

## Résonance de spin électronique sur du DPPH

### Détermination du champ magnétique en fonction de la fréquence de résonance

#### Objectifs de l'expérience

- Détermination du champ magnétique de résonance  $B_0$  en fonction de la fréquence de résonance choisie  $\nu$ .
- Détermination du facteur  $g$  du DPPH.
- Détermination de la largeur des raies spectrales  $\delta B_0$  du signal de résonance.

#### Principes de base

Depuis sa découverte par *E. K. Zavoisky* (1945), la résonance de spin électronique (RSE) est devenue une méthode importante pour étudier les structures moléculaires et cristallines, les réactions chimiques et d'autres problèmes en physique, en chimie, en biologie et en médecine. Elle repose sur l'absorption de rayonnements électromagnétiques à haute fréquence par des matériaux paramagnétiques dans un champ magnétique extérieur, dans lequel les états de spin des électrons se dissolvent.

La résonance de spin électronique est limitée à des matériaux paramagnétiques, étant donné qu'ici les moments angulaires orbitaux et les spins des électrons se couplent pour former un moment total différent de zéro. Sont par exemple adaptés les composés, intégrant des atomes avec des couches intérieures non complètement remplies (métaux transitoires, terres rares), les molécules organiques (radicaux libres) contenant des électrons isolés non appariés, ou des cristaux avec un défaut structurel dans un état paramagnétique.

Le moment total  $\vec{J}$  est lié au moment magnétique

$$\vec{\mu}_J = -g_J \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{J} \quad (I)$$

$$(\mu_B = \frac{\hbar \cdot e}{2 \cdot m_e}, \hbar = \frac{h}{2\pi}, \mu_B: \text{magnéton de Bohr},$$

$h$ : constante de Planck,  $g_J$ : facteur de Landé,  $m_e$ : masse de l'électron,  $e$ : charge élémentaire)

Dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , le moment magnétique  $\vec{\mu}_J$  reçoit l'énergie potentielle

$$E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}_0 \quad (II)$$

Celle-ci est quantifiée étant donné que le moment magnétique et le moment total ne peuvent prendre que certaines orientations discrètes par rapport au champ magnétique. A chaque orientation du moment correspond un état d'une certaine énergie potentielle dans le champ magnétique. La composante  $J_z$  du moment total parallèle au champ magnétique vaut

$$J_z = \hbar \cdot m_J \text{ avec } m_J = -J, -(J-1), \dots, J \quad (III)$$

avec le nombre quantique du moment  $J$  multiple de  $1/2$ , ce qui signifie que l'énergie potentielle se décompose sur les niveaux discrets de *Zeeman*

$$E = g_J \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot m_J \text{ avec } m_J = -J, -(J-1), \dots, J \quad (IV)$$

La méthode de la résonance de spin électronique permet de mesurer directement la décomposition de l'énergie. Pour ce faire, on applique verticalement au champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  un champ magnétique alternatif à haute fréquence

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_{HF} \cdot \sin(2\pi\nu \cdot t)$$

sur l'échantillon. Lorsque l'énergie reçue  $h \cdot \nu$  correspond au différentiel d'énergie  $\Delta E$  entre deux niveaux énergétiques voisins, c.à.d. lorsque les conditions

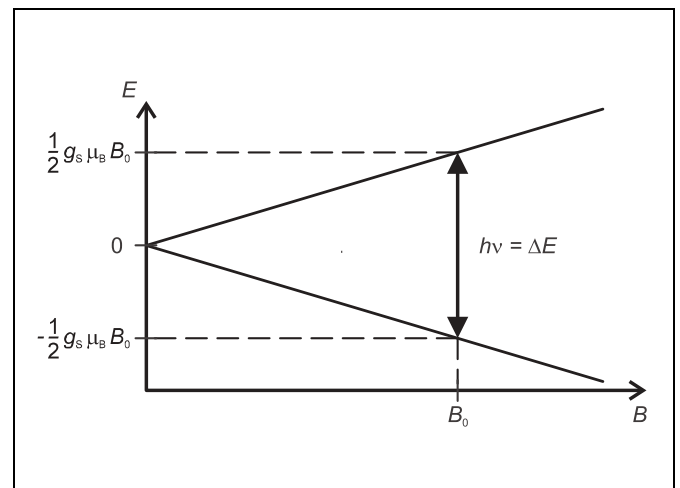
$$\Delta m_J = \pm 1 \quad (V)$$

et

$$h \cdot \nu = \Delta E = g_J \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (VI)$$

