

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

3,4

ETUDE PAR RÉSONANCE
PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE ET
DOUBLE RÉSONANCE E.N.D.O.R. DES
RADICAUX LIBRES CRÉÉS PAR
IRRADIATION GAMMA DE
MONOCRISTAUX D'IMIDAZOLE

PAR

Bernard LAMOTTE

Centre d'Études Nucléaires de Grenoble

Rapport CEA-R-3758**1970**

Ma *

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3758 - LAMOTTE Bernard

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRO-
NIQUE ET DOUBLE RESONANCE E.N.D.O.R. DES RADICAUX LIBRES CREEES PAR IRRADIATION GAMMA DE MONOCRISTAUX D'IMIDAZOLE

Sommaire. - L'irradiation gamma de monocristaux d'imidazole à 300 °K conduit à deux radicaux dont l'identification et l'étude détaillée des structures électroniques et géométriques ont été obtenues par la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la double résonance ENDOR. En particulier l'examen des protons de la liaison hydrogène permet de conclure, pour ceux-ci, à l'inexistence de tout mouvement par effet tunnel.

De plus, l'analyse des spectres de RPE du radical

. / .

CEA-R-3758 - LAMOTTE Bernard

ELECTRON SPIN RESONANCE AND E.N.D.O.R. DOUBLE
RESONANCE STUDY OF FREE RADICALS PRODUCED BY
GAMMA IRRADIATION OF IMIDAZOLE SINGLE CRYSTALS

Summary. - Gamma irradiation of imidazole single crystals at 300 °K gives two radicals. Identification and detailed studies of their electronic and geometric structure have been made by ESR and ENDOR techniques. A study of the hydrogen bonded protons hyperfine tensor is made and let us conclude to the inexistence of movement and tunneling of these protons.

The principal low temperature radical produced by

. / .

principal créé par irradiation gamma de l'imidazole à 77 °K
nous a permis de proposer un modèle pour ce radical.

1969

175 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

gamma irradiation at 77 °K has been also studied by ESR
and a model has been proposed.

1969

175 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard LAMOTTE

PREMIÈRE THÈSE

Etude par resonance paramagnétique électronique et
double résonance E. N. D. O. R. des radicaux libres créés
par irradiation gamma de monocristaux d'imidazole

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Thèses soutenues le 31 Octobre 1968, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. NÉEL	Président
SOUTIF	} Examineurs
BERTHIER	
SERVOZ-GAVIN	Invité

- Rapport CEA-R-3758 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

LABORATOIRE DE RESONANCE MAGNETIQUE

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE ET
DOUBLE RESONANCE E.N.D.O.R. DES RADICAUX LIBRES CREEES PAR IRRADIATION
GAMMA DE MONOCRISTAUX D'IMIZADOLE

par

Bernard LAMOTTE

Thèse pour obtenir le grade de docteur es Sciences Physiques

Novembre 1970

TABLE DES MATIERES

- I - INTRODUCTION
- II - CONFIGURATION ELECTRONIQUE ET TENSEURS DE COUPLAGE
 - 1° . Tenseurs de couplage hyperfin
 - 2° . Distribution de la densité de spins
 - Traitement général
 - 3° . Distribution de la densité de spins
 - Modèles fragmentaires
 - 3.1. Le proton aromatique
 - 3.2. Le proton aliphatique
 - 3.3. Noyau de l'atome central
- III - RESONANCE MAGNETIQUE ET TENSEURS HYPERFINS
 - 1° . L'Hamiltonien de spin
 - 2° . Niveaux d'énergie
 - 3° . Résonance Paramagnétique Electronique
 - 3.1. Transitions de R. P. E.
 - 3.2. Largeur des raies de R. P. E.
 - Résolution
 - 4° . Double Résonance E. N. D. O. R.
 - 4.1. Principes et Avantages
 - 4.2. Mécanisme de l'E. N. D. O. R.
 - Intensité des raies
 - 5° . Détermination pratique des tenseurs hyperfins par l'E. N. D. O. R.
 - 5.1. Méthode
 - 5.2. Ambiguïtés liées à la présence de sites inéquivalents

IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1° . Monocristaux

- 1.1. Purification de l'Imidazole
- 1.2. Elaboration de monocristaux
- 1.3. Substitutions isotopiques
Cristaux d'Imidazole deutériés
- 1.4. Taille et Orientation

2° . Techniques d'irradiation

- 2.1. Irradiations à 300°K
- 2.2. Irradiations à 77°K

3° . Méthodes spectroscopiques

- 3.1. Résonance Paramagnétiques Electronique
- 3.2. Description du montage d'ENDOR

V - STRUCTURE CRISTALLINE ET LIAISONS HYDROGENE DE L'IMIDAZOLE

1° . Structure cristalline

2° . Liaisons hydrogène dans l'Imidazole.

VI - ETUDE EXPERIMENTALE DU RADICAL A

1° . Analyse des spectres de R.P.E.

- 1.1. Examen
- 1.2. Conclusion

2° . Résultats d'E.N.D.O.R.

- 2.1. Généralités
- 2.2. Tenseur hyperfin du proton 1A
- 2.3. Tenseurs hyperfins des protons 2A et 2'A
- 2.4. Tenseur hyperfin du proton 3A
- 2.5. Tenseur hyperfin du proton 4A
- 2.6. Tenseur hyperfin du proton 5A

3° . Retour aux spectres de R.P.E. - Détermination approximative des tenseurs hyperfins des azotes

- 3.1. Hypothèse des tenseurs axiaux
- 3.2. Hypothèse des tenseurs non axiaux

4° . Effets de la température

5° Examen détaillé du site d'addition de l'atome d'hydrogène en position 2

5.1. Double Résonance E.N.D.O.R. des noyaux de deutérium
2A et 2'A

5.2. Origine et position de l'atome d'hydrogène ajouté

VII - ETUDE EXPERIMENTALE DU RADICAL B

1°. Spectres de Résonance Magnétique

2°. Résultats de l'étude d'E.N.D.O.R. du radical B

2.1. Tenseur hyperfin du proton 1B

2.2. Tenseur hyperfin du proton 2B

2.3. Tenseur hyperfin du proton 4B

2.4. Tenseurs hyperfins des protons 5B et 5'B

3°. Nature du radical B

ANNEXE AUX CHAPITRES VI & VII :

PROBLEMES POSES PAR L'INTENSITE ET LE SIGNE DES
RAIES D'E.N.D.O.R.

1°. Détection et mesure des raies d'E.N.D.O.R.

1.1. Conditions propres au cristal et à son orientation

1.2. Conditions de température

1.3. Conditions propres à la puissance des hyperfréquences
et aux termes de relaxation

2°. Sens et intensité des raies d'E.N.D.O.R.

