{1}{2}\delta_{AB} + \frac{1}{4}(J_{AC} - J_{BC})$$

**Tableau II**

| Espèce | Fréquence de transition | Trans. | Intensité relative |
|---|---|---|---|
| C | 1. $\nu_C - \frac{1}{2}(J_{AC} + J_{BC})$ | 1,6 | 1 |
| | 2. $\nu_C + (J_+ - J_-)$ | 2,5 | $\dfrac{\left\{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_+\right) \cdot \left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right) + H_{23} \cdot H_{67}\right\}^2}{\left\{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right)^2 + H_{23}^2\right\} \cdot \left\{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right)^2 + H_{67}^2\right\}}$ |
| | 3. $\nu_C - (J_+ + J_-)$ | | |
| | 4. $\nu_C + (J_+ + J_-)$ | 3,4 | $\dfrac{\left\{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_+\right) \cdot H_{23} - \left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right) \cdot H_{67}\right\}^2}{\left\{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right)^2 + H_{23}^2\right\} \cdot \left\{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right)^2 + H_{67}^2\right\}}$ |
| | 5. $\nu_C - (J_+ - J_-)$ | | |
| | 6. $\nu_C + \frac{1}{2}(J_{AC} + J_{BC})$ | | |
| A et B | 1. $\nu_{AC} - \frac{1}{4}(J_{AC} + J_{BC}) - \frac{J_{AB}}{2} + J_-$ | 1,3 | $\dfrac{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right)^2}{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right)^2 + H_{23}^2}$ |
| | 2. $\nu_{AC} - \frac{1}{4}(J_{AC} + J_{BC}) - \frac{J_{AB}}{2} - J_-$ | | |
| | 3. $\nu_{AC} - \frac{1}{4}(J_{AC} + J_{BC}) + \frac{J_{AB}}{2} - J_-$ | 2,4 | $\dfrac{H_{23}^2}{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_-\right)^2 + H_{23}^2}$ |
| | 4. $\nu_{AC} - \frac{1}{4}(J_{AC} + J_{BC}) + \frac{J_{AB}}{2} + J_-$ | | |
| | 5. $\nu_{AC} + \frac{1}{4}(J_{AC} + J_{BC}) - \frac{J_{AB}}{2} + J_+$ | 5,7 | $\dfrac{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_+\right)^2}{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_+\right)^2 + H_{67}^2}$ |
| | 6. $\nu_{AC} + \frac{1}{4}(J_{AC} + J_{BC}) - \frac{J_{AB}}{2} - J_+$ | | |
| | 7. $\nu_{AC} + \frac{1}{4}(J_{AC} + J_{BC}) + \frac{J_{AB}}{2} - J_+$ | 6,8 | $\dfrac{H_{67}^2}{\left(\frac{J_{AB}}{2} + J_+\right)^2 + H_{67}^2}$ |
| | 8. $\nu_{AC} + \frac{1}{4}(J_{AC} + J_{BC}) + \frac{J_{AB}}{2} + J_+$ | | |

### 3. *Application: spectre du 1,4-difluoro-2,3,5-trichlorobenzène*

La molécule se représente schématiquement par:




Les trois noyaux non-équivalents qui ont des couplages indirects sont les deux $F^{19}$ occupant les positions 1 et 4 et le $H^1$. Conformément à la notation utilisée, $F_1$ s'identifie à $A$, $F_4$ à $B$ et H à $C$:

$$J_{AB} = J_{FF} \quad J_{AC} = J_0^{HF} \quad J_{BC} = J_m^{HF} \quad \text{et} \quad \delta_{AB} = \delta_{FF}$$

$m$ correspond à la position meta-, $o$ à la position ortho- de l'hydrogène par rapport aux atomes de fluor.

a) *Spectres à 4165 Gauss*[12–14]).

WILLIAMS, à l'aide des spectres de l'hydrogène et du fluor (fig. 2) a déterminé les valeurs suivantes:

$$J_{FF} = 10{,}0\ c/s \quad J_0^{HF} = 8{,}4\ c/s \quad J_m^{HF} = 6{,}3\ c/s \quad \text{et} \quad \delta_{FF} = 24{,}8\ c/s$$

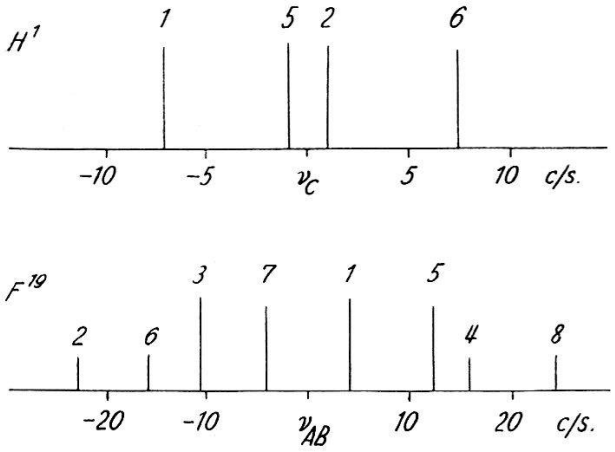



Fig. 2

Résonance de $H^1$ et $F^{19}$ du difluoro-trichlorobenzène à 4165 Gauss.

Le spectre de l'hydrogène ne présente que 4 raies de résonance car les transitions 3 et 4 ont une trop faible intensité pour être observées. L'écart entre les transitions 1 et 6 donne la valeur $(J_0^{HF} + J_m^{HF}) = 14{,}7$ c/s et les conditions expérimentales sont telles que l'écart des transitions 2 et 3 vaut approximativement $(J_0^{HF} - J_m^{HF}) = 2{,}1$ c/s. On peut déterminer les valeurs de $J_0^{HF}$ et de $J_m^{HF}$ et voir qu'elles ont le même signe.

Quant au spectre du fluor, il est composé de 8 raies de résonance. Il permet, lui, d'obtenir $J_{FF}$ et $\delta_{FF}$ et de confirmer les valeurs de $J_0^{HF}$ et de $J_m^{HF}$.

b) *Spectre à 35 Gauss.*

A 35 Gauss le déplacement chimique interne prend la valeur $\delta_{FF} = 0{,}2$ c/s. La condition (11) reste valable et on peut introduire dans les expressions du tableau II les valeurs de $J_{AB}$, $J_{AC}$ et $J_{BC}$ données par WILLIAMS ainsi que $\delta_{AB} = 0{,}2$ c/s. Le spectre de l'hydrogène (fig. 3)

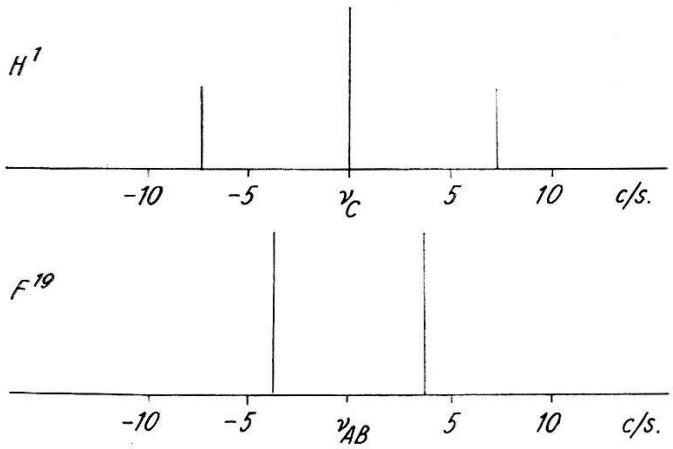



Fig. 3

Résonance de $H^1$ et $F^{19}$ du difluoro-trichlorobenzène à 35 Gauss.

présente l'aspect d'un triplet dont les raies ont une intensité relative 1–2–1 et un écart équidistant de $\frac{1}{2}(J_0^{HF} + J_m^{HF})$ car les transitions 2 et 5 sont quasiment confondues. En effet elles ne sont séparées que par 0,03 c/s, valeur inférieure à la résolution des spectromètres de R.M.N.

Les 8 raies de résonance du fluor observées à 4165 Gauss se transforment à 35 Gauss en un doublet. D'une part les transitions 2, 4, 6, 8 ont des intensités relatives trop faibles pour en tenir compte (moins de 1% de l'intensité des transitions 1, 3, 5, 7 qui sont toutes presque égales) et d'autre part ces transitions 1, 3, 5, 7 tendent à se confondre par paires: 1 et 3 ne sont séparées que par 0,03 c/s et 5 et 7 par 0,06 c/s. L'écart entre les 2 raies du «doublet» est comme pour l'hydrogène donné par l'expression $\frac{1}{2}(J_0^{HF} + J_m^{HF})$.

Nous voyons qu'à cette valeur de champ $H_0$ on peut dire que les 2 spins F sont semblables et que le système se comporte comme si l'on avait affaire à 2 groupes de noyaux équivalents (cas 1*a*): 2 F et 1 H ayant une constante de couplage indirect définie par $\frac{1}{2}(J_{AC} + J_{BC})$. Seule la mesure de cette constante peut se faire, sans savoir quelles valeurs et quels signes relatifs attribuer à $J_{AC}$ et $J_{BC}$.