sont satisfaites, le champ alternatif provoque un «basculer» des moments magnétiques d'une position dans le champ magnétique  $B_0$  vers l'autre. En d'autres termes, des transitions entre les niveaux voisins sont induites et un effet de

Fig. 1 Décomposition de l'énergie de l'électron libre dans le champ magnétique et conditions de résonance pour la résonance de spin électronique.



**Matériel**

1 Appareil de base RSE . . . . .	514 55
1 Alimentation RSE . . . . .	514 57
1 Paire bobines de Helmholtz . . . . .	555 06
1 Oscilloscope à 2 canaux 303 . . . . .	575 211
2 Câble de mesure BNC/4 mm . . . . .	575 24
1 Ampèremètre, $I \leq 3$ A . . . . . par ex.	531 100
3 Socle . . . . .	300 11
Câble d'expérience	

résonance se produit qui se révèle à travers l'absorption d'énergie issue du champ magnétique alternatif appliqué, par l'échantillon.

Pour de nombreux composés, le moment angulaire orbital ne joue qu'un rôle secondaire et les observations peuvent se limiter au spin des électrons. La fig. 1 présente, pour simplifier, la situation pour un électron libre: Dans ce cas le moment total est composé du spin  $\vec{s}$  de l'électron. Le nombre quantique du moment est

$$J = s = \frac{1}{2}$$

et le facteur de Landé prend la valeur

$$g_J = g_s \approx 2,0023.$$

Dans le champ magnétique, l'énergie de l'électron se décompose sur les deux niveaux

$$E = g_s \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot m_s \text{ avec } m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (\text{IVa}),$$

qui correspondent à des orientations du spin de l'électron antiparallèlement et parallèlement au champ magnétique. Lors d'une transition entre les deux niveaux, la règle de sélection (V) est automatiquement satisfaite: La condition de résonance s'énonce de manière analogue à (VI)

$$h \cdot \nu = g_s \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (\text{VIa}).$$

Si l'on mesure maintenant par exemple l'énergie absorbée du champ alternatif appliqué à fréquence  $\nu$  constante en fonction du champ magnétique  $B_0$ , on obtient une ligne d'absorption avec une largeur de raies spectrales  $\delta B_0$ . Avec un champ magnétique homogène, cette largeur de raies spectrales est, dans le cas le plus simple, l'expression d'incertitude  $\delta E$  de la transition. La relation d'incertitude

$$\delta E \cdot T \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{VII}),$$

s'applique,  $T$  étant la durée de vie du niveau. (V) implique

$$\delta E = g \cdot \mu_B \cdot \delta B_0 \quad (\text{VIII}),$$

est ainsi indépendant de fréquence de résonance  $\nu$

$$\delta B_0 = \frac{\hbar}{2 \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot T} \quad (\text{IX}).$$

Sont exploités la position et la largeur des lignes d'absorption dans le spectre RSE de l'échantillon examiné:

La position permet avec (VI) d'obtenir le facteur de Landé  $g_J$  de l'échantillon. Pour un atome ou un ion libre, celui-ci se situe entre les valeurs de  $g_J = 1$ , que l'on observe en présence d'un magnétisme de bande pur, et  $g_J \approx 2,0023$  en présence d'un magnétisme de spin pur. En réalité, les centres paramagnéti-

