

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Expériences concernant les doubles résonances faites au laboratoire de spectroscopie hertzienne de l'Université de Genève
Autor: Rocard, J.-M. / Roux, D. / Erbeia, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738904>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

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

Expériences concernant les doubles résonances faites au Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de l'Université de Genève

par J.-M. ROCARD, D. ROUX, A. ERBEIA et G. BÉNÉ

A. STRUCTURE HYPERFINE DU RADICAL $(\text{SO}_3)_2 \text{NO}^{--}$ ÉTUDIÉE PAR L'EFFET OVERHAUSER-ABRAGAM EN CHAMP FAIBLE.

Comme il a été montré par A. W. Overhauser [1], puis par d'autres auteurs, si un système comprenant à la fois des spins électroniques et des spins nucléaires est excité avec une énergie haute fréquence assez considérable pour saturer la résonance électronique, il est possible d'observer une exaltation considérable du signal de résonance magnétique nucléaire.

Plus récemment, A. Abragam et al. [2] ont mis en évidence un effet analogue en utilisant dans un champ très faible une solution aqueuse du radical paramagnétique disulfonate de peroxyamine. Comme cet ion possède une structure hyperfine due au couplage d'un spin électronique $1/2$ et d'un spin nucléaire $I = 1$, il existe $2(2I + 1)$ niveaux d'énergie de l'ion paramagnétique donnés par les formules de Breit-Rabi. Dans le champ terrestre, la saturation de la transition :



a permis à ces auteurs d'observer la résonance des protons avec un signal/bruit de 100 environ.

Une telle exaltation de la résonance nucléaire est évidemment réalisable sur chacune des composantes hyperfines du spectre électronique. Dans les expériences décrites ici, les mesures ont été faites dans un champ $H_0 = 2$ gauss, pour lequel la plupart des composantes hyperfines « haute fréquence » ($\Delta F = \pm 1$) sont bien résolues.

En utilisant le même radical¹, on a en champ faible deux niveaux F ($3/2$ et $1/2$) avec $\Delta\nu = 55,8$ Mc/s (valeur expérimentale provisoire donnée

¹ Obligeamment fourni par M. Abragam que nous tenons à remercier ici.

par notre générateur Férisol). Dans tout le domaine où F est un bon nombre quantique, il y a quatre niveaux correspondant à $F = 3/2$ et deux niveaux pour lesquels $F = 1/2$, ce qui donne six transitions pour lesquelles $\Delta F = \pm 1$ dont les fréquences se déduisent de $\Delta\nu$ en approximant au premier ordre la formule de Breit-Rabi, avec $x \cong \frac{g_j \mu H}{\Delta W}$ (g_i négligeable devant g_j).

TABLEAU 1.

Transition	M_F	M_F		Valeur théorique en Mc/s	Valeur mesurée en Mc/s			
π_1	$3/2$	$3/2$	\leftrightarrow	$3/2$	$3/2$	$\Delta\nu \left(1 + \frac{2}{3}x\right)$	59,6	58,8
σ_1	$3/2$	$1/2$	\leftrightarrow	$1/2$	$1/2$	$\Delta\nu \left(1 + \frac{1}{3}x\right)$	57,8	57,2
π_2 {	$3/2$	$1/2$	\leftrightarrow	$1/2$	$-1/2$	$\Delta\nu$	55,8	55,8
	$3/2$	$-1/2$	\leftrightarrow	$1/2$	$1/2$			
σ_2	$3/2$	$-1/2$	\leftrightarrow	$1/2$	$-1/2$	$\Delta\nu \cdot \left(1 - \frac{1}{3}x\right)$	54,1	—
π_3	$3/2$	$-3/2$	\leftrightarrow	$1/2$	$-1/2$	$\Delta\nu \cdot \left(1 - \frac{2}{3}x\right)$	52,2	—