2.1. Observations complémentaires

2.2. Commentaires

VIII - STRUCTURES ET MODELES DES RADICAUX A ET B

1°. Densités de spin locales et tenseurs hyperfins

1.1. Analyse des tenseurs hyperfins des protons de
caractère aromatique

1.2. Analyse des tenseurs hyperfins des protons de
caractère aliphatique

2°. Distribution expérimentale de la densité de spin et résultats
de calcul d'orbitales moléculaires

3°. Configuration spatiale des radicaux A et B dans le cristal

3.1. Analyse des directions des axes des orbitales

3.2. Analyse des directions des axes C-H et N-H

- 4°. Conclusion relative à l'éventualité de l'effet tunnel des hydrogènes dans les liaisons H

IX - ETUDE DU RADICAL PRINCIPAL CREE PAR IRRADIATION A BASSE TEMPERATURE (77°K)

- 1°. Analyse des spectres de R.P.E.
- 2°. Etude des tenseurs hyperfins accessibles à la mesure
 - 2.1. Tenseur du proton en position 2
 - 2.2. Tenseurs des azotes N_1 et N_3
- 3°. Nature du radical - Discussion
- 4°. Evolution des radicaux en fonction de la température

X - CONCLUSION

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur L. NEEL, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, qui m'a permis de poursuivre mes travaux dans le cadre du Commissariat à l'Energie Atomique, et qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur M. SOUTIF, Professeur à la Faculté des Sciences, qui m'a donné la possibilité d'effectuer ce travail dans le Laboratoire de Résonance Magnétique dont il est Conseiller Scientifique, pour l'appui bienveillant qu'il m'a toujours accordé.

Je suis très reconnaissant à Monsieur G. BERTHIER, Directeur de Recherches au C. N. R. S., de s'être toujours intéressé à mes travaux et d'avoir accepté d'être membre du jury.

Que Monsieur P. SERVOZ-GAVIN, responsable du Laboratoire de Résonance Magnétique, soit remercié pour l'aide et le soutien qu'il m'a constamment apportés.

Je suis heureux d'exprimer ma gratitude à Monsieur H. LEMAIRE, dont les conseils pertinents et les vastes connaissances m'ont été d'une aide précieuse.

Je remercie bien sincèrement Madame M. GUGLIELMI pour l'aide qu'elle m'a apportée et pour la compétence et l'esprit d'initiative dont elle a constamment fait preuve.

Que tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire, et plus particulièrement Mademoiselle GEROLA, Messieurs COX, HERVE, NECHTSCHIN, SANTIER et MOLLIER, dont j'ai pu apprécier la compétence et l'esprit d'amitié et d'entraide, soient ici remerciés.

Je remercie, enfin, Madame MARGUERETTAZ qui a grandement contribué, avec beaucoup de patience et de gentillesse, à la réalisation matérielle de ce travail.

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
ET DOUBLE RESONANCE E.N.D.O.R. DES RADICAUX
LIBRES CREEES PAR L'IRRADIATION GAMMA DE
MONOCRISTAUX D'IMIDAZOLE

112

I - INTRODUCTION

LE CRISTAL MOLECULAIRE (figure 1)

Le cristal moléculaire représente un état de matière qui possède des propriétés spécifiques fort différentes de celles d'autres modes d'associations d'atomes : les cristaux ioniques, covalents ou métalliques, qui sont les objets habituels des études de physique du solide.

Les gaz rares, de petites molécules comme CO_2 , Cl_2 , sont, à l'état solide, les exemples les plus simples de ce mode d'organisation. Mais c'est la quasi totalité des corps organiques qui forme, de loin, la famille la plus nombreuse des cristaux moléculaires.

Le cristal est l'assemblage ordonné d'unités identiques, les molécules, situées aux nœuds du réseau cristallin, et qui y forment le motif de base. Les atomes constitutifs sont légers (H, C, N, O, S), les liaisons entre atomes de la molécule sont fortes et de caractère covalent (énergie moyenne de liaison : de 100 à 150 Kcal/mole). Pour un ensemble donné d'atomes et de liaisons qui répondent à la formule développée de la molécule, la géométrie et la structure électronique sont déterminées, à l'intérieur de la molécule, par la minimisation de l'énergie totale de cet ensemble fini d'atomes et d'électrons en interaction, l'influence des autres molécules étant négligeables.

Le plus souvent, en effet, seules les forces de Van der WAALS, faibles, maintiennent rigidement les molécules pour former l'édifice cristallin. On comprend, dès lors qu'il existe peu de propriétés collectives propres au cristal, ces propriétés se ramenant le plus souvent à celles des molécules individuelles. L'image d'un "gaz orienté" d'individus isolés, constitue souvent une première approximation satisfaisante pour décrire ces solides.

En témoignent leur caractère fragile et friable, leur bas point de fusion, leur mauvaise conductibilité thermique. De même, les spectres optiques (U.V.-visible, infrarouge) en phase gazeuse, liquide ou solide, bien qu'ils présentent des résolutions différentes provenant de ces conditions physiques, montrent qu'il y a peu de déplacement des niveaux d'énergie