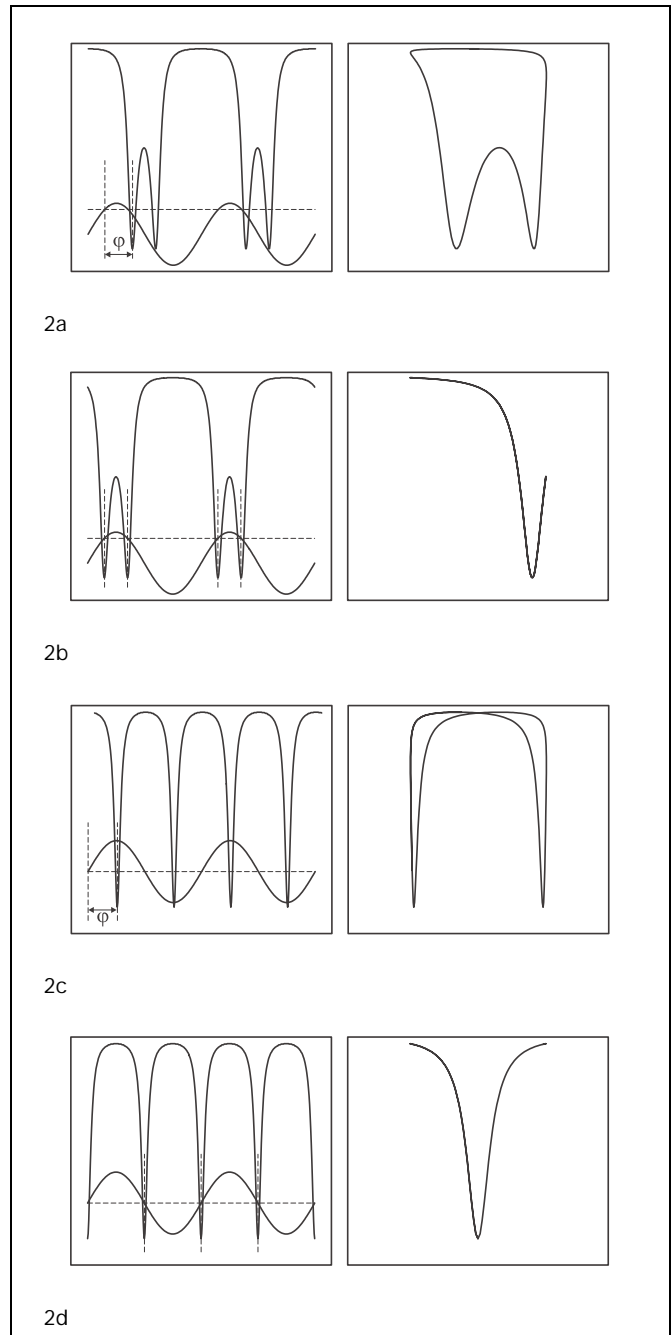


Fig. 2 Image de l'oscilloscope du signal de mesure (Y ou I) et du champ magnétique modulé (X ou II)  
gauche: représentation à deux canaux avec canal II couplé DC; droite: représentation XY avec canal II couplé AC

- 2a déphasage non corrigé  $\varphi$ , champ continu  $B_0$  trop bas
- 2b déphasage corrigé  $\varphi$ , champ continu  $B_0$  trop bas
- 2c déphasage non corrigé  $\varphi$ , champ magnétique  $B_0$  au bon niveau
- 2d déphasage corrigé  $\varphi$ , champ magnétique  $B_0$  au bon niveau

ques étudiés au moyen de la résonance de spin électronique ne sont cependant pas libres. Intégrés dans une structure cristalline ou en solution entourés d'une enveloppe de solvate, de forts champs électriques et magnétiques engendrés par les atomes environnants agissent sur ces centres. Ces champs provoquent un décalage énergétique et influencent la décomposition de *Zeeman* des électrons. Ceci entraîne une

modification de la valeur du facteur  $g$ , il devient souvent anisotropique, et dans les spectres RSE apparaît une structure fine. Ainsi, le facteur  $g$  permet de déduire les liaisons des électrons et la structure chimique de l'échantillon examiné.