### 4. *Intérêt des champs faibles dans l'étude des structures*

Les exemples du paragraphe précédent nous montrent que si l'on veut observer une structure due à un couplage indirect entre deux noyaux $A$ et $B$, il faut que la condition

$$\Delta = | \nu_A - \nu_B | \gg \quad \text{ou} \quad \sim J_{AB} \tag{12}$$

soit remplie, sinon l'interaction est rendue inobservable. Comme $\nu_A = \gamma_A \cdot H_0/2\,\pi$, il faut opérer à une fréquence grande ou comparable à

$$\frac{(\gamma_A + \gamma_B)}{2\,(\gamma_A - \gamma_B)} \cdot J_{AB} \tag{13}$$

Envisageons les deux cas suivants:

1. Les noyaux sont différents. Les rapports gyromagnétiques peuvent facilement varier d'un facteur 2 ou 3 et pour des valeurs de couplages indirects moyennes, les deux structures sont encore très séparées à des champs de l'ordre de 10 Gauss.

2. Les noyaux sont identiques et se trouvent en des sites différents. Le déplacement chimique interne s'identifie alors à $\Delta$. Comme la valeur de $\delta_{AB}/\nu_{AB} = 2\,(\gamma_A - \gamma_B)/C\,\gamma_A + \gamma_B)$ est habituellement comprise entre $10^{-4}$ et $10^{-6}$ et que les constantes $J_{AB}$ sont de l'ordre de 10 c/s (les noyaux de la même espèce qui ont une interaction indirecte spin-spin ne sont très souvent pas directement liés dans la molécule et les valeurs de $J$ sont faibles), on opère généralement à des fréquences de résonance telles que le champ $H_0$ soit compris entre $10^3$ et $10^4$ Gauss pour séparer les spectres des deux noyaux.

Bien que le choix du domaine de champ magnétique (50–15 Gauss) que nous nous sommes assignés ne nous permette pas d'observer des structures dues à des couplages indirects entre noyaux de la même espèce, cette gamme de champ magnétique est intéressante:

a) Tout d'abord, pour prouver que le couplage indirect est une interaction indépendante du champ appliqué, il faut faire varier $H_0$ dans de très larges mesures tout en respectant la condition $| \nu_A - \nu_B | \gg J_{AB}$. C'est ce qu'ont fait QUINN et BROWN[15]). Ils ont repris à 550–165 Gauss les expériences faites par GUTOWSKY et al.[9]) à 4180 et 6365 Gauss et ont trouvé des valeurs identiques aux leurs à l'exception de celle de la liaison F–P de $F_2PO(OH)$. Ils ont remarqué que l'écart du doublet de la résonance de $F^{19}$ produit par le spin $\frac{1}{2}$ du phosphore diminuait avec le champ magnétique $H_0$ et à 237 Gauss ils n'ont obtenu plus qu'une seule raie de résonance, laissant supposer que le couplage indirect n'est pas totalement indépendant de $H_0$. Il est alors intéressant de reprendre le problème à des valeurs de champ 10 fois inférieures (50–15 Gauss) pour voir si l'on peut attribuer la disparition du couplage observée à une influence de $H_0$.

b) La résonance dans les champs faibles peut être un complément à l'étude de certaines structures. Pour le 1,4-difluoro-2,3,5-trichlorobenzène nous avons vu que les structures se simplifient mais que seule la valeur de $(J_0^{HF} + J_m^{HF})$ peut être mesurée. Cette mesure peut cependant être utile pour des spectres plus compliqués obtenus aux champs forts car la détermination des constantes sera ensuite simplifiée. D'autre part de telles conditions expérimentales peuvent apporter une contribution à des cas complexes comme celui du fluorobenzène ($C_6H_5F$) que nous traiterons au chapitre IV.

c) Du point de vue expérimental la question de la sensibilité présente un très sérieux handicap mais il est possible d'y remédier en augmentant dans des proportions raisonnables le volume de l'échantillon (remarquons qu'aux fréquences de 200–50 Kc/s la bobine de réception doit occuper un volume de 5 à 20 cm³ pour avoir une surtension favorable). Ainsi avec un échantillon de 15 cm³ à 150 Kc/s on peut obtenir la résonance du proton dans l'eau avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 1000.

Cette sensibilité permet alors d'étudier des couplages indirects entre noyaux différents dont la concentration est convenable et d'obtenir des valeurs de $J$ avec une grande précision. Ceci, en prenant beaucoup moins de précautions quant aux stabilités du champ magnétique statique $H_0$ et de la fréquence d'émission $\nu_0$ que dans les champs forts puisque l'erreur sur la mesure de $J$ est due aux fluctuations $\Delta H_0$ et $\Delta \nu_0$ pendant la durée de la mesure. En d'autres termes, à stabilité égale définie par $\Delta H_0/H_0$ et $\Delta \nu_0/\nu_0$, la précision de la mesure de $J$ croit quand $H_0$ et $\nu_0$ diminuent.

Par ailleurs, si l'on veut travailler à 35 Gauss avec un pouvoir de résolution identique à celui d'un champ de 7000 Gauss, la stabilité nécessaire est 200 fois plus faible. Ceci exige donc un appareillage beaucoup plus simple (le champ magnétique directeur $H_0$ est produit par un système de bobines à air). A 35 Gauss, nous avons obtenu une résolution de 0,6 mGauss (soit 3 c/s) avec un échantillon tournant d'un volume de 5 cm³ sans requérir une stabilité supérieure à $3.10^{-6}$ en champ et en fréquence pendant la durée du passage à la résonance.

## III. Appareillage: Spectromètres à 200–50 Kc/s

Nous avons construit successivement deux spectromètres pour l'étude des structures dans les liquides, le premier étant un dispositif pour des mesures requérant de la sensibilité, le deuxième, un dispositif adapté à des problèmes nécessitant une haute résolution.

### A. *Spectromètre à haute sensibilité*

Nous avons fait nos premières observations avec le spectromètre réalisé en grande partie avec la collaboration de Beeler. Ce spectromètre

lui avait permis de faire l'étude des formes de courbes en résonance paramagnétique électronique dans des champs très faibles[16]). Seule la production du champ magnétique directeur étant différente (système de bobines utilisé aussi dans le deuxième dispositif), nous ne redécrirons pas

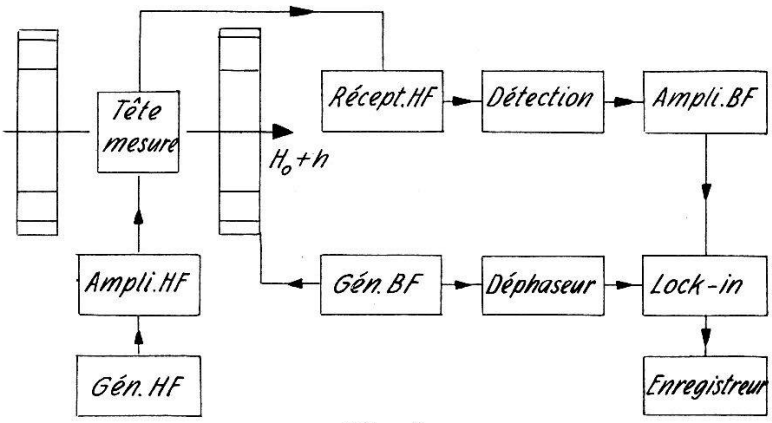



Fig. 4
Schéma de principe du spectromètre avec modulation B. F. du champ $H_0$.

en détail ce spectromètre (fig. 4). Nous nous bornerons à en mentionner les caractéristiques pour la résonance nucléaire:

- Plage de fréquence: 200–50 Kc/s.
- Tête de mesure en système de Bloch.
- Volume de l'échantillon: 15 cm³.
- Modulation du champ $H_0$ basse fréquence (20–70 c/s) présentant l'avantage d'une grande stabilité du zéro mais avec la complication des fréquences latérales.
- Rapport signal sur bruit de l'ordre de 1000 pour le proton dans $H_2O$ à 150 Kc/s.

Par rapport au second dispositif construit à d'autres fins, celui-ci est plus apte à l'étude des couplages indirects entre noyaux différents ayant des $J$ compris entre 400 et 1000 c/s (couplages H–P et F–P par exemple), cas où il faut faire des enregistrements rapides pour des raisons de stabilité, ce qui est possible à cause de la modulation BF et de la largeur de raie relativement grande.

## B. *Spectromètre à haute résolution à 150 Kc/s*

### 1. *Principe*

Pour améliorer la résolution avec un champ magnétique produit par des bobines en position d'Helmholtz, trois possibilités se présentent:

a) réduire les dimensions de la bobine réceptrice dont le volume occupe alors une zone de plus en plus homogène du champ $H_0$;

b) ou bien, ce qui revient au même, augmenter les dimensions des bobines de champ $H_0$;

c) tout en réduisant le volume de l'échantillon dans des proportions convenables (5 cm³), le faire tourner. Cette méthode est couramment appliquée dans les champs forts où toutefois le volume de substance ne dépasse pas quelques mm³.