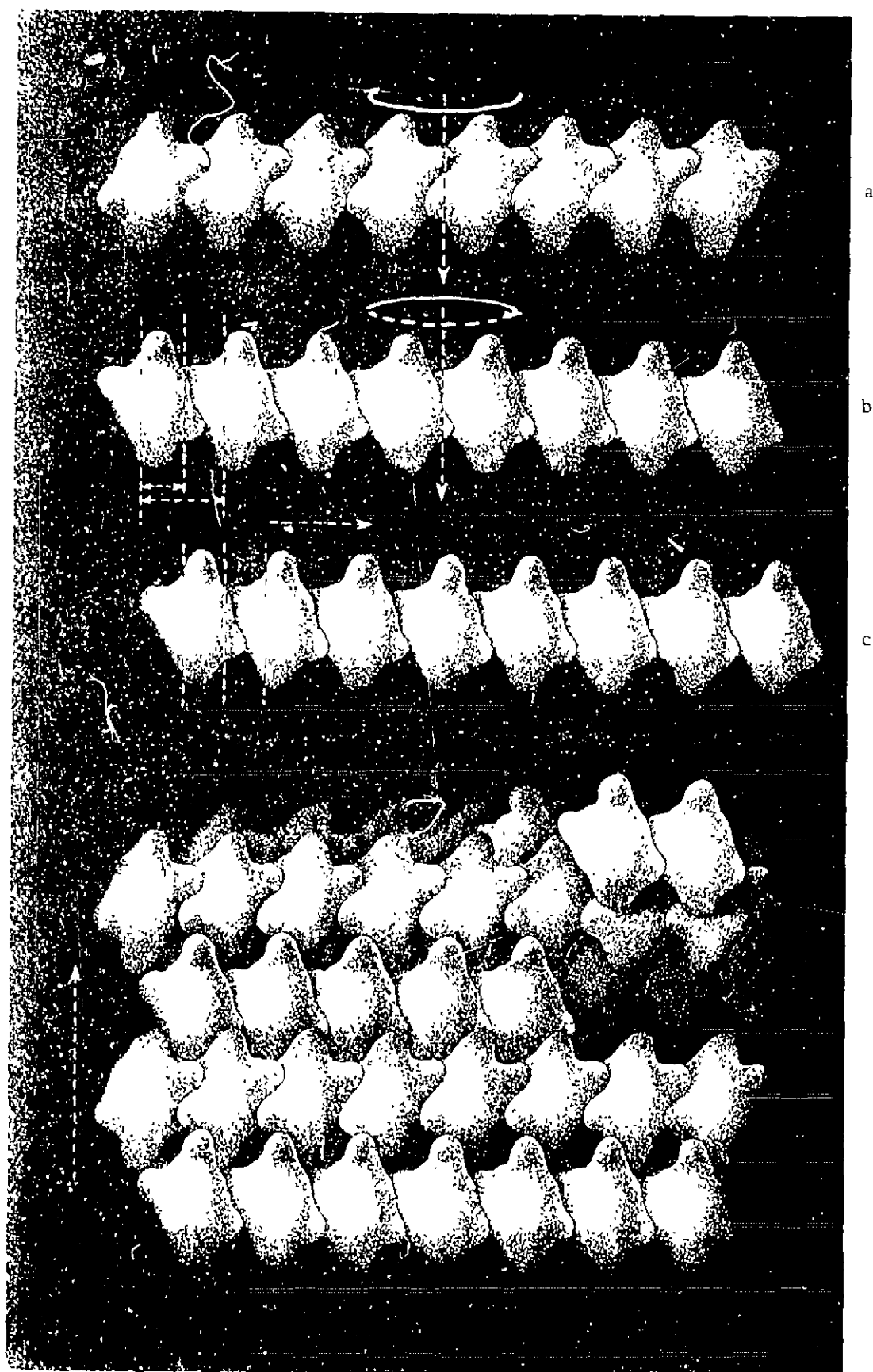


FIGURE 1

Modèle de Cristal Moléculaire

Exemple d'empilement compact au rayon

de VAN DER WAALS

D'après KITAÏGORODSKII

électroniques ou vibrationnels, lorsqu'on passe d'un état à l'autre. (Cependant, les spectres d'émission révèlent souvent la présence de bandes excitoniques qui correspondent à des transferts intermoléculaires rapides d'énergie). Enfin, leur très mauvaise conductibilité électrique montre que les électrons sont fortement localisés sur les molécules dans leurs liaisons covalentes.

D'un point de vue géométrique, KITAIGORODSKII (1) a montré que le cristal moléculaire peut être considéré comme un empilement compact de molécules occupant un volume défini par les rayons de Van der WAALS des atomes constitutifs. La recherche d'un minimum de compacité conduit effectivement à trouver le système et le groupe d'espace que révèle l'étude par diffraction de rayons X. Comme, le plus souvent, les molécules ne sont pas de forme simple, ne possèdent que peu ou pas d'éléments de symétrie, leur assemblage en cristal est également pauvre en symétries. Ainsi, par exemple, la moitié environ des molécules organiques cristallisent dans le système monoclinique, dans le groupe d'espace $P2_1/c$.

DEFAUTS - EFFET DU RAYONNEMENT IONISANT - RADICAUX

On connaît encore peu de choses sur les imperfections de caractère géométrique des cristaux moléculaires telles que lacunes, interstitielles ou dislocations, car leur étude est difficile (2) et les échantillons fragiles et délicats. Par contre, les défauts propres à la structure électronique, tels ceux créés par irradiation, ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches, particulièrement avec les spectroscopies de résonance magnétique et optique.

Parmi les différents rayonnements, l'effet de l'action des neutrons a été peu étudié, car il est complexe, fort destructif, et peu propice à une étude physique. Le rayonnement ultraviolet ($2000 \text{ \AA} < \lambda < 4000 \text{ \AA}$), quant à lui, possède une énergie suffisante pour rompre les liaisons les plus faibles. Il crée souvent les mêmes radicaux que les rayons gamma mais, paradoxalement, leur évolution est plus complexe, ce qui s'explique par la faible pénétration des U.V. et les phénomènes de réabsorption et de filtrage produits par les radicaux primaires. C'est l'étude de l'effet des rayonnements ionisants (γ , X, électrons accélérés) qui paraît la plus simple et la plus féconde. L'expérience montre que, sauf exception, ces divers rayonnements créent, à dose égale en un corps donné, les mêmes espèces, en concentrations voisines. L'image simplifiée de cristal moléculaire qui vient d'être évoquée va nous aider à comprendre la nature des effets produits.

L'énergie des rayonnements est grande devant le potentiel d'ionisation des molécules (de 7 à 11 eV en moyenne) aussi, lors de la pénétration, il y a ionisation et formation d'électrons secondaires. Ceux-ci, progressivement freinés par les chocs, cèdent leur énergie aux molécules, surtout en fin de parcours. Ionisation primaire, chocs, recombinaisons d'électrons secondaires avec les ions moléculaires, tous ces processus forment des

molécules "chaudes" ionisées ou portées en des niveaux électroniques et vibrationnels élevés. Deux voies compétitives se présentent pour libérer cette énergie :

- La désexcitation électronique et vibrationnelle, qui représente le retour non destructif en cascades à l'état fondamental par une suite de paliers d'énergie. On observe alors une émission de lumière à partir des états excités les plus bas de la molécule, dont la durée de vie est la plus grande : fluorescence à partir de l'état singulet, phosphorescence à partir du triplet.
- La rupture : l'ensemble moléculaire, en des états d'excitation élevés, peut être instable et la rupture de l'unité moléculaire, avec formation de deux fragments dont la géométrie et la structure électronique sont nouvelles, représente une autre voie de retour à des états plus bas.

Le bon sens, et la chimie théorique, montrent que le fait de former les fragments les plus stables possibles (énergie totale la plus basse) va de pair avec celui de rompre les liaisons les plus faibles. Ce processus est en général hétérolytique et conduit, à partir de molécules en général diamagnétiques, à des radicaux libres de spin $S = 1/2$ suivant la réaction $R - X \rightarrow R\cdot + X\cdot$.

Une observation tempère cependant la remarque précédente : de nombreux radicaux, créés par irradiation, résultent de la perte d'un atome d'hydrogène, alors que cette liaison possède une énergie un peu plus grande que d'autres (C - C, C - O ou C - N), qui figurent dans la molécule.

VOEVODSKY (3), reprenant le modèle de FRANK et RABINOVITCH, propose comme explication "l'effet de cage". La matrice cristalline qui emprisonne la molécule "chaude" favorise la création de deux fragments de masses très différentes : l'atome d'hydrogène, et le radical presque égal à la molécule primitive. En effet, si deux fragments de masse analogue se formaient, ils n'auraient pas la possibilité, étant maintenus par la matrice, d'être expulsés loin de leur site d'origine, et la probabilité pour qu'ils se recombinent immédiatement serait grande. Au contraire, un petit fragment comme l'atome d'hydrogène peut, ayant reçu une grande énergie cinétique, par effet de recul, être éjecté à grande distance de la molécule mère.