Les largeurs de raies spectrales permettent de tirer des conclusions sur les propriétés dynamiques. La largeur des raies spectrales est – si l'on fait abstraction des structures fines non dissoutes – déterminée par plusieurs processus opposés à l'orientation des moments magnétiques. On entend par la relaxation spin-spin les interactions des moments magnétiques orientés entre eux et par relaxation spin-réseau les interactions des moments magnétiques avec les champs électriques et magnétiques fluctuants provoqués, dans les corps solides, par les vibrations du réseau ou, dans les liquides, par le mouvement thermique des atomes. Dans certains cas, la largeur des raies spectrales est influencée par des interactions dites d'échange et l'on obtient des valeurs bien inférieures à ce que l'on pourrait attendre d'une interaction dipôle-dipôle des spins.

Les spectromètres RSE développés pour des applications pratiques travaillent principalement avec des fréquences d'environ 10 GHz (micro-ondes, bandes X). Les champs magnétiques se situent ainsi dans l'ordre de grandeur de 0,1 à 1 T. Dans l'expérience présente, le champ magnétique  $B_0$  est nettement plus faible. Il est créé au moyen de deux bobines de Helmholtz et peut être réglé par le choix du courant de la bobine pour prendre une valeur entre 0 et 4 mT. Au courant constant de la bobine se superpose un courant modulé à 50 Hz. Ainsi, le champ magnétique modulé correspondant  $B$  se compose d'un champ continu  $B_0$  et d'un champ 50 Hz  $B_{mod}$ . L'échantillon se trouve dans une bobine HF intégrée à un circuit électrique branché en série de qualité supérieure. Le circuit branché en série est excité par un oscillateur HF à fréquence variable entre 15 et 130 MHz.

Lorsque la condition de résonance ( $V$ ) est satisfaite, l'échantillon absorbe de l'énergie et le circuit branché en série est sollicité. Il en résulte une modification de la résistance en courant alternatif du circuit branché en série et la tension diminue sur la bobine. Cette tension est transformée par un redressement et une amplification vers le signal de mesure.

Le signal de mesure apparaît à la sortie de l'appareil de manière décalé dans le temps par rapport au champ magnétique modulé. Le décalage temporel peut être corrigé comme déphasage sur l'appareil. Un oscilloscope à deux canaux représente, dans le mode de fonctionnement X-Y, le signal de mesure avec une tension proportionnelle au champ magnétique comme signal de résonance. Le signal de résonance est symétrique, lorsque le champ continu  $B_0$  satisfait les conditions de réso-

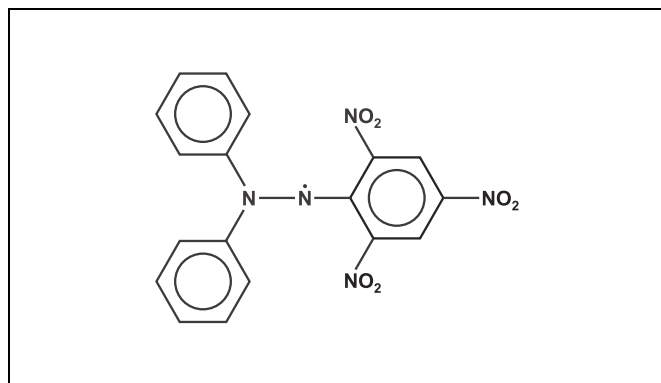


Fig. 3 Structure chimique du 1,1-Diphényl-2-Pikryl-Hydrazyl (DPPH)

nance et que le déphasage  $\varphi$  entre le signal de mesure et le champ magnétique modulé est corrigé (cf. fig. 2).