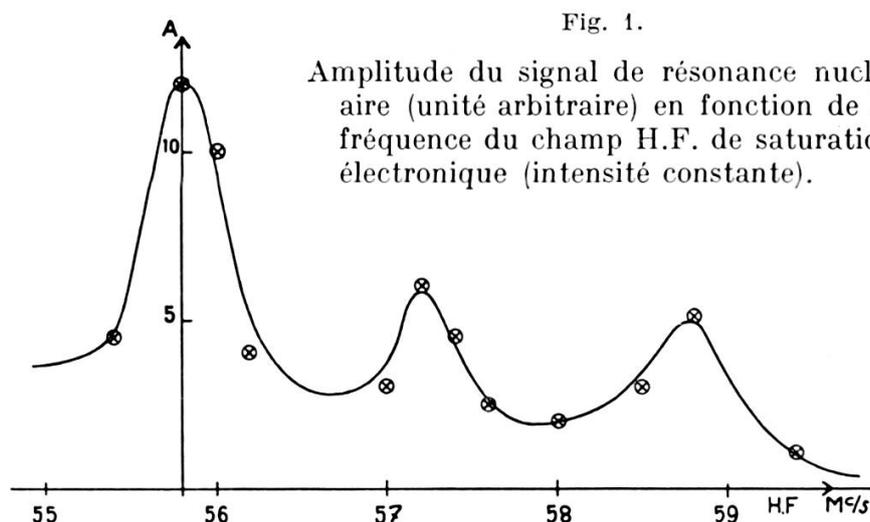
Toutes les fois que l'échantillon est fortement irradié par l'une des fréquences du tableau 1, on observe simultanément une exaltation considérable du signal de résonance nucléaire des protons du solvant, observé à 2 Gauss, c'est-à-dire à la fréquence de 8,4 kc/s.

On a effectivement observé π_1 , σ_1 et π_2 ; il est clair qu'une bande plus large pour l'irradiation très intense aurait permis d'observer également σ_2 et π_3 . Pratiquement, le coefficient d'amplification obtenu avec l'irradiation π_2 est deux fois plus grand que celui obtenu avec les composantes π_1 et σ_1 , ce qui est lié probablement au fait que π_2 est en réalité la résultante de deux transitions superposées dans un champ H_0 aussi faible.

Le fait que notre dispositif était assez sensible pour observer la résonance des protons avec un rapport signal/bruit environ égal à 3 en l'absence de l'effet Overhauser-Abraham, nous a permis une assez bonne estimation du

coefficient d'amplification de polarisation dû à cet effet. On obtient, pour π_2 environ $\times 80$; pour π_1 et σ_1 environ $\times 40$.

Dans la figure ci-jointe, on a représenté l'amplitude du signal protonique en fonction de la fréquence d'excitation électronique, l'intensité de saturation étant maintenue constante.



B. DOUBLES IRRADIATIONS NUCLÉAIRES.

A l'aide d'un dispositif de R.M.N. fonctionnant à 150 Kc/s, dont le signal est obtenu par détection de phase à la fréquence de Larmor, nous avons réalisé les deux expériences de double irradiation suivantes:

I. Modulation basse fréquence du champ H_0 .

Au lieu d'un signal d'absorption ou de dispersion unique pour la résonance du proton, on peut faire apparaître des signaux latéraux par modulation B.F. de fréquence $\Omega = 2\pi\nu$ du champ H_0 . Willams et Gutowsky [3] ont montré que l'écart en fréquence entre raies adjacentes vaut précisément ν comme dans le cas de dispositifs nécessitant la modulation B.F. pour la détection. Quant aux amplitudes, elles sont fonction du taux de modulation $K = \gamma H/\Omega$ et répondent à la formule (H amplitude de la modulation)

$$A_i = A \cdot J_i^2(K) \quad i = 0, 1, \dots, n \quad (1)$$

dans laquelle A est l'amplitude du signal unique sans modulation, A_i l'amplitude du signal d'ordre i , et J_i la fonction de Bessel correspondante.

Nous avons vérifié avec précision cette théorie pour $i = 0, 1, 2$ et un taux de modulation variant de 0 à 4. Les points expérimentaux se placent régulièrement sur les courbes théoriques (fig. 2).