Le radical $R\cdot$, d'énergie totale plus faible que la molécule primitive, est donc en général assez réactif. A l'état liquide, grâce au mouvement relatif des molécules, il y aurait recombinaison rapide. A l'état solide, au contraire, ces radicaux sont piégés dans le cristal. A réactivité donnée, dans un certain intervalle de température, ils sont stables et fixes en ce site, et il est possible d'en effectuer une étude détaillée. L'irradiation à basse température, sans réchauffement intermédiaire, permet d'observer l'effet primaire de cette irradiation. Des témoins d'une étape antérieure à la rupture : l'ion radical positif ou négatif, ont même pu être observés, en quelques cas favorables, où leur énergie n'est pas trop élevée (4-7).

Pour tenter de comprendre le mécanisme de la dégradation provoquée par le rayonnement, il est habituel, ensuite, de réchauffer le cristal de manière contrôlée, et de suivre les réactions qui conduisent à un ou plusieurs radicaux "secondaires" plus stables que les précédents. Ces réactions sont en général monomoléculaires par réarrangement ou nouvelle coupure, ou bimoléculaires par réaction du radical avec une molécule voisine. Enfin, au point de fusion, ou en certaines transitions de phases cristallines qui permettent des mouvements importants des molécules, les radicaux disparaissent et l'on peut retrouver, par l'analyse chimique, les molécules finales du processus de dégradation, objets habituels du travail du radiochimiste.

La nature du cristal moléculaire nous a permis d'ébaucher la description des mécanismes, surtout intramoléculaires, qui conduisent aux radicaux libres. On comprend maintenant pourquoi, pour un corps déterminé, un nombre faible de radicaux différents sont formés. Ceci provient du jeu limité de possibilités, pour une molécule, de se réarranger en fragments assez stables. Il y a là une grande différence avec ce qu'on observe dans d'autres types de solides, où les interactions fortes entre ions ou atomes, la richesse en symétries du réseau cristallin, conduisent à une grande variété de défauts et de modes d'associations de défauts possibles.

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE

Les spectroscopies de résonance magnétique sont le meilleur moyen d'étude des radicaux dispersés à faible concentration dans la matrice diamagnétique des molécules parentes. Elles permettent d'abord leur mise en évidence sélective, ce qui suppose que l'échantillon contient un nombre de centres paramagnétiques suffisant vis-à-vis de la sensibilité de la méthode : la dose intégrée doit être grande ou le rendement radicalaire assez élevé et la durée de vie des radicaux assez longue. Elles permettent surtout de répondre aux problèmes essentiels d'identification, de détermination précise de la structure électronique et géométrique, et d'évolution des radicaux. Ces informations trouvent leur source dans l'étude des couplages hyperfins entre les moments magnétiques des noyaux dotés de spins, et celui de l'électron non apparié.

Un grand nombre d'études de ce type ont déjà été effectuées (voir à ce sujet les mises au point de INGRAM (8) et de MORTON (9)). La plupart des travaux se limitent cependant à l'étude des radicaux stables à température ambiante, et souvent, par raison de commodité, dans les poudres polycristallines ou les verres amorphes, ce qui rend l'interprétation aléatoire.

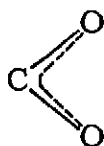
En fait, en Résonance Paramagnétique Electronique (R. P. E.), l'espoir de résoudre positivement ces différents problèmes est lié à la simplicité et à la résolution des spectres, ce qui nécessite le concours de plusieurs facteurs :

- les couplages hyperfins sont en général anisotropes, et leur étude ne peut être correctement menée, sauf cas très simples, que sur des monocristaux, pour un nombre suffisant d'orientations.
- dans le cristal, les radicaux peuvent, en général, occuper plusieurs sites différents. Le nombre de sites est d'autant plus grand que la symétrie est plus élevée. Pour une orientation quelconque, le spectre d'un radical est la superposition des spectres individuels dus à chaque site, ce qui le rend souvent illisible. Le cas le plus favorable est donc celui du système triclinique, où toutes les molécules sont parallèles entre elles.
- les spectres sont d'autant plus simples que l'électron est couplé à un nombre plus faible de noyaux, donc qu'il est plus localisé.

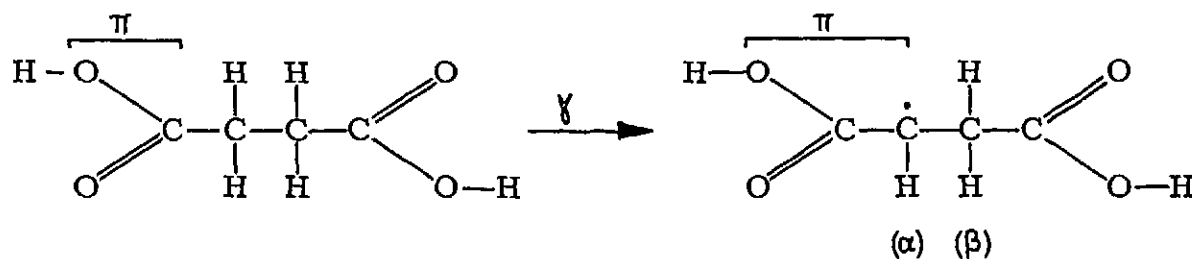
Ces diverses contingences délimitent le champ d'exploration possible et surtout expliquent le grand succès de ces travaux appliqués aux séries de molécules aliphatiques, et les difficultés rencontrées par les aromatiques.

a) Composés aliphatiques

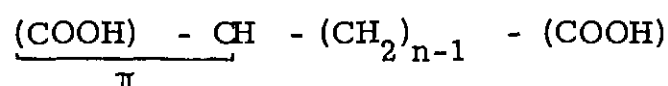
Les corps aliphatiques, en particulier ceux qui possèdent une ou plusieurs fonctions acide carboxylique ou acide aminé ont été de loin les plus étudiés, (voir travaux, cité dans MORTON, des équipes de H. M. McCONNELL, D. H. WHIFFEN et W. GORDY). Une première raison à cela est qu'il est très facile d'en obtenir de bons monocristaux. De plus, le rendement G (nombre de radicaux créés avec une énergie de 100 eV) est assez élevé : de 2 à 10 en moyenne. Ceci parce que les ruptures de liaisons prennent le pas sur la désexcitation non destructive, les états excités étant ici fort hauts par rapport au fondamental. En outre, les spectres de R. P. E. sont souvent simples. En effet, en général, le radical résulte de l'arrachement d'un atome d'hydrogène placé en α de la fonction acide. Cet événement est énergétiquement favorable, car il permet d'étendre l'orbitale π du groupement



au carbone voisin qui passe de l'hybridation sp^3 en sp^2 . Ainsi, pour l'acide succinique irradié on a :



Dans ces cas, les couplages avec le proton en α et les deux protons en β sont seuls visibles. Ceci reste vrai pour les radicaux



des diacides plus longs, les couplages avec les protons situés au-delà de la position β étant trop petits pour être visibles.

b) Composés conjugués

Par contre, il existe très peu d'études approfondies (10-11) des radicaux libres créés par irradiation dans les molécules conjuguées, tels les hydrocarbures aromatiques ou les hétérocycles insaturés. Les rendements sont faibles (G compris entre 1 et 10^{-2}), car le retour à l'état fondamental par désexcitation non destructive est cette fois important. Ces corps ont en effet des états excités relativement bas (entre 4 et 6 eV) et de longue durée de vie. Ainsi l'état triplet de phosphorescence du naphthalène, dont la durée de vie est de 2,3 secondes, a pu être détecté par R. P. E. à 77°K sous flux d'électrons (12).