La première solution diminuant par trop la sensibilité et la deuxième présentant trop de difficultés mécaniques, nous avons préféré la troisième: réaliser la rotation de l'échantillon malgré la grandeur de son volume en gardant des normes courantes pour les dimensions de la bobine réceptrice et des bobines de champ. Le bruit microphonique dû à la rotation de la turbine ne permettant pas de travailler en modulant en amplitude le champ $H_0$, nous avons construit un dispositif dont le principe (voir fig. 5) est presque analogue à celui réalisé par ARNOLD[17]) dans les champs forts.

L'observation de la résonance se fait par variation continue et lente de $H_0$. Le signal induit dans la bobine réceptrice à la fréquence de résonance se superpose à la tension de fuite. On amplifie à 150 Kc/s et l'on

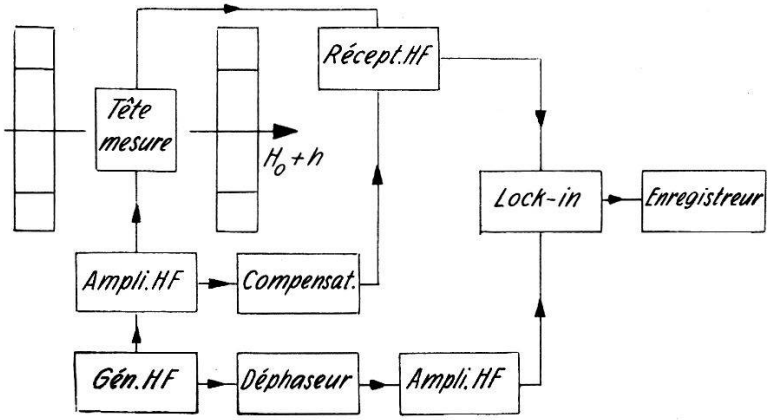



Fig. 5

Schéma de principe d'un spectromètre sans modulation BF.

enregistre le signal après détection de phase, la phase de la tension de référence permettant d'obtenir soit la composante de l'absorption, soit celle de la dispersion. L'amplitude de la tension de fuite (leakage) inévitable est d'abord réduite au minimum par déplacement mécanique de la position des bobines d'émission puis compensée électroniquement par réinjection à l'entrée du 2e étage du récepteur pour éviter de saturer les derniers étages d'amplification. Il est très important de s'assurer de la stabilité de la tension de fuite résiduelle parce qu'elle est mélangée au signal. Cette stabilité définit la position du zéro de l'enregistrement. L'importance de son effet diminue quand la résolution augmente: plus la résolution est bonne, plus on réduit l'amplitude du champ de radiofréquence $H_1$, donc celle de la tension de fuite.

## 2. *Production du champ magnétique directeur $H_0$*

Pour produire le champ $H_0$ nous avons réalisé des bobines en position d'HELMHOLTZ (fig. 6) qui ont les caractéristiques suivantes:

- Diamètre moyen des bobines: 440 mm.
- Surface de bobinage: 36 mm de largeur, 37 mm de hauteur.
- Diamètre du fil de cuivre: 1,5 mm.
- Nombre total des spires: 1120.
- Résistance du système: 15,4 $\Omega$.
- Valeur du champ magnétique: 22,70 Gauss par Ampère.
- Dissipation à 35 Gauss: 36 Watts.

Nous alimentons les bobines par une batterie de 32 V d'une capacité de 1200 A/h. Le réglage du courant se fait à l'aide d'un système de résistances montées en série avec les bobines.

Le choix de la surface de bobinage ainsi que celui du diamètre du fil utilisé ont été faits de façon à ce que pour le champ $H_0$ maximum désiré:

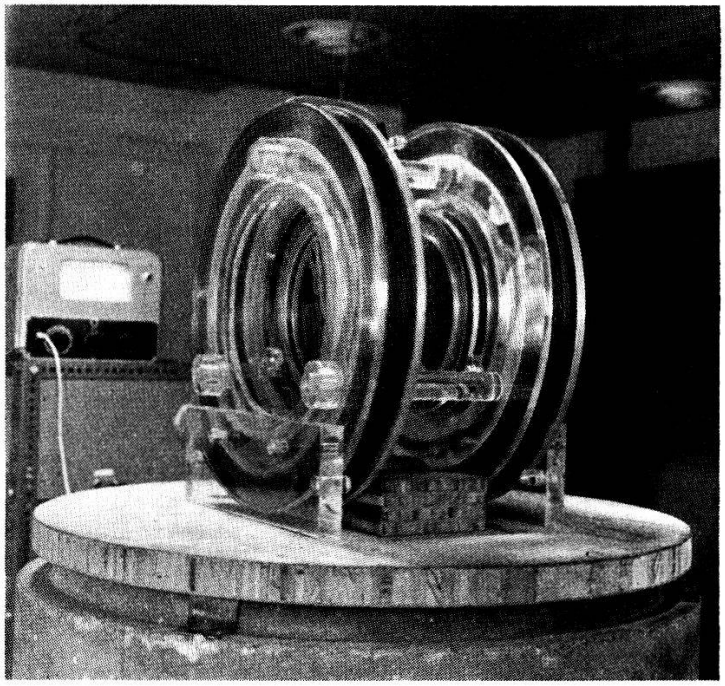


Fig. 6
Les bobines en position d'HELMHOLTZ.

a) la dissipation, inversement proportionnelle à la surface de bobinage, soit suffisamment faible pour éviter le problème du refroidissement;

b) la dérive occasionnée par le courant de décharge $I_{max.}$ de la batterie soit inférieur à la stabilité du champ désirée;

c) la condition $I_{max.} R < 32$ V (tension de la batterie) soit remplie.

En laissant les bobines sous tension de façon permanente, on obtient après 6 heures de fonctionnement une dérive de $10^{-5}$ Gauss par seconde

due à l'échauffement des bobines qui tendent à l'équilibre thermique. Dans cette valeur est incluse la dérive occasionnée par la décharge des batteries dont l'effet calculé est 5 fois plus faible.

*Homogénéité du champ $H_0$*

En introduisant nos valeurs dans les expressions calculées par BÉNÉ[18]) donnant la valeur du champ magnétique au centre de symétrie, on obtient pour un échantillon de forme cylindrique de 22 mm de diamètre et 14 mm de hauteur une inhomogénéité relative de:

$$\frac{\Delta H_0}{H_0} \cong 3.10^{-5}$$

donc à 35 Gauss $\rightarrow$ 1 mGauss sans faire tourner l'échantillon. Expérimentalement elle est 3 fois plus grande. Ceci est dû aux faits que pratiquement la surface de bobinage des bobines de champ n'est pas homogène, que le bobinage n'est pas parfaitement régulier et que la relation d'HELMHOLTZ – écart moyen des bobines égal au rayon moyen – n'est pas réalisée à la précision voulue.

Des essais nous permettent de conclure que la cause de cette inhomogénéité accrue n'est pas due à des impuretés de fer dans le cuivre.

*Balayage du champ $H_0$*

Le balayage lent $h$ du champ directeur $H_0$ pour passer à la résonance se fait par variation d'un courant à travers un système de bobines concentriques aux bobines de champ $H_0$. La variation du courant est produite à l'aide d'un potentiomètre constitué de 2 cylindres entrainés par un moteur, sur lesquels s'enroule et se déroule un fil résistant avec un frotteur mobile. Le potentiomètre est monté en diviseur de tension, il alimente les bobines de balayage au travers d'une résistance réglable pour faire varier la plage d'investigation de $h$ autour de $H_0$. Ce montage assure une variation très linéaire du champ d'appoint $h$ qui s'obtient avec précision par conversion du courant de balayage mesuré.

$$\left(\frac{dh}{dt}\right) = \pm 0{,}1\% \text{ pour balayer } 20\,\text{mGauss en } 2 \text{ minutes}.$$

3. *Echantillon tournant et ses effets de modulation*

a) Rétrécissement de la raie de résonance et modulation de la fréquence de LARMOR.

On sait[17])[19]) que pour obtenir un rétrécissement de la raie de résonance il faut soumettre chaque élément de volume de l'échantillon en un temps $2\pi/\Omega$ à toute une série de champs compris entre $H_0 + \delta H_0$ et $H_0 - \delta H_0$,

les $\delta H_0$ caractérisant l'inhomogénéité de $H_0$. L'échantillon se comporte alors sensiblement comme s'il était plongé dans un champ uniforme $H_0$. La condition du succès s'exprime par

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\delta\omega_0}{\Omega} \ll 1 \tag{14}$$

avec $\delta\,\omega_0 = \gamma \cdot \delta\,H_0$. Mais alors le champ $H_0$ est modulé en fréquence et il apparaît un spectre de raies latérales correspondant aux fréquences $\omega_0 \pm n\,\Omega$ ($n = 0, 1, 2 \ldots n$) d'amplitudes variables. La largeur de raie persistante est due à $\overline{\delta H_0}$ le long de l'axe de rotation.

Pour un champ magnétique à air produit par des bobines, le problème est beaucoup plus complexe, car en plus des inhomogénéités réparties dans le volume de l'échantillon (géométrie imparfaite des bobines) il se superpose des gradients de champ bien définis suivant chaque direction en raison de la géométrie elle-même des bobines. Il n'est alors plus possible de considérer la condition précédente pour déterminer la vitesse de rotation nécessaire à l'échantillon. Il est aussi trop compliqué de faire une analyse mathématique du problème comme l'a fait WILLIAMS[20]) pour déterminer l'amplitude des raies latérales dans le cas d'un gradient linéaire du champ dans le plan de rotation.