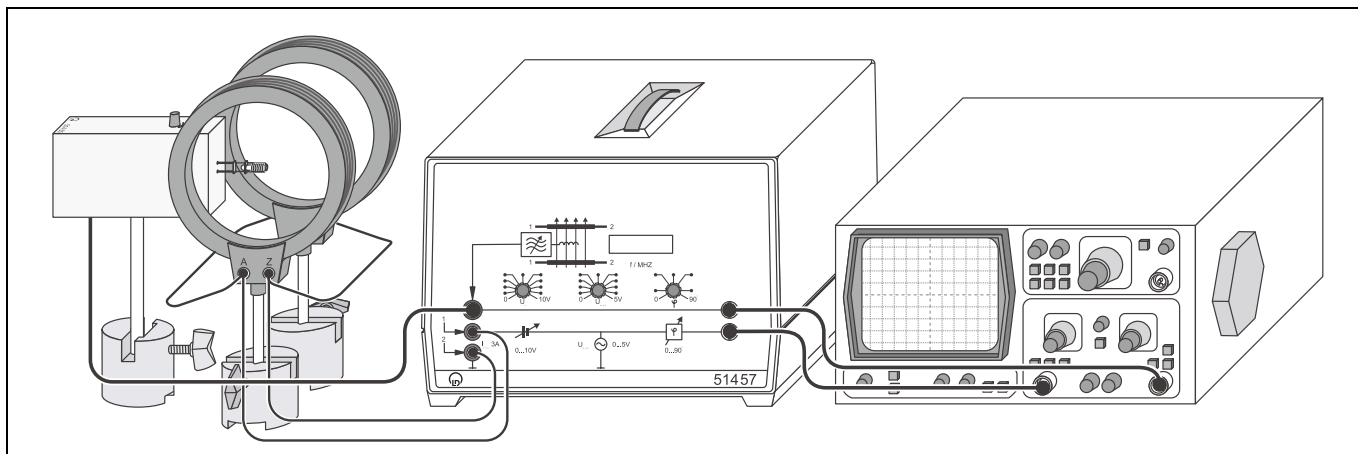
La substance de l'échantillon est du 1,1-Diphényl-2-Pikryl-Hydrazyl (DPPH). Ce composé organique est un radical libre relativement stable qui présente un électron de valence impair sur un atome du pont d'azote (cf. fig. 3). Son mouvement est pratiquement évincé par la structure moléculaire. C'est pourquoi la molécule présente un facteur  $g$  qui correspond presque à celui d'un électron libre. La substance, en forme polycristalline; est très adaptée à la démonstration de la résonance de spin électronique, étant donné qu'elle dispose d'une ligne RSE intensive qui présente une faible largeur en raison de la restriction des échanges.

### Montage

Le dispositif de l'expérience est présenté aux fig. 4 et 5

- Bobines de Helmholtz disposées parallèlement l'une à l'autre à une distance moyenne de 6,8 cm (correspondant au rayon moyen  $r$ ).
- Brancher les deux bobines de Helmholtz parallèlement l'une à l'autre avec l'ampèremètre en série sur l'alimentation RSE.
- Relier l'appareil de base RSE à l'alimentation RSE au moyen d'un câble à six pôles.
- Brancher la sortie Y de l'alimentation RSE au moyen du câble BNC sur le canal I de l'oscilloscope à 2 canaux et la sortie X sur le canal II.

Fig. 4 Dispositif de l'expérience pour la résonance de spin électronique sur du DPPH.



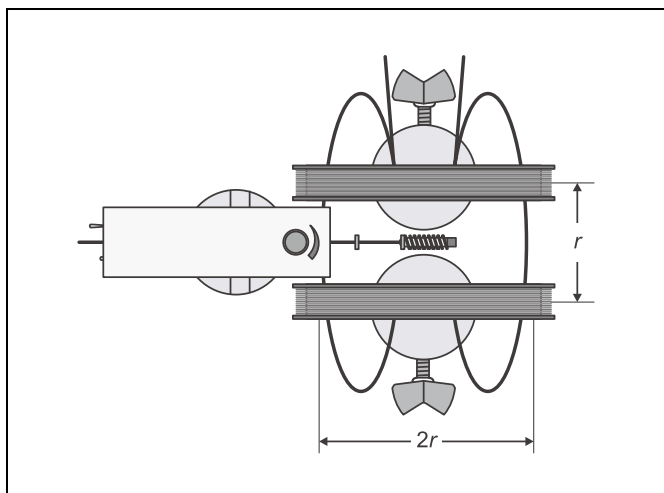


Fig. 5 Disposition des bobines de Helmholtz et de l'appareil de base RSE, vu d'en haut.