De plus, comme le radical formé est en général π , l'électron non apparié est couplé avec un nombre plus grand de spins nucléaires. Les spectres sont alors compliqués, mal résolus, l'identification des radicaux difficile et l'étude de leur structure impossible par la R. P. E. seule (13-15).

Seule une spectroscopie plus fine et plus précise : l'E. N. D. O. R. (Electron Nuclear Double Resonance) permet en principe, en ce cas, et aussi d'une manière générale, d'étudier les radicaux, et de se libérer des contingences exposées plus haut. Nous verrons au cours de cet exposé que notre étude sur l'imidazole illustre particulièrement bien ce point. En ce cas, le facteur limitatif devient la sensibilité plus médiocre de la méthode.

L'IMIDAZOLE.

L'objet du travail décrit dans ce mémoire entre dans le cadre de l'étude, par les méthodes de la résonance magnétique, des effets du rayonnement ionisant dans les molécules conjuguées, à l'état solide. Il a pour but essentiel de déterminer avec la meilleure précision possible, en un cas intéressant et inédit, la nature des radicaux libres formés et leurs structure électronique.

Nous avons choisi dans cet esprit, une petite molécule hétérocyclique conjuguée, dont la structure cristallographique a été bien étudiée : l'imidazole. Sa configuration est donnée en figure 2.

Ce corps est intéressant car il est impliqué dans de nombreux mécanismes biologiques importants, et il constitue un élément structural de base des nucléotides.

De plus, l'imidazole appartient à une classe particulière de cristaux moléculaires : ceux où il existe des liaisons hydrogène intermoléculaires fortes (de 3 à 10 kcal/mole). Il semble que cette classe possède des propriétés spécifiques intéressantes :

. Ainsi, sur le plan électrique, l'énergie d'activation de conductivité est abaissée et plusieurs auteurs ont suggéré l'existence d'une conductivité protonique (16-17).

. A propos du mécanisme des effets du rayonnement, il est possible en ces cas de faire migrer à grande distance les radicaux dans le solide, non par diffusion, mais par passages répétés et successifs des atomes d'hydrogène des liaisons H d'une molécule au radical voisin, suivant le mécanisme :

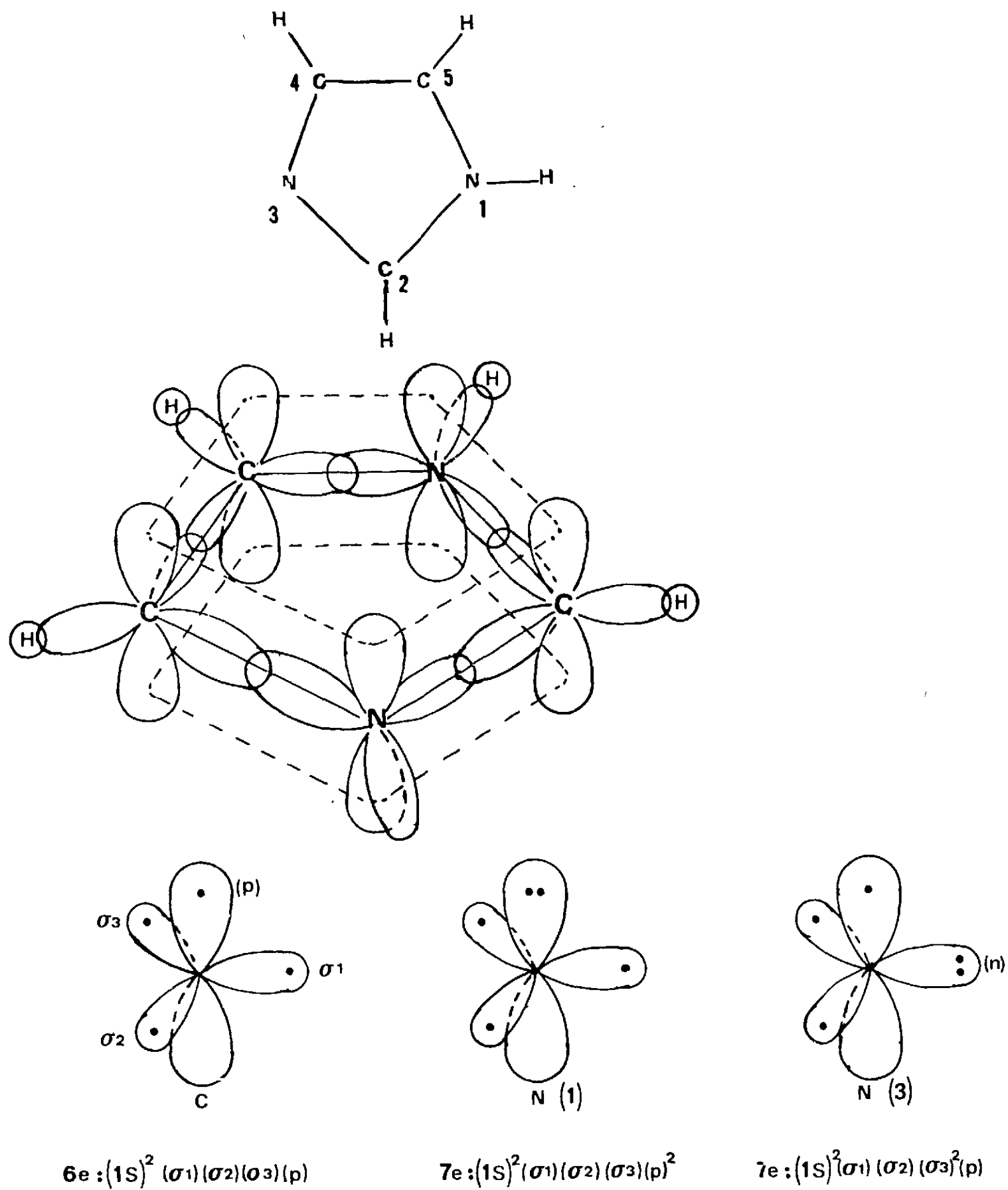


Enfin, sur le plan structural, on peut espérer, s'il est possible de déterminer les tenseurs de couplage avec les protons de liaison H, obtenir des informations nouvelles et significatives sur la distribution électronique dans la liaison H, et sur l'existence éventuelle de l'effet tunnel du proton entre deux sites d'équilibre dans la liaison, qui a été postulée en de nombreuses occasions.

C'est également dans l'espoir d'obtenir quelques éléments de réponse à ces questions que nous avons pris cette étude.