**Tableau III**

Amplitude des raies latérales en fonction de la vitesse de rotation de l'échantillon.

| Vit. de rotat. en tours/minute | Amplitudes | | |
|---|---|---|---|
| | $A_0$ | $A_1$ | $A_2$ |
| 1540 | 1,00 | 0,10 | — |
| 2250 | 1,00 | 0,06 | — |
| 2820 | 1,00 | 0,04 | — |

Expérimentalement nous observons un rétrécissement de la raie de 3,0 à 0,6 mGauss (à 35 Gauss) à partir d'une vitesse de rotation de 1000 tours/min avec apparition de raies latérales à $\omega_0 \pm n \cdot \Omega$. En prenant une valeur de $\delta H_0$ inférieure à 3 mGauss (qui correspond à tout le volume de l'échantillon et non à l'inhomogénéité maximale dans chaque plan de rotation) la condition (14) est partiellement remplie: $\frac{1}{2} \cdot \delta\,\omega_0/\Omega \cong \frac{1}{4}$. Nous donnons au tableau III l'amplitude des raies latérales en fonction de la vitesse de rotation.

En diminuant la hauteur de l'échantillon on obtient une raie légèrement plus fine mais on est limité par la forme que doit avoir la bobine pour que la surtension soit favorable.

b) Problèmes mécaniques de la rotation.

Pour faire tourner un échantillon d'un tel volume (5 $cm^3$ soit environ 1000 fois plus grand que dans les champs forts), il faut une turbine de masse non négligeable et ceci présente plusieurs difficultés.

La turbine est entrainée par air comprimé et construite en nylon. Les paliers sont en teflon. Elle peut tourner régulièrement à 2500 tours/min de façon stable durant plusieurs heures sans dommage.

Comme il faut un assez gros débit d'air comprimé, nous avons enfermé la turbine dans un bloc de plexiglas pour éviter les courants d'air à proximité des bobines de champ magnétique (risques de fluctuations

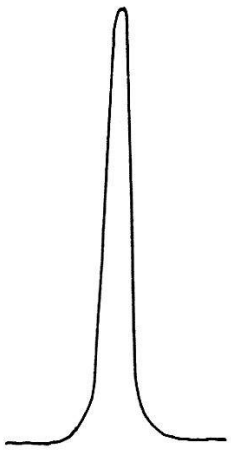


Fig. 7
Enregistrement de l'absorption à 150 Kc/s du proton dans une solution $N/2000$ de nitrate ferrique dans $H_2O$. 1/2 largeur = 0,6 mGauss.

thermiques). Le palier supérieur de la turbine assure l'étanchéité et deux conduits d'échappement permettent l'évacuation de l'air en dehors du laboratoire.

Nous avons résolu le problème des vibrations en isolant mécaniquement la turbine du reste de l'installation de la façon suivante: la tête de mesure est fixée aux bobines de champ qui sont montées sur un tuyau en béton reposant sur le sol par l'intermédiaire de feuilles de plomb. La turbine, elle, est fixée sur un autre tuyau de béton disposé à l'intérieur du premier et rempli de sable pour augmenter son inertie. Le porte-échantillon solidaire de la turbine (voir fig. 8) vient se loger dans la tête de réception. La turbine a son support réglable pour assurer le centrage de l'échantillon.

### 4. *Partie électronique* (schéma de principe, fig. 5)

Dans ce paragraphe nous ne décrirons que les éléments nouveaux par rapport au premier dispositif mentionné (chap. III A).

Rappelons que le spectromètre est piloté par un générateur HF commercial, type Férisol, dont la stabilité pendant la durée d'un passage

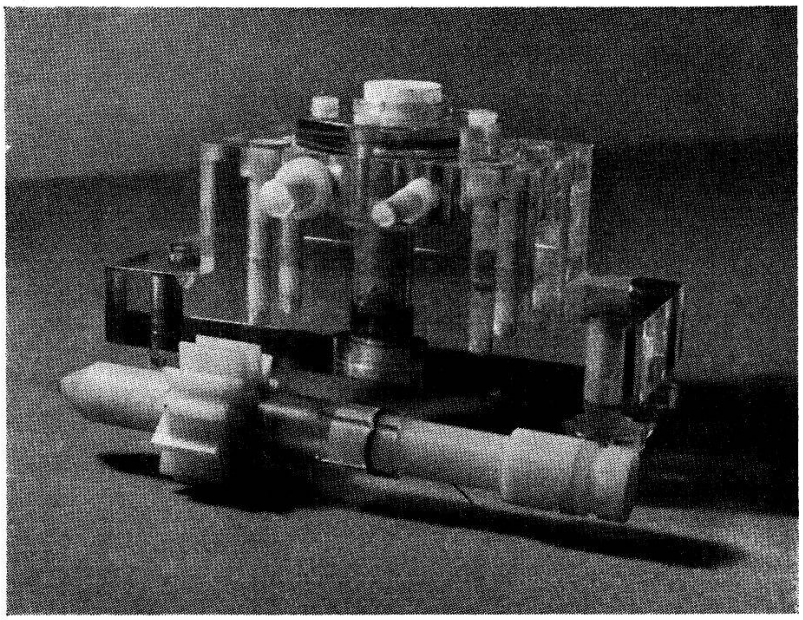


Fig. 8
Turbine avec son support pour la rotation de l'échantillon.

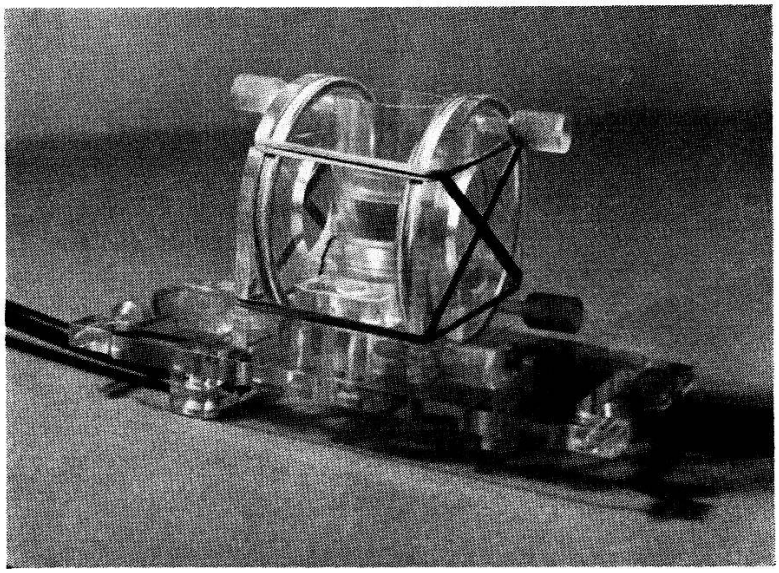


Fig. 9
Tête de mesure suivant le système de Bloch.

à la résonance est d'environ $3.10^{-6}$. Les bobines d'émission de la tête de mesure ont été conservées. Elles sont montées dans un circuit résonant comme résistance de plaque d'un étage d'amplification situé à la sortie du générateur. Cet étage d'amplification permet de découpler les tensions d'émission et de référence. Ayant réduit le volume de l'échantillon, nous avons une nouvelle bobine de réception dont la surtension est de 150 à 150 Kc/s. Elle est composée de 6 couches de fil divisé de 20 tours chacune et son coefficient de remplissage est de 0,62 malgré la rotation de l'échantillon. La tension de fuite étant réduite à $10^{-4}$ mécaniquement en réglant les positions des bobines émettrices à l'aide de 3 vis calantes (fig. 9), pour des raies fines, il n'est pas nécessaire d'éliminer la tension résiduelle car elle est de l'ordre de 10 fois celle du signal environ.

Cependant pour des raies plus larges, il est nécessaire de compenser la tension résiduelle. La tension d'émission est déphasée, amplifiée et réinjectée dans la résistance de grille du 2e étage suivant le schéma de la fig. 10.

La détection se faisant à la fréquence de résonance, un amplificateur à 150 Kc/s supplémentaire est nécessaire. Celui-ci est réalisé à l'aide de

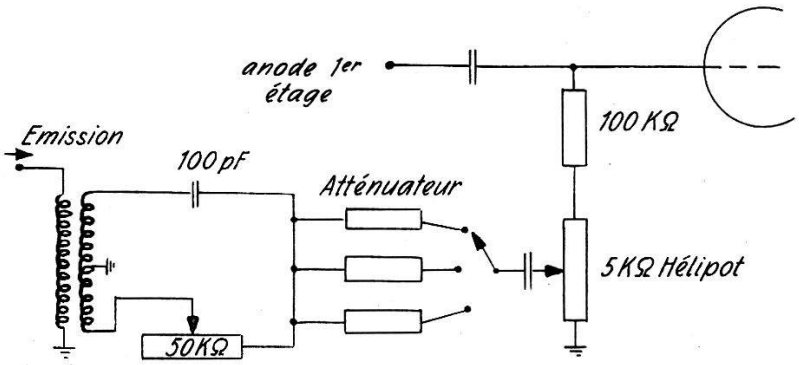



Fig. 10
Compensation électronique de la tension de fuite.

deux tubes 6 AK 5 montés en triodes avec un circuit résonant dans la première plaque et un filtre passe-haut à 5 éléments à l'entrée. Le facteur d'amplification total à disposition est de $10^5$.