#### Détermination de la largeur de raies spectrales $\delta B_0$ :

- Régler l'oscilloscope en mode de présentation XY.  
Amplitude II 0,5 V/cm AC
- Régler de nouveau les conditions de résonance pour  $\nu = 50$  MHz (bobine embrochable moyenne).
- Étendre par la variation de la tension de modulation  $U_{\text{mod}}$  le signal de résonance, sur l'axe X, exactement sur toute la largeur de l'écran (10 cm).
- Basculer l'ampèremètre sur affichage du courant alternatif et mesurer l'intensité effective (!)  $2 I_{\text{mod}}$  correspondant à la tension de modulation  $U_{\text{mod}}$ .
- Ecarter déviation X et relever et noter la largeur  $\Delta U$  du signal de résonance à mi-hauteur sur l'écran de l'oscilloscope.

#### Exemples de mesure

##### Détermination du champ magnétique de résonance $B_0$

Le tableau 1 présente le courant  $2 I_0$  passant par les bobines de Helmholtz branchées en parallèles en cas de résonance en fonction de la fréquence  $\nu$  du champ alternatif.

Tab. 1: intensité  $2 I_0$  en fonction de la fréquence  $\nu$  du champ alternatif

$\frac{\nu}{\text{MHz}}$	$\frac{2 \cdot I_0}{\text{A}}$	Bobine embrochable
15	0,26	Petite
20	0,35	Petite
25	0,44	Petite
30	0,51	Petite
30	0,51	Moyenne
35	0,60	Moyenne
40	0,69	Moyenne
45	0,77	Moyenne
50	0,86	Moyenne
55	0,94	Moyenne
60	1,00	Moyenne
65	1,10	Moyenne
70	1,20	Moyenne
75	1,30	Moyenne
75	1,30	Grande
80	1,35	Grande
85	1,45	Grande
90	1,55	Grande
95	1,60	Grande
100	1,70	Grande
105	1,80	Grande
110	1,90	Grande
115	1,95	Grande
120	2,00	Grande
125	2,10	Grande
130	2,20	groß

#### Réalisation

##### Détermination du champ magnétique de résonance $B_0$ :

- Placer la bobine embrochable 15–30 MHz et insérer l'échantillon DPPH de manière centrée.
- Mettre en marche l'appareil de base RSE et positionner de manière à ce que la bobine embrochable avec l'échantillon DPPH soit disposée au centre de la paire de bobines de Helmholtz (cf. fig. 5).
- Régler la fréquence de résonance  $\nu = 15$  MHz.
- Positionner l'amplitude de modulation  $U_{\text{mod}}$  sur le deuxième trait de l'échelle.
- Positionner le déphasage sur  $0^\circ$ .
- Fonctionnement de l'oscilloscope en présentation à deux canaux.

Dual                    en marche  
Base de temps        2 ms/cm  
Amplitude I et II    0,5 V/cm AC

- Augmenter lentement le champ continu des bobines de Helmholtz avec la tension  $U_0$  jusqu'à ce que les signaux de résonance soient équidistants (cf. fig. 3).
- Basculer l'oscilloscope sur la présentation XY et régler le déphasage de façon à ce que les deux signaux de résonance se couvrent (cf. fig. 3).
- Faire varier la tension continue  $U_0$  jusqu'à ce que le signal de résonance soit symétrique; en choisissant la tension de modulation la plus faible possible.
- Mesurer le courant continu  $2 I_0$  par la paire de bobines de Helmholtz et le noter avec la fréquence de résonance  $\nu$ .
- Augmenter la fréquence de résonance  $\nu$  de 5 MHz et régler une nouvelle condition de résonance en augmentant la tension continue  $U_0$ .
- Mesurer et noter à nouveau l'intensité  $2 I_0$ .
- Augmenter encore la haute fréquence par paliers de 5 MHz (utiliser à partir de 30 MHz une bobine embrochable 30–75 MHz et à partir de 75 MHz une bobine embrochable 75–130 MHz) et réitérer les mesures.