Structure monoconfigurationnelle de l'imidazole

Numérotation des atomes du cycle.



Configurations des atomes d'azote , N₁
et N₃, en comparaison de celle du carbone

FIGURE 2

Avant d'aborder cette étude des radicaux issus de l'Imidazole, nous allons exposer, de manière générale, dans les deux chapitres suivants, l'ensemble des éléments nécessaires à l'interprétation des spectres de R. P. E. et d'E. N. D. O. R. des radicaux polyatomiques orientés.

II - CONFIGURATION ELECTRONIQUE ET TENSEURS DE COUPLAGE

Il apparait clairement qu'une seule observable physique est issue de nos mesures : le tenseur de couplage hyperfin. Nous allons donc commencer par définir sa nature et sa forme.

Nous montrerons ensuite le lien entre la fonction d'onde d'un radical construite par les méthodes de la chimie théorique, et ces tenseurs. En marge de ce traitement qui, formellement, donne des modèles élaborés, mais qui est peu maniable, nous préciserons comment il est souvent possible d'évaluer les tenseurs à l'aide des modèles fragmentaires plus simples et à partir de l'ensemble des analyses expérimentales antérieures.

Enfin, nous décrivons comment, à partir de l'hamiltonien de spin du problème, on peut comprendre les traits essentiels des spectres de R. P. E. et d'E. N. D. O. R., et en déduire les composantes des tenseurs hyperfins.

La connaissance précise des radicaux induits par le rayonnement est alors donnée par l'analyse comparée de ces résultats expérimentaux et des modèles de plusieurs radicaux hypothétiques qui peuvent se former.

Selon le type, σ ou π du radical étudié, ce mode d'analyse est plus ou moins aisé. Rappelons à ce propos le sens de cette distinction : on sait que toute orbitale π est antisymétrique par rapport au plan de la molécule ou du fragment considéré, et toute orbitale σ symétrique. Par extension, si la fonction d'onde de l'électron non apparié d'un radical est essentiellement décrite par des orbitales antisymétriques, il est π , et σ si elle est symétrique.

Les radicaux π sont, de très loin, les plus nombreux et les mieux étudiés, car les plus stables. On connaît quelques exemples de radicaux σ tels les radicaux formyl HCO, vinyl $\text{CH} = \text{CH}_2$, phényl C_6H_5 et les nitroxydes dérivés des oximes.

1°) TENSEURS DE COUPLAGE HYPERFIN

Soit un radical isolé qui contient n noyaux de spin nucléaire I_k non nul* ($I_k = 1, \dots, n$). L'hamiltonien hyperfin qui exprime l'interaction magnétique entre ces spins et celui de l'électron s'écrit :

$$\mathcal{H}_{hf} = g_e \beta_e \sum_{k=1}^n g_k \beta_k \vec{S} \cdot \vec{T}_k \vec{I}_k \quad (11)$$

ou : g_e et g_k sont les facteurs spectroscopiques de l'électron et du noyau k ,

β_e et β_k sont les magnetons de l'électron et du noyau k ,

$\vec{T}_k$ est un tenseur symétrique d'ordre deux, qui mesure le couplage de l'électron avec le noyau k . Il est décomposable en deux parties de signification physique différente.

$$\vec{T}_k = \vec{D}_k + a_k \vec{U} \quad \text{avec} \quad a_k = 3^{-1} \text{Tr} (\vec{T}_k)$$

et $\vec{U}$ = matrice unité

$\vec{D}_k$ exprime l'interaction dipolaire. Il correspond à la partie anistrophe du couplage, et vient uniquement, pour le noyau central, des contributions de ses orbitales $p, d, f, \dots$, dont la symétrie est inférieure à la symétrie sphérique.

L'hamiltonien dipolaire de couplage avec le noyau I_k s'écrit, en analogie avec la mécanique classique :

$$\left(\mathcal{H}_{hf} \right)_{\text{dip.}} = - g_e \beta_e g_n \beta_n \left[\frac{\vec{S} \cdot \vec{I}_k}{r^3} - \frac{3 (\vec{S} \cdot \vec{r}) (\vec{I}_k \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad |2|$$

où r exprime la position de l'électron par rapport au noyau.

* Les spins des noyaux usuels de molécules organiques valent :

$$I(H_1) = \frac{1}{2} ; I(D_2) = 1 ; I(C_{12}) = 0 ; I(C_{13}) = \frac{1}{2} ; I(N_{14}) = 1 ;$$

$$I(O_{16}) = 0$$

Une composante D_K^{ij} dans un repère x, y, z, donné s'écrit :

$$D_K^{ij} = -g_e \beta_e g_n \beta_n \int_V \rho(\vec{r}) \left[\frac{r^2 \delta_{ij} - 3r_i r_j}{r^5} \right] dv \quad |3|$$

i, j = x, y, z.

où $\rho(\vec{r})$ est la fonction densité de spin.

A titre d'exemple, le couplage le long de l'axe d'un dipole fictif proton-électron distant de $r = 1 \text{ Å}$ serait de 56,42 gauss*, soit 158,11 Mc/s*.

a_k est l'interaction scalaire, ou de contact entre les moments magnétiques. De nature quantique elle correspond au cas où l'électron est à distance inférieure au rayon du noyau. L'interaction avec le noyau central est non nulle seulement pour les électrons de ses orbitales s, où la probabilité de présence de l'électron au noyau est différente de zéro. L'hamiltonien scalaire s'écrit, pour le couplage avec le spin I_k :

$$\left(\mathcal{H}_{hf} \right)_{\text{contact}} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_k \beta_k \delta(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{I}_k \quad |4|$$

où $\delta(\vec{r})$ est la fonction de DIRAC.

Le couplage correspondant a_k vaut :

$$a_k = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_k \beta_k \rho(0)$$

où $\rho(0)$ est la densité de spin à l'endroit du noyau k. Par exemple, l'atome d'hydrogène (état 1s) donne :

$$\rho(1s)_{r=0} = \left| \psi(1s)_{r=0} \right|^2 = 2,148 \text{ e. Å}^{-3}$$

donc $a_k = 506,8 \text{ gauss}$ (ou 1.420 Mc/s).

Les spins nucléaires des molécules voisines du radical ne donnent avec l'électron que de petits couplages dipolaires et des termes de contact sensiblement nuls, les fonctions d'ondes électroniques ne se recouvrant pas entre voisins.

Le système d'axe principal qui diagonalise $\tilde{T}_k$ et $\tilde{D}_k$ est lié à la symétrie de la distribution électronique au voisinage du noyau k considéré. Un ou deux axes selon les cas vont donc être confondus ou très proches des directions des orbitales de liaison (ils peuvent en dévier un peu s'il y a localisation dissymétrique du spin électronique en d'autres régions de la molécule, mais faiblement à cause de la variation en r^{-3} de l'interaction dipolaire avec la distance) . En bref, alors que l'étude des radicaux à l'état liquide permet seulement d'atteindre les valeurs de a_k , car $\langle \tilde{D}_k(t) \rangle = 0$ celle des radicaux orientés à l'état solide fournit, par l'étude des valeurs principales des $\tilde{D}_k$, un second accès à la fonction sensité de spin et de plus, des informations sur la géométrie des liaisons du radical, par la détermination des axes principaux des tenseurs de couplage.