Le détecteur de phase que nous avons utilisé est un de ceux proposés par MANUS[21]) dans sa thèse. C'est un détecteur de résonance réalisé par deux tubes 6 L 7 montés symétriquement dont les grilles N° 2 sont attaquées par la tension de référence à 150 Kc/s.

Le réglage de la phase de référence étant très sensible pour obtenir des signaux d'absorption ou de dispersion purs, nous avons réalisé un déphaseur basé sur le principe des moteurs selsyn (fig. 11). Le réglage peut se faire sur 200° avec 1° de précision. L'amplitude varie de $\pm$ 5% dans tout ce domaine. 2 systèmes $L_1$ et $L_2$ (de 2 bobines chacun) disposés à angle droit dont la tension est égale en amplitude mais déphasée de 90°

produisent un champ tournant. Au centre du système est disposée une bobine $L_3$ dont l'orientation détermine la phase de la tension induite. Les dimensions de $L_3$ doivent être petites par rapport à celles de $L_1$ et $L_2$ pour que l'amplitude ne varie pas trop suivant sa position.

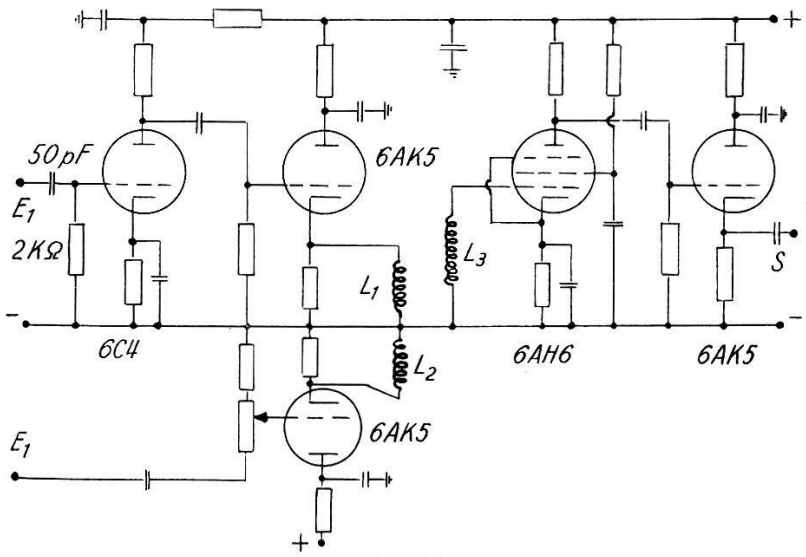



Fig. 11
Schéma du déphaseur électronique donnant la phase de référence du détecteur de phase.

Le déphasage de 90° de tension entre $L_1$ et $L_2$ est obtenu en différenciant la tension à l'entrée du tube 6 C 4. Celui-ci sert à compenser la perte de tension due à la différentiation. $L_1$ et $L_2$ sont commandées par cathodynes car elles ont une faible impédance.

## IV. Résultats expérimentaux

### A. *Observation des couplages indirects dans les champs faibles*

Tous les spectres que nous étudions dans cette partie $A$ sont dus à des couplages indirects entre deux groupes de noyaux équivalents et la condition (5): $|\nu_A - \nu_B| \gg J_{AB}$ est satisfaite pour toutes les valeurs de champ magnétique $H_0$ envisagées. Nous pouvons donc assimiler ces structures au cas 1 *a* du chap. II, 2. Contrairement à la définition de $J$ que nous avons énoncée, nous parlerons d'écarts entre composantes des multiplets en valeur de champ magnétique et non en cycles/sec, comme dans les articles auxquels nous nous référons.

GUTOWSKY et ses collaborateurs[5][9]) ont été les premiers à prouver que le couplage indirect entre spins est indépendant du champ magnétique extérieur $H_0$ on obtenant des valeurs de $J$ identiques à 6365 et 4180 Gauss pour toute une série de liaisons du type $P^{31}$–$F^{19}$, $P^{31}$–$H^1$ et $F^{19}$–$F^{19}$.

QUINN et BROWN[15]) ont de leur côté réétudié ces liaisons à des valeurs de champ comprises entre 550 et 165 Gauss, et ont mesuré des valeurs de $J$ similaires, à l'exception de celle de la liaison F–P de $F_2PO(OH)$. A 550 Gauss, pour la résonance du fluor, ils ont obtenu comme GUTOWSKY un doublet dû aux 2 orientations possibles du spin $\frac{1}{2}$ de $P^{31}$ avec un écart de 240 mGauss. Puis au fur et à mesure que diminuait le champ $H_0$, ils ont observé un rapprochement des raies du doublet et à 237 Gauss ils n'ont plus vu qu'une seule raie de résonance fortement élargie (largeur d'environ 250 mGauss), laissant ainsi supposer que l'interaction indirecte entre spins nucléaires n'est pas totalement indépendante du champ $H_0$ appliqué.

Ceci nous a incité à reprendre le problème à 35 et 15 Gauss et pour ce faire, nous avons utilisé le spectromètre à modulation BF décrit

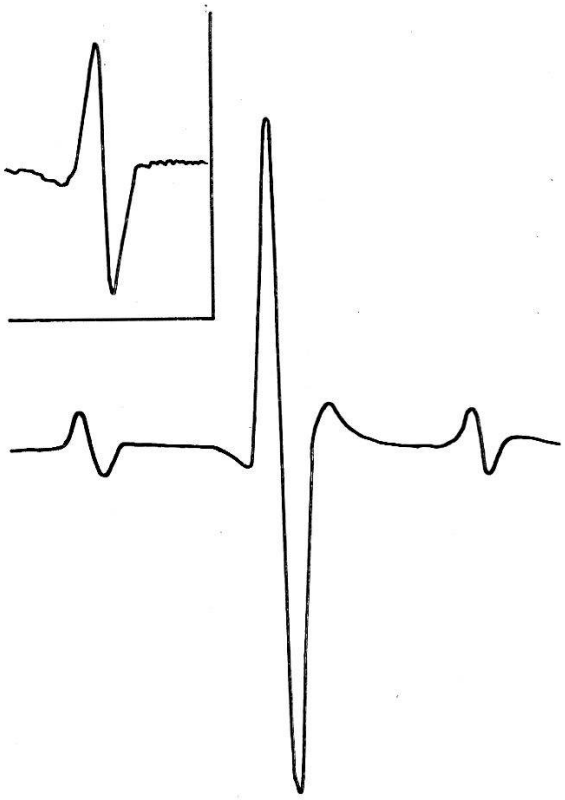


Fig. 12

Résonance de $H^1$ à 150 Kc/s avec couplage indirect H–P de $H_2PO(ONa)$ en solution dans $H_2O$.

au chap. III A. Nous réglons nos phases de façon à obtenir une forme de courbe que ROCARD[22]) a défini comme étant la «dispersion» du signal en phase avec l'onde porteuse. Avec une fréquence de modulation de 23 c/s nous avons une inhomogénéité «apparente» de 3 mGauss à 35 Gauss (fig. 12).

Le tableau IV donne nos valeurs obtenues en regard de celles de GUTOWSKY et BROWN.

**Tableau IV**

Valeurs comparées des écarts entre les composantes des multiplets dus au couplage indirect pour les différents champs $H_0$ appliqués.

| Substance | Rés. | Liaison | Ecarts en mGauss | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | GUTOWSKY 6365 Gauss | BROWN 165 Gauss | ROUX 35 Gauss | ROUX 15 Gauss |
| 1 $F_2PO(OH)$ | F | F–P | 244 | singlet | 245 ± 4 | — |
| 2 $FPO(OH)_2$ | F | F–P | 238 | 240 | 241 ± 4 | — |
| 3 $FPO(ONa)_2$ | F | F–P | 195* | — | 215 ± 2 | — |
| 4 $HPF_6$ | F | F–P | 178 | 177 | 178 ± 2 | 177 ± 2 |
| 5 $HPO(OH)_2$ | H | H–P | 166 | — | 165 ± 1 | 164 ± 2 |
| 6 $H_2PO(OH)$ | H | H–P | 137 | 133 | 137 ± 1 | — |

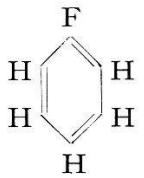
* SHOOLERY[25]) a obtenu à 7500 Gauss un écart de 215 mGauss en accord avec nos mesures.

Nous pouvons conclure qu'à 15 Gauss encore la valeur de $J$ pour les substances envisagées est indépendante de $H_0$. Récemment ROCARD[23]) a mesuré à 2 Gauss un écart de 122 ± 2 mGauss pour le doublet de la résonance de H de $H_2PO(ONa)$.