**Détermination de la largeur de raies spectrales  $\delta B_0$ :**

– Largeur de raies spectrales relevée:

$$\delta U = 2,9 \text{ cm} \cdot 0,2 \frac{\text{V}}{\text{cm}} = 0,58 \text{ V}$$

Calibrage de la tension  $U_{\text{mod}}$ :

$$U_{\text{mod}} = 10 \text{ cm} \cdot 0,5 \frac{\text{V}}{\text{cm}} = 5 \text{ V} \text{ correspond à } 2 I_{\text{mod}} = 0,30 \text{ A}$$

(intensité effective du courant alternatif)

**Exploitation et résultat**

Le champ magnétique  $B$  des bobines de Helmholtz peut être calculé à partir de l'intensité  $I$  passant par chaque bobine:

$$B = \mu_0 \cdot \left(\frac{4}{5}\right)^2 \cdot \frac{n}{r} \cdot I \text{ avec } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$$

( $n$ : nombre de spires par bobine,  $r$ : rayon de la bobine)

Avec  $n = 320$  et  $r = 6,8 \text{ cm}$  on obtient:  $B = 4,23 \text{ mT} \cdot \frac{I}{\text{A}}$

**Détermination du champ magnétique de résonance  $B_0$ :**

Au tableau 2 sont présentés les différentes valeurs du champ magnétique.

Tab. 2: Champ magnétique  $B_0$  en fonction de la fréquence  $\nu$  du champ alternatif.

$\frac{\nu}{\text{MHz}}$	$\frac{B_0}{\text{mT}}$
15	0,55
20	0,74
25	0,93
30	1,08
35	1,27
40	1,46
45	1,63
50	1,82
55	1,99
60	2,12
65	2,33
70	2,54
75	2,75
80	2,86
85	3,07
90	3,28
95	3,38
100	3,60
105	3,81
110	4,02
115	4,12
120	4,23
125	4,44
130	4,65

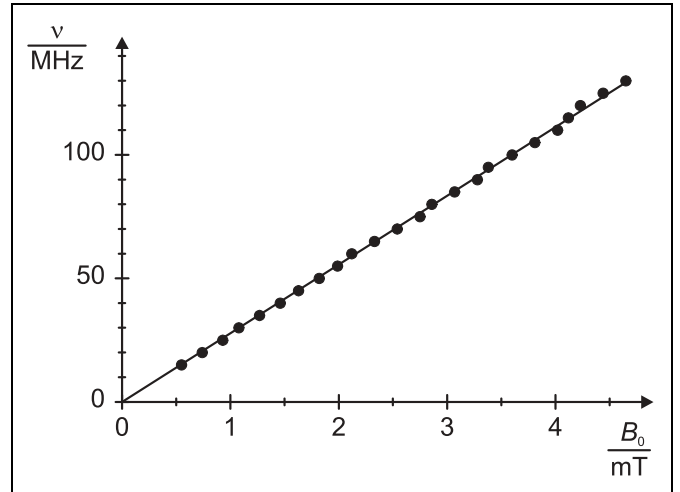


Fig. 6 Fréquence de résonance en fonction du champ magnétique pour du DPPH

La Fig. 6 montre une présentation graphique des valeurs de mesure. La pente des droites inscrites, passant par l'origine, est

$$\frac{\nu}{B_0} = 27,8 \frac{\text{MHz}}{\text{mT}},$$

ceci implique pour le facteur  $g$ :

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B_0} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^2}{9,273 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2} \cdot 27,8 \frac{\text{MHz}}{\text{mT}} = 1,99$$

Valeur indiquée par la littérature:  $g(\text{DPPH}) = 2,0036$ .

**Détermination de la largeur de raies spectrales  $\delta B_0$ :**

$$\delta I = \frac{\delta U}{U_{\text{mod}}} \cdot I_{\text{mod}} = \frac{0,58 \text{ V}}{5 \text{ V}} \cdot 0,15 \text{ A} \cdot 2 \cdot \sqrt{2} = 0,049 \text{ A}$$

ceci implique

$$\delta B_0 = 4,23 \text{ mT} \cdot \frac{\delta I}{\text{A}} = 0,21 \text{ mT}$$

Valeur indiquée par la littérature:

$$\delta B_0 (\text{DPPH}) = 0,15\text{--}0,81 \text{ mT}$$

La largeur des raies dépend beaucoup, de quel solvant la substance se recristallise. La valeur la plus faible est indiquée dans la littérature spécialisée pour du  $\text{CS}_2$  comme solvant.