2°) DISTRIBUTION DE LA DENSITE DE SPINS - TRAITEMENT GENERAL .

L'information nécessaire aux calculs de D_k et a_k est contenue dans une fonction à une variable, introduite par Mc CONNELL (18) : la fonction de densité de spin.

$$\rho(r) = \frac{1}{M_s} \left\langle \Psi \left| \sum_v S_z(v) \delta(\vec{r} - \vec{r}_v) \right| \Psi \right\rangle \quad | 6 |$$

où :

. $S_z(v)$ est l'opérateur de spin S_z attaché à l'électron v .

. $\delta(\vec{r} - \vec{r}_v)$ est la fonction de DIRAC, $\vec{r}$ définissant un point de l'espace, $\vec{r}_v$ la position de l'électron v , et où la sommation porte sur l'ensemble des électrons de la molécule.

Cette définition générale rend compte du fait que, rigoureusement, le paramagnétisme du radical est dû à l'ensemble des électrons. Elle englobe l'image approximative où il est décrit seulement par la fonction d'onde de l'électron non apparié.

Donc, $\tilde{D}_k$ et a_k sont connus si l'on a l'expression de la fonction d'onde moléculaire Ψ .

La détermination de Ψ est l'objet de la théorie des radicaux libres, en chimie quantique. Traçons les grandes lignes qui permettent d'y accéder en montrant les approximations principales qui doivent être faites.

Ψ est déterminée par la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER qui contient un hamiltonien à n électrons de la forme :

$$\mathcal{H}_e(1, 2, \dots, n) = \sum_v H(v) + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad | 7 |$$

où le premier terme, monoélectronique, contient l'énergie cinétique des électrons et leur attraction coulombienne avec les noyaux fixes, et le second, biélectronique, la répulsion électrostatique interélectronique.

On construit Ψ comme une somme de produits de fonctions monoélectroniques ϕ , qui prend la forme d'un déterminant de SLATER (approximation à une configuration), ou d'une combinaison linéaire de déterminants de SLATER :

$$\Psi = (n!)^{-\frac{1}{2}} \det \begin{vmatrix} \phi_1 & \bar{\phi}_1 & \phi_2 & \bar{\phi}_2 & \dots \end{vmatrix} \quad \text{pour une configuration}$$

ϕ_i est le spin orbital de l'électron i . Elle correspond au produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin, ce qu'on peut écrire :

$$\phi_i \text{ pour } M_s = +\frac{1}{2} \qquad \bar{\phi}_i \text{ pour } M_s = -\frac{1}{2}$$

On fait ensuite l'approximation LCAO : ϕ_i est une combinaison des orbitales χ_q qui appartiennent à chacun des atomes du squelette moléculaire :

$$\phi_i = \sum_q c_{qi} \chi_q$$

Il faut déterminer les niveaux d'énergie du système et les coefficients c_{qi} sur cette base d'orbitales atomiques. La méthode du champ self-consistant (self consistent field) permet de construire par le principe variationnel un hamiltonien,

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}$$

qui donne le comportement séparé de chaque électron, placé dans un champ moyen provenant des atomes et des autres électrons. On arrive à un système d'équations linéaires et homogènes :

$$\sum_q c_{qi} (H_{pq} - e_i S_{pq}) = 0 \quad |8|$$

où

$$H_{pq} = \langle \chi_p | \mathcal{H}_{\text{eff}} | \chi_q \rangle$$

et

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

Comme les H_{pq} dépendent des coefficients c_{qi} du développement de la fonction d'onde, c'est par itérations successives qu'on parvient au résultat. On peuple alors, en commençant par les énergies les plus basses, chaque niveau e_i avec deux électrons. En configuration monoélectronique, la fonction d'onde de l'électron non apparié placé sur le dernier niveau occupé nous donne la distribution de spin, la densité de spin se confondant avec la probabilité c_{ni}^2 de trouver l'électron en ce point.

Cependant, le traitement à une configuration, qui considère séparément les électrons σ et π et néglige leur interaction, n'explique pas un fait expérimental fondamental, à savoir l'existence de couplages isotropes avec les protons aromatiques, que révèlent toutes les études d'ions radicalaires π en solution. En effet, dans cette approximation, la densité de spin pour ces radicaux est proportionnelle à $(\pi)^2$; comme les protons sont dans le plan nodal de la fonction π , ils devraient avoir un couplage isotrope nul. Il faut améliorer la représentation en faisant sur la fonction d'onde de la molécule complète un traitement perturbatif d'interaction de configurations qui abaisse l'énergie totale, ou bien encore en résolvant séparément l'équation de SCHODINGER pour les ϕ_i et les $\bar{\phi}_i$. On peut voir en effet que les électrons des couches internes complètes, selon qu'ils ont leur spin parallèle ou antiparallèle à celui de l'électron célibataire de la dernière orbitale occupée, subissent des forces d'échange inégales. Les $\bar{\phi}_i$ et les ϕ_i ont donc des fonctions d'espace différentes.

Ce mécanisme, dit de polarisation de spin, mélange les fonctions d'onde σ et π et apporte par exemple des densités de spin non nulles dans l'orbitale $1s$ des protons aromatiques.

Ce genre de traitement interprète complètement, en principe, les couplages hyperfins dans les radicaux. Cependant, le plus souvent, dès que le radical n'est plus très simple les calculs sont complexes et malaisés. En particulier, les radicaux de type σ ne peuvent être calculés que de cette manière, mais, souvent jusqu'ici, les résultats n'ont pas été excellents, car il faut sévèrement limiter le nombre de fonctions de base, si l'on veut pouvoir réellement faire le calcul.

3°) DISTRIBUTION DE LA DENSITE DE SPINS - MODELES FRAGMENTAIRES .

Pour les radicaux Π , des voies d'approche plus simples et assez satisfaisantes ont été proposées et utilisées par un grand nombre d'auteurs. Elles reviennent à traiter de manière locale, dans le fragment composé de l'atome k et de ses voisins immédiats, le couplage entre l'électron et le noyau I_k . En effet, dans un radical organique quelconque, les positions différentes des noyaux qui nous intéressent sont limitées de par leur genre et se ramènent à quelques archétypes :

- 3.1. Le proton aromatique (ou proton en α de l'orbitale Π)
- 3.2. Le proton aliphatique (ou proton en β) qui appartient à un groupement méthylène ou méthyle, adjacent à un atome inclus dans les orbitales Π .
- 3.3. Le noyau de l'atome central qui appartient au squelette conjugué tel C_{13} , N_{14} , $F_{19} \dots$

En ces trois cas, dans le fragment isolé on obtient, par interaction de configurations, des modèles simples pour l'interaction hyperfine isotrope et anisotrope. Comme, en général, il y a décroissance rapide à la fois des effets de polarisation par échange et de l'interaction dipolaire avec la distance, on admet qu'on peut utiliser tels quels ces mêmes résultats dans le radical réel. Il suffit alors de calculer, par un simple traitement monoconfigurationnel, la distribution de l'électron dans son orbitale Π . Une méthode largement utilisée est celle de HÜCKEL, qui consiste à supposer dans [8] que

$$S_{pq} = \begin{cases} 1 & \text{si } p = q \\ 0 & \text{si } p \neq q \end{cases}$$

et que

- . H_{pp} ne dépend que de l'électronégativité de l'atome p
- . $H_{pq} \neq 0$ seulement si les atomes p et q sont des voisins immédiats.