Pour la résonance F de $F_2PO(OH)$, nous avons trouvé comme GUTOWSKY un doublet avec un écart analogue, ce qui prouve que la raie unique observée par QUINN et BROWN ne peut pas s'expliquer en ne tenant compte que de la variation du champ $H_0$[24]).

### B. *Résonance de H du fluorobenzène à 35 Gauss*

Si l'on considère la molécule de fluorobenzène




la théorie permet de prévoir des structures très complexes pour les résonances de $H^1$ et $F^{19}$ car les 5 spins des protons peuvent avoir un déplacement chimique interne et un couplage indirect avec $F^{19}$ différents suivant qu'ils sont en position para, meta ou ortho comme le montrent d'autres exemples du même genre.

En fait, GUTOWSKY, MEYER et MCCALL[26]), HOLM[13])[27]) et BAKER[28]) ont observé aux champs forts pour la résonance de $H^1$ un doublet dont les composantes sont d'égale intensité, séparées par un écart de 6,5 c/s. Le

spectre de $F^{19}$ est formé par un sextet avec le même écart de 6,5 c/s entre chaque composante; les intensités relatives sont environ dans le rapport 1–5–10–10–5–1. Suivant le cas 1*a* du chap. II, 2, ces observations conduisent à dire que le spin du fluor est également couplé aux 5 spins $H^1$ chimiquement équivalents.

BAKER en a tiré la conclusion que cette interaction indirecte entre fluor et hydrogènes est due aux électrons de liaison $\pi$ du cycle benzènique puisque le fluor a apparemment le même couplage avec les 5 $H^1$ (les 6 électrons $\pi$ des liaisons doubles entre atomes de carbone ne sont pas localisés, mais forment un nuage électronique symétriquement au plan du cycle).

WILLIAMS[14]) pense qu'il ne faut pas uniquement envisager les électrons de liaison $\pi$ comme éléments de couplage pour expliquer le spectre du fluorobenzène. Il s'appuie sur les arguments suivants:

a) d'une part, les couplages $J$ entre les protons et le fluor liés au cycle du benzène varient suivant la position qu'occupent les H par rapport à F (voir le cas du difluorotrichlorobenzène traité au chap. II);

b) d'autre part, s'il y a d'autres spins en jeu, bien que le couplage entre spins équivalents soit inobservable (comme l'ont montré GUTOWSKY, MCNEILL et SLICHTER), de tels couplages entre spins presque équivalents peuvent avoir un effet sur les spectres observés.

Dans le cas du fluorobenzène, si le fluor paraît également couplé aux 5 spins des $H^1$, c'est comme l'explique WILLIAMS, parce que le couplage indirect entre 2 protons est plus grand que leur «non-équivalence». Cette non-équivalence est donnée par l'expression suivante:

$$\delta_{H_1H_2} \pm \frac{1}{2}\left(J^{H_1F} - J^{H_2F}\right)$$

A titre explicatif, si l'on se reporte à l'exemple mathématiquement plus simple du difluoro-trichlorobenzène, on voit que l'écart $\Delta\nu$ entre les raies 1 et 3 du spectre du fluor est donné par l'expression:

$$\Delta\nu = J_{FF} - \frac{1}{2}\left\{J_{FF}^2 + \left[\delta_{FF} + \frac{1}{2}\left(J_0^{HF} - J_m^{HF}\right)\right]^2\right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}\left\{J_{FF}^2 + \left[\delta_{FF} - \frac{1}{2}\left(J_0^{HF} - J_m^{HF}\right)\right]^2\right\}^{\frac{1}{2}}$$

et si la condition énoncée par WILLIAMS est respectée, les deux raies tendent à se confondre.

Les spectres observés permettent de dire qu'aux champs forts déjà, les déplacements chimiques entre les différents noyaux d'hydrogène sont petits par rapport à leurs valeurs de couplages indirects communs et l'écart mesuré correspond à l'expression:

$$\bar{J} = \frac{1}{5}\left(J_p^{HF} + 2J_m^{HF} + 2J_0^{HF}\right)$$

A 35 Gauss le déplacement chimique entre protons doit être alors complètement négligeable et la non-équivalence devient encore plus faible.

Nous avons obtenu (fig. 13) à 35 Gauss, comme aux champs forts, un doublet pour la résonance de $H^1$.

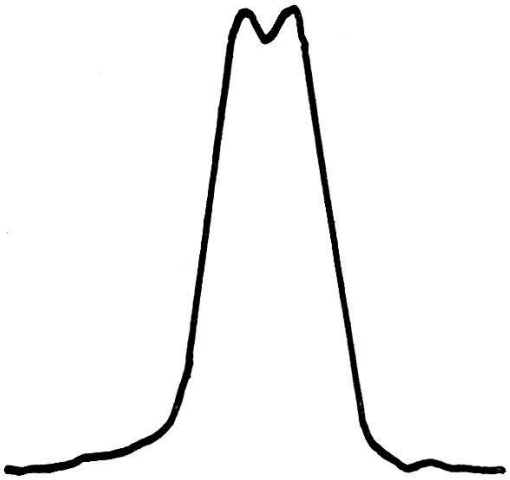


Fig. 13
Résonance de $H^1$ du fluorobenzène à 35 Gauss.

Bien que les 2 raies ne soient pas parfaitement résolues, on peut faire une correction pour obtenir l'écart de fréquence $\bar{J}$. Ceci nous donne la valeur:

$$\boxed{\bar{J} = 6{,}2 \pm 0{,}5\ c/s}$$

qui concorde bien avec les mesures précédentes.

Cette expérience ne nous permet pas de trancher entre l'explication de Baker et celle de Williams, mais nous montrons que l'idée de Williams, basée sur des données mathématiques quantitatives, paraît particulièrement valable à 35 Gauss.

Cette observation aux champs faibles apporte une donnée supplémentaire au problème et montre que dans certains cas on obtient tout autant d'information avec un dispositif plus simple.

### C. *Détermination du degré de dissociation des acides $H^1PO(OH)$ et $HPO(OH)_2$ par mesure des couplages indirects entre $H^3$ et $P^{31}$*

#### 1. *Introduction*

Les résonances de $H^1$ dans $H_2PO(OH)$, $H_2PO(ONa)$, $HPO(OH)_2$ et $HPO(ONa)_2$ donnent chacune un doublet dû aux couplages indirects des H qui ont une liaison avec P, le spin $\frac{1}{2}$ de $P^{31}$ ayant deux orientations possibles par rapport au champ directeur $H_0$.

Si l'on considère les 4 molécules du tableau V, on voit que l'écart $J$ des doublets varie suivant que l'on a affaire à des groupements du type P–O–H ou P–O–Na.

**Tableau V**

| | |
|---|---|
| $H_2PO(OH)$ $J = 137$ mGauss<br>acide hypophosphoreux | $H_2PO(ONa)$ $J = 121$ mGauss<br>hypophosphite de sodium |
| $HPO(OH)_2$ $J = 166$ mGauss<br>acide phosphoreux | $HPO(ONa)_2$ $J = 133$ mGauss<br>phosphite de sodium |

On constate que la constante $J$ de l'acide phosphoreux $HPO(OH)_2$ (1 liaison H–P, 2 liaisons P–O–H) est de 33 mGauss supérieure à celle de son sel de Na en solution correspondant. Celle de l'acide hypophosphoreux $H_2PO(OH)$ est de 16 mGauss supérieure à $H_2PO(ONa)$, soit un écart environ 2 fois plus faible. Cette différence met en évidence l'influence de la modification de la liaison O–H $\rightarrow$ O–Na sur le couplage indirect H–P: dans le premier cas chaque échange de liaison a un effet presque identique à l'échange de la seule liaison $H_2PO(O\ldots)$. Les valeurs données correspondent à des acides en solutions très concentrées ($>1$ Mol./litre), donc peu dissociés. Les liaisons O–H étant principalement covalentes et faiblement ioniques, alors que la liaison O–Na, elle, présente un aspect entièrement ionique, le caractère de la liaison apparaît comme déterminant pour la variation de la valeur de $J$ de H–P et $H_2$–P. En conséquence, on doit s'attendre à ce que la mesure de $J$ nous donne une information sur le degré de dissociation apparent de ces deux acides.

## 2. *Résultats expérimentaux*

Toutes les mesures sont faites sur la résonance du proton à 35 Gauss. La condition (5) est remplie et l'écart mesuré entre les doublets est encore indépendant du champ $H_0$.

L'intérêt d'opérer aux champs faibles réside dans le fait que les $J$ mesurés sont obtenus avec une grande précision. En effet, pour un pouvoir de résolution donné du dispositif, la mesure du rapport

$$\frac{2\pi J}{\gamma H_0}$$

est d'autant plus facile à réaliser et d'autant plus précise que $\gamma H_0$ est plus faible.

Trois genres de mesures vont nous permettre de comprendre le mécanisme de la variation de $J$.