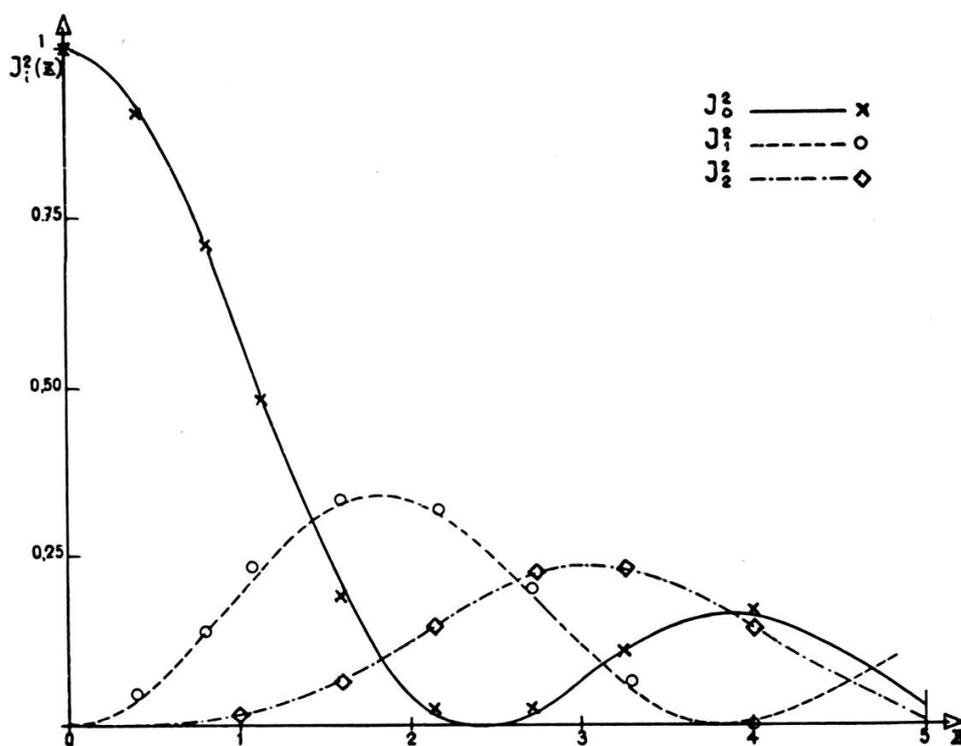


Fig. 2.

II. Double résonance des noyaux ^{19}F , ^{31}P dans HPF_6 .

On sait [4] qu'il y a couplage indirect entre ^{31}P et les six noyaux ^{19}F équivalents de HPF_6 (constante de couplage: $J = 714$ c/s). Les spins de ^{19}F et ^{31}P étant égaux à $1/2$, il en résulte un doublet dont les deux termes ont les intensités relatives 1 — 1 pour le fluor, un heptuplet dont les composantes sont dans le rapport 1 — 6 — 15 — 20 — 15 — 6 — 1 pour le phosphore.

L'expérience consiste à émettre deux fréquences dans le circuit d'émission de façon à avoir simultanément résonance pour les deux espèces de noyaux. On observe le doublet du fluor pendant la saturation d'un des termes du multiplet du phosphore. Pratiquement, on fixe la résonance du fluor ($\nu_F = 150$ Kc/s). On observera alors les deux raies du doublet pour les champs magnétiques:

$$H_{\pm} = H_0 \pm \frac{J \pi}{\gamma_F} \cdot \quad (2)$$

Il faut alors évaluer la fréquence ν_P d'irradiation du phosphore de façon à saturer un des termes du multiplet, que l'on se fixe à l'avance, pendant l'observation d'une des résonances du fluor. L'évaluation de cette fréquence ν_P peut se faire de la manière suivante:

a) Centre de gravité du multiplet du phosphore pour les deux valeurs de champ données par la formule (2), sans tenir compte du déplacement chimique:

$$\nu_P \pm = \frac{\gamma_P}{2\pi} \left(H_0 \pm \frac{J\pi}{\gamma_F} \right); \quad (3)$$

b) Compte tenu du déplacement chimique δ [4]:

$$\nu_P \pm = \frac{\gamma_P}{2\pi} (1 - \delta) \left(H_0 \pm \frac{J\pi}{\gamma_F} \right) = \frac{\gamma'_P}{2\pi} \left(H_0 \pm \frac{J\pi}{\gamma_F} \right); \quad (4)$$

c) Fréquence de chacun des termes du multiplet du phosphore:

$$\nu_{PN} \pm = \frac{\gamma'_P}{2\pi} H_0 + \frac{J}{2} \frac{\gamma_P}{\gamma_F} + nJ \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3. \quad (5)$$

Cette dernière formule est schématisée dans la figure 3, qui montre pour $\nu_F = 150$ Kc/s, l'écart en cycles des deux composantes du fluor et des sept composantes du multiplet du phosphore.

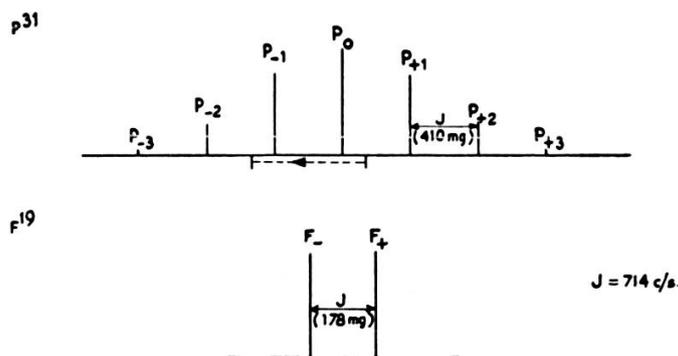


Fig. 3.