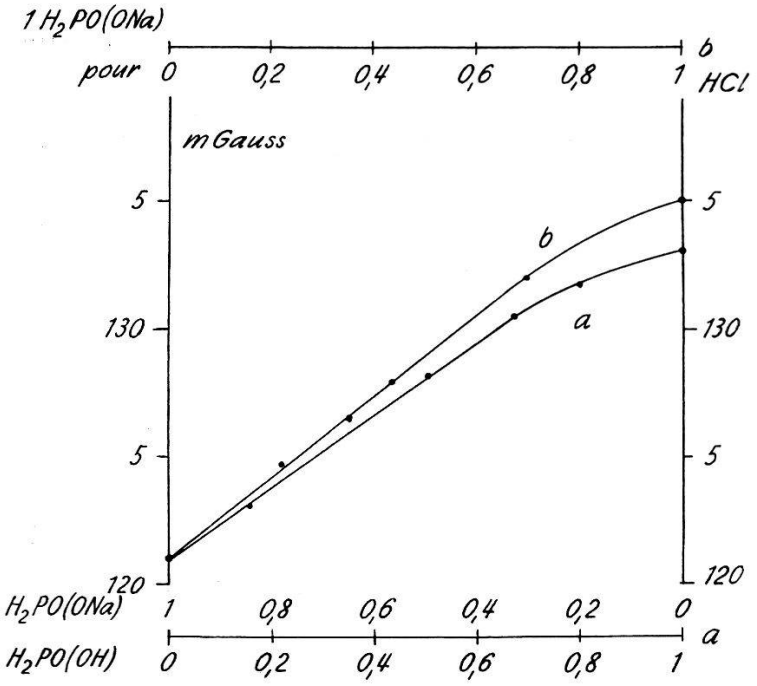



Fig. 14

Variation de la valeur $J$ des couplages indirects des liaisons H–P pour des mélanges a) $H_2PO(ONa)$ et $H_2PO(OH)$, b) $H_2PO(ONa)$ et HCl.

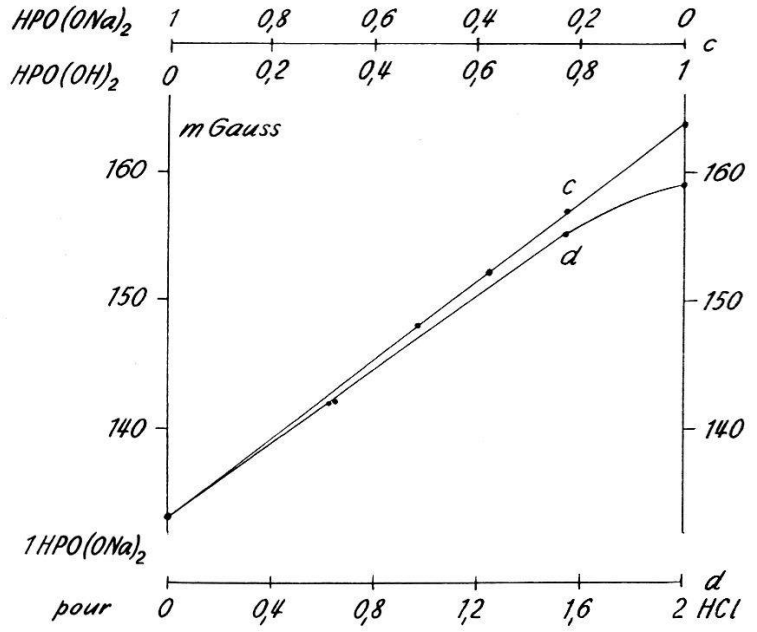



Fig. 15

Variation de la valeur $J$ du couplage indirect de la liaison H–P pour des mélanges c) $HPO(ONa)_2$ et $HPO(OH)_2$, d) $HPO(ONa)_2$ et HCl.

1. En mélangeant en diverses proportions (fig. 14 et 15):

a) $H_2PO(ONa)$ et $H_2PO(OH)$
b) $H_2PO(ONa)$ et HCl
c) $HPO(ONa)_2$ et $HPO(OH)_2$
d) $HPO(ONa)_2$ et HCl

au lieu d'observer 2 doublets d'amplitudes variables, on obtient pour chaque mélange un seul doublet dont la valeur $J$ se situe entre celles du sel et l'acide correspondant. Le doublet unique ne saurait être attribué à une structure non résolue parce que les raies de résonance observées ont toujours la même largeur ($\Delta H = 3$ mGauss correspondant à la résolution de l'appareil). Donc, dans le cas c) lors du mélange 1 $HPO(ONa)_2$ + 1 $HPO(OH)_2$, s'il existait 2 doublets, il y aurait un écart de 16,5 mGauss (166–133/2 mGauss) entre chaque couple de raies et elles seraient bien séparées.

Dans les cas b) et d) il se produit une réaction chimique du type:

$$1\,H_2PO(ONa) + \beta(HCl) \rightarrow \beta\,H_2PO(OH) + (1-\beta)\,H_2PO(ONa) + \beta\,Na^+ + \beta\,Cl^- \quad \text{avec} \quad 0 \leqslant \beta \leqslant 1$$

qui montre la formation d'acide hypophosphoreux, ce qui nous ramène presque aux cas a) et c). Mais comme la concentration des sels et des acides en présence n'est pas la même, les courbes b) et d) ne coïncident pas avec a) et c). Les mélanges de plus forte concentration ont leurs points alignés sur les courbes de plus forte pente.

2. En étudiant la valeur de $J$ de l'acide seul, en fonction de sa concentration, on voit aussi (fig. 16) que $J$ croit avec la concentration. Dans la fig. 16, on considère les valeurs de $J_{sel} = J_{ionique}$ comme celles des acides infiniment dilués (liaisons totalement ioniques) soit 121,1 mGauss pour $H_2PO(OH)$ et 133,0 mGauss pour $HPO(OH)_2$ et l'on porte ($J_{Mol.} - J_{ion.}$) en fonction de la molarité.

3. En ajoutant HCl à $H_2PO(OH)$ en concentration 6,1 Mol. (adjonction de 1 HCl par $H_2PO(OH)$), la valeur de $J$ passe de 133,0 à 137,6 mGauss. En opérant de même avec $HPO(OH)_2$ en concentration 10,0 Mol., on a un accroissement de 163,9 à 165,3 mGauss.

### 3. *Discussion et conclusions*

Les mesures 1. et 2. du paragraphe 2 montrent l'influence de la concentration sur la valeur de $J$. Bien que la loi d'Ostwald relative à un équilibre du genre

$$H_2PO(OH) \rightleftharpoons H^+ + H_2POO^- \tag{15}$$

ne soit plus valable pour des concentrations fortes, en règle générale, la dissociation diminue quand la concentration croît. L'accroissement de $J$

observé quand la dissociation diminue est en accord avec le contenu de 1 qui montre que la liaison covalente augmente la valeur de $J$.

La variation de $J$ par addition de HCl dans les 2 acides a la même cause: l'adjonction de $H^+$ diminue la dissociation de $H_2PO(OH)$ dans l'équilibre (15) suivant le principe de LE CHÂTELIER. Il est intéressant de remarquer que les valeurs données par GUTOWSKY[9]) pour ces 2 acides

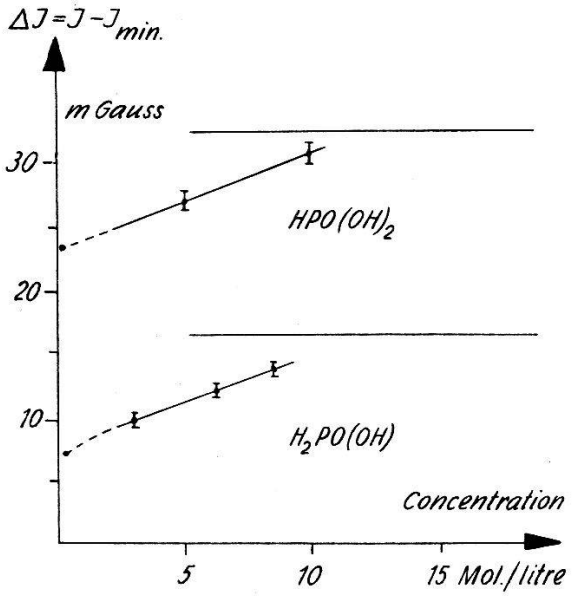



Fig. 16

Variation de la valeur $J$ du couplage indirect des liaisons H–P des acides $H_2PO(OH)$ et $HPO(OH)_2$ en fonction de leurs concentrations.

(voir tableau IV) correspondent à des acides très concentrés (> 10 Mol. dans les deux cas suivant la fig. 16).

La présence d'un doublet unique dans tous les cas et la variation presque linéaire entre $J_{\text{min.}}$ (liaison O– ionique) et $J_{\text{max.}}$ liaison O– covalente) lors d'un mélange sel-acide s'expliquent par un échange rapide des H entre les liaisons covalentes et ioniques par l'intermédiaire ou non des protons des molécules d'eau et des ions $H_3O^+$. Un effet du même genre est mentionné par GUTOWSKY et SAIKA dans leur étude[29]) du déplacement chimique interne de H dans des solutions aqueuses d'acides, où ils n'observent qu'un seul signal de résonance.