L'expérience est conduite de la façon suivante: on fait varier la fréquence ν_P du phosphore. Pour les valeurs données par la formule (5), il y a résonance simultanée avec F_+ ou F_- , on mesure alors l'amplitude de l'un des deux termes du doublet du fluor.

La courbe indiquée dans la figure 4 représente la variation d'amplitude de F_+ pendant une variation continue de ν_p . La zone de variation de ν_p expérimentée est donnée par le pointillé sur la figure 2.

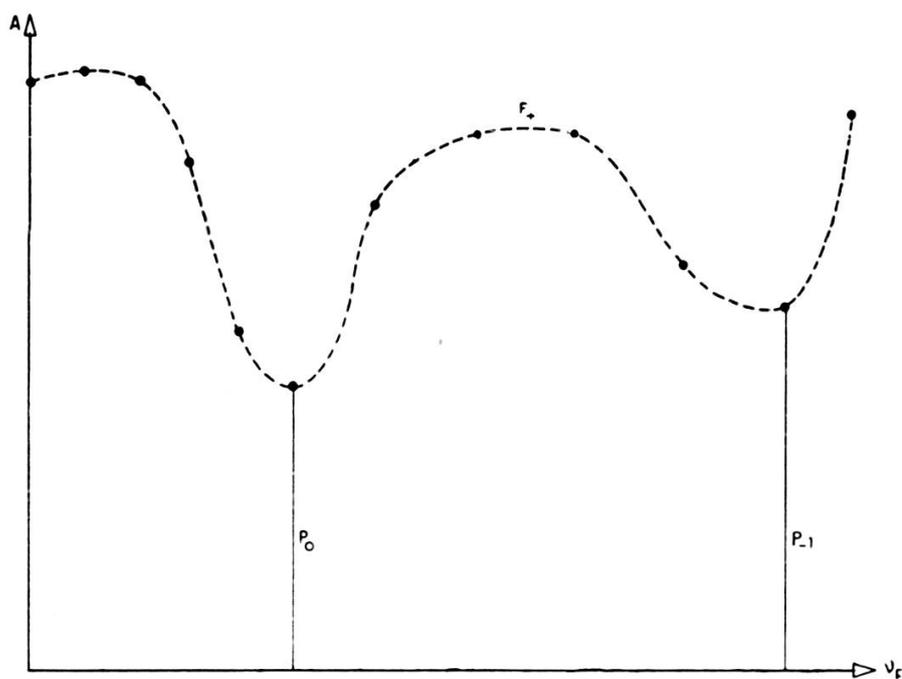


Fig. 4.

On a mesuré, en outre, la largeur de raie de F_+ pour des intensités croissantes de la radiation ν_p aux fréquences P_0 et P_{-1} .

Nous tirons de ces mesures les conclusions provisoires suivantes:

- a) Pour une énergie donnée du champ H_{1p} (30 mG) de fréquence ν_p , l'amplitude de F_+ passe par des minima correspondant aux doubles résonances (fig. 3): $P_0 \leftrightarrow F_+$; $P_{-1} \leftrightarrow F_+$.

Un effet analogue est observé pour F_- .

- b) En faisant varier H_{1p} de 0 à 30 mG pour les valeurs P_0 et P_{-1} , on constate que le comportement du signal F_+ ne semble pas identique dans les deux cas. Pour la double résonance $P_0 \leftrightarrow F_+$, la surface du signal de F_+ reste sensiblement constante (élargissement de la raie d'un facteur 2); tandis que pour la double résonance $P_{-1} \leftrightarrow F_+$, la largeur de raie de F_+ reste pratiquement constante (moins de 10% de variation). L'interprétation de ces résultats est en cours.

RÉFÉRENCES

1. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, *89*, 689 (1953).
 2. ABRAGAM, COMBRISSE et SOLOMON, *C. R. Ac. des Sc.*, *245*, 157 (1957).
 3. WILLIAMS et GUTOWSKY, *Phys. Rev.*, *104*, 278 (1956).
 4. GUTOWSKY, MACCALL et SLICHTER, *J. of Chem. Phys.*, *21*, 279 (1953).
-