Dans notre cas, si la durée moyenne de vie d'une liaison covalente O–H entre 2 atomes donnés est très petite devant le temps de relaxation $T_2$ de l'interaction indirecte spin-spin H–P ($T_2 \sim 1$ seconde), le couplage indirect prendra alors une valeur moyenne:

$$\overline{J} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} J_{\text{cov.}}\, dt + \int_{t_1}^{t_2} J_{\text{ion.}}\, dt}{t_2 - t_1} \qquad (16)$$

$$\text{avec } t_2 - t_1 = T_2$$

qui correspondrait à une valeur moyenne des $J$ s'il n'y avait pas d'échange. Cette observation d'un seul doublet n'est donc pas due à des conditions expérimentales (telle que la vitesse de passage) mais à un processus physique qui, à travers l'interaction spin-spin, ne permet pas, à un instant déterminé, de préciser si un atome d'hydrogène d'un groupement O–H appartient ou non à une liaison covalente.

Pour un acide, $J$ variera entre $J_{\text{ion.}}$ et $J_{\text{cov.}}$ linéairement avec le degré de dissociation apparent.

De même, lors d'un mélange sel-acide, on aura en première approximation:

$$J = n_1 \cdot J_{\text{acide}} + n_2 \cdot J_{\text{sel}} \tag{17}$$

où $n_1$ et $n_2$ sont les proportions des molécules d'acide et de sel en présence.

Nos données: 1. Forme des deux courbes de la fig. 16,
2. Valeurs de $J$ que nous avons obtenues en ajoutant HCl dans les deux acides,
3. Les valeurs données par GUTOWSKY,

permettent d'évaluer $J_{\text{max.}}$ donc le degré de dissociation apparent de $H_2PO(OH)$ et $HPO(OH)_2$ avec une assez bonne précision. Deux valeurs mentionnées dans la littérature[30]) se placent bien sur les courbes de la fig. 16: $H_2PO(OH)$ 0,5 Mol. $\alpha = 55\%$, $HPO(OH)_2$ 0,1 Mol. $\alpha_1 = 53\%$, $\alpha_2 < 1\%$.

**Tableau VI**

Degré de dissociation apparent des acides $H_2PO(OH)$ et $HPO(OH)_2$ en fonction de leur concentration.

| Acide | Concentration Mol. | Dissociation en % | |
|---|---|---|---|
| | | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ |
| $H_2PO(OH)$ | 3,0 | 42 | — |
| | 6,1 | 28 | — |
| | 8,5 | 16 | — |
| $HPO(OH)_2$ | 5,0 | 39 | 1 |
| | 10,0 | 12 | — |

Comme FRANK le montre[31]), on peut expliquer pourquoi la liaison covalente O–H produit une valeur de $J$ de H–P plus élevée que la liaison ionique O–Na en utilisant un modèle similaire à celui que GUTOWSKY et MCCALL[32]) ont proposé pour expliquer les variations du déplacement chimique interne des protons liés à P de $H_2PO(OH)$ et $HPO(OH)_2$.

Normalement la différence $\Delta$ de l'électronégativité est dans le sens $H^{(-)}$–$P^{(+)}$. Cette liaison étant aussi en partie covalente et en partie ionique, on sait qu'une diminution de $\Delta$ rend la liaison moins ionique.

On sait aussi que seule la liaison covalente participe au couplage indirect et qu'un caractère plus covalent rend celui-ci plus grand (liaison totalement ionique $\rightarrow J = 0$). Si l'on admet une probabilité non nulle pour une structure $P^- = OH^+$, le $\Delta$ de $H(^-)$–$P(^+)$ diminuera et la valeur de $J$ de H–P va donc croître.

Dans le cas du sel, la structure correspondante à $P^- = OH^+$ sera $P^- = 0$. Elle est beaucoup moins probable parce que le $\Delta$ de P et 0 est dans le sens $P^+$–$O^-$, O étant plus électronégatif que P. C'est pourquoi $J_{O\text{-}Na}$ est plus petit que $J_{O\text{-}H}$. Remarquons enfin qu'il est connu que le caractère semi-ionique de la liaison H–P, lui, ne change pas en fonction de la concentration d'un acide.

*Cause de la non-linéarité des courbes des figures 14 et 15*

Il ne faut pas oublier que lorsqu'on mélange sels et acides, les interactions entre les différentes molécules et ions dans la solution changent en fonction des différentes proportions en présence. La dissociation apparente résultante ne sera donc pas absolument identique à $(\alpha\, n_1 + n_2)$, surtout si la proportion d'acide est grande puisque les lois d'ARRHENIUS et d'OSTWALD ne sont plus valables pour de telles concentrations.

Dans le cas des fig. 14 et 15 il y a une autre raison pour laquelle les courbes n'ont pas l'aspect d'une droite que donnerait la formule (17): les concentrations des anions des différents mélanges a)–d) varient suivant les proportions de ces mélanges.

La diminution de la pente correspond à un mélange dont la concentration de l'anion (lié ou non dans l'acide et dissocié pour le sel) est plus faible.

## V. Conclusion

L'étude des couplages indirects dans les champs faibles nous a permis:

a) de prouver que ce couplage indirect entre spins nucléaires est bien une interaction indépendante du champ appliqué $H_0$; en tout cas, lorsque celui-ci produit une précession de LARMOR dont la fréquence n'est que de 100 fois plus grande que celle à laquelle correspond l'énergie de cette interaction indirecte;

b) de montrer que dans le cas de certaines molécules complexes où se produisent des couplages indirects entre plusieurs spins de noyaux de nature différente, en éliminant l'effet du déplacement chimique, on peut clarifier les spectres et obtenir des données qui permettront par la suite d'interpréter les structures compliquées enregistrées dans les champs forts;

c) enfin de voir que c'est un domaine de champ particulièrement intéressant pour mesurer avec précision la constante $J$ correspondant à l'énergie d'interaction indirecte entre spins de noyaux différents. Ainsi,

nous avons pu déterminer le degré de dissociation apparent des deux acides $H_2PO(OH)$ et $HPO(OH)_2$ en solutions aqueuses concentrées en mettant en évidence son influence sur la valeur de $J$ des liaisons H–P.

Ce travail a été entièrement effectué à l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Genève.

Je tiens ici à remercier le Professeur R. C. EXTERMANN de l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ces recherches et le Professeur G. J. BÉNÉ qui m'a guidé dans ce travail et en a suivi toutes les phases.

Ma vive gratitude va à mes collaborateurs et amis R. BEELER, P. J. FRANK, C. MANUS et J. M. ROCARD.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à l'équipe de l'atelier de l'Institut de Physique (BRON, ROSSET, TROVATELLI et VUILLE) qui a participé à la réalisation de mes appareils.

## Références

1) KNIGHT, Phys. Rev. *76*, 1259 (1949).
2) RAMSEY, Phys. Rev. *77*, 567 (1950); *78*, 699 (1950); *86*, 243 (1952).
3) PROCTOR et YU, Phys. Rev. *77*, 717 (1950).
4) DICKINSON, Phys. Rev. *77*, 736 (1950).
5) GUTOWSKY, MCCALL et SLICHTER, Phys. Rev. *82*, 748 (1951); *84*, 589 (1951).
6) HAHN et MAXWELL, Phys. Rev. *84*, 1246 (1951); *88*, 1070 (1952).
7) RAMSEY et PURCELL, Phys, Rev. *85*, 143 (1952).
8) RAMSEY, Phys. Rev. *91*, 303 (1953).
9) GUTOWSKY, MCCALL et SLICHTER, J. Chem. Phys. *21*, 279 (1953).
10) BANERJEE, DAS et SAHA, Proc. Roy. Soc. *A 226*, 490 (1954).
11) ANDERSON, Phys. Rev. *102*, 151 (1956).
12) WILLIAMS et GUTOWSKY, J. Chem. Phys. *25*, 1288 (1956).
13) GUTOWSKY, HOLM, SAIKA et WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. *79*, 4596 (1957).
14) WILLIAMS, Thèse manuscrite.
15) QUINN et BROWN, J. Chem. Phys. *21*, 1605 (1953).
16) BEELER, Arch. des Sci. Genève *10*, 185 (1957).
17) ARNOLD, Phys. Rev. *102*, 136 (1956).
18) BÉNÉ, Helv. Phys. Acta *24*, 367 (1951).
19) GRIVET, Arch. des Sci., Genève, Colloque Ampère, 240 (1956).
20) WILLIAMS et GUTOWSKY, Phys. Rev. *104*, 278 (1956).
21) MANUS, Arch. des Sci. Genève *9*, 345 (1956).
22) ROCARD, Arch. des Sci. Genève *9*, 237 (1956).
23) ROCARD, Arch. des Sci. Genève *10*, fasc. spéc. 209 (1957).
24) ROUX et BÉNÉ, J. Chem. Phys. *26*, 968 (1957).
25) BLOOM et SHOOLERY, Phys. Rev. *97*, 1261 (1955).
26) GUTOWSKY, MEYER et MCCALL, J. Chem. Phys. *23*, 982 (1955).
27) HOLM, Thèse manuscrite.
28) BAKER, J. Chem. Phys. *23*, 984 (1955).
29) GUTOWSKY et SAIKA, J. Chem. Phys. *21*, 1688 (1953).
30) KOLTHOFF, Rec. trav. chim. *46*, 350 (1927).
31) FRANK, publication à paraître.
32) GUTOWSKY et MCCALL, J. Chem. Phys. *22*, 162 (1954).