Elle conduit souvent, malgré sa simplicité, à d'assez bons résultats.

3.1 .. LE PROTON AROMATIQUE

a) Couplage isotrope (18-22)

Soit un fragment constitué :

- . d'une orbitale $2p_z$ notée p) toutes deux centrées
- . d'une orbitale hybride sp^2 notée h) sur le carbone C_i
- . de l'orbitale $1s$, notée s du proton H_i
lié à ce carbone. (cf. figure 3a)

L'orbitale de liaison σ s'écrit :

$$\sigma = (2)^{-\frac{1}{2}} (s + h)$$

et l'orbitale antiliante correspondante :

$$\sigma^* = (2)^{-\frac{1}{2}} (s - h).$$

L'état fondamental du système à trois électrons est décrit par le déterminant de SLATER : $\Psi_0 = |\sigma \bar{\sigma} p|$

Par le terme biélectronique d'échange de $|7|$, il est mêlé à des états excités : $\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1$

L'état qui intervient est l'état triplet de la liaison σ .

$$\Psi_1 = (6)^{-\frac{1}{2}} (2|\sigma \sigma^* \bar{p}| - |\sigma \bar{\sigma}^* p| - |\bar{\sigma} \sigma^* p|)$$

Le calcul de perturbation donne :

$$\lambda = - \frac{3}{\sqrt{6}} \frac{\langle \sigma^*(1) p(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | p(1) \sigma(2) \rangle}{E(\sigma^*) - E(\sigma)}$$

et l'on obtient :

$$\rho(r) = p^2(r) + \frac{4\lambda}{\sqrt{6}} \sigma(r) \sigma^*(r)$$

où le deuxième terme conduit à une densité non nulle sur le proton H_i . Si la densité est un en p , les calculs montrent que la polarisation de spin induite en σ est de l'ordre de 5 %. Ce résultat conduit, en accord avec la règle de HUND à une magnétisation en h de même sens qu'en p ,

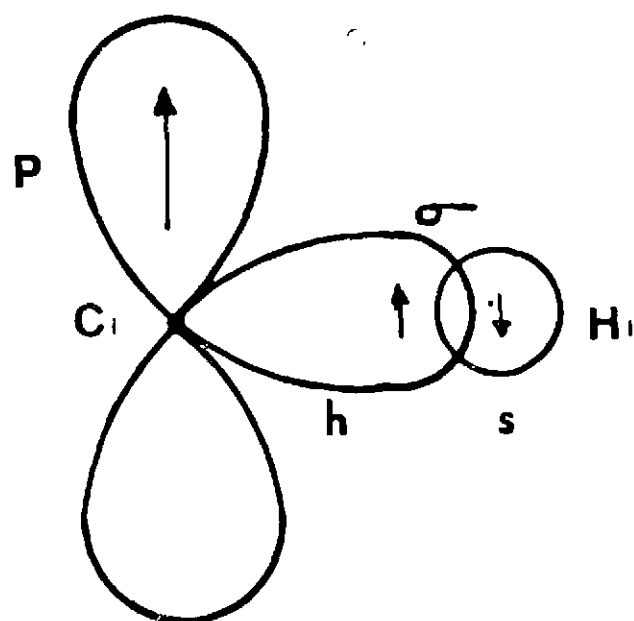


FIG. 3 A - Fragment C-H aromatique
Mécanisme de la polarisation de spin

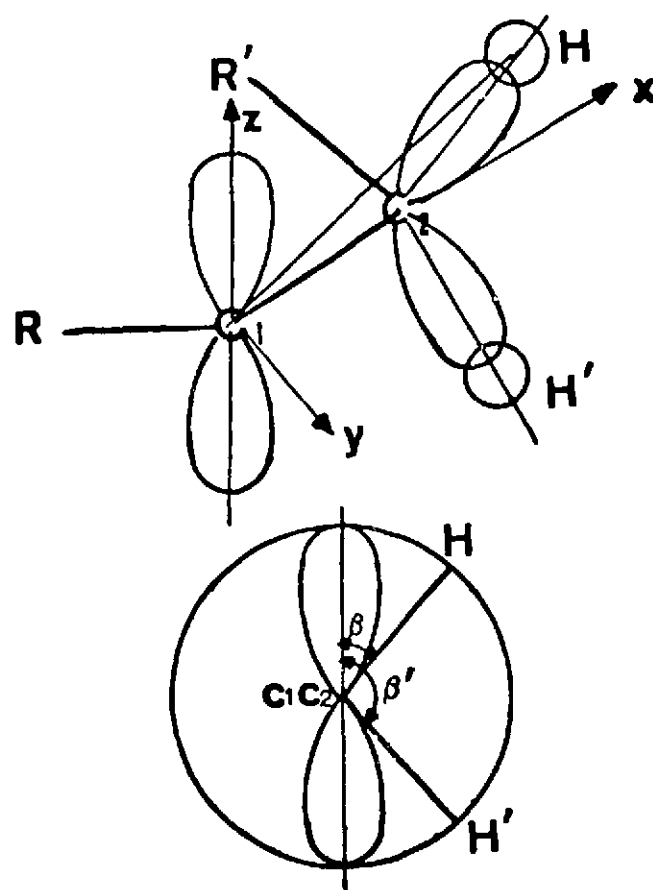


FIG. 3 B - Couplage avec les protons aliphatique H et H'
d'un groupe méthylène.

et en application du principe de PAULI dans la liaison C-H, à une magnétisation de sens inverse en s (voir figure 3a).

En résumé, on peut écrire la formule, dite de Mc CONNELL

$$a_{H_i} = Q_{CH}^H \rho_{C_i} \quad |9|$$

où a_{H_i} est le couplage de contact de l'électron p avec le proton,

ρ_{C_i} la densité de spin dans l'orbitale p centré sur C_i

et Q_{CH}^H un facteur de proportionnalité que l'ensemble des résultats expérimentaux* conduisent à prendre égal à - 22,5 gauss (- 63 Mc/s).

Si l'on admet qu'en tout fragment CH aromatique d'un radical quelconque, le processus de polarisation de spin est sensiblement le même, il reste à calculer les ρ_{C_i} et à appliquer la formule |9|.

HIGUCHI (24) a montré que ce résultat dépend très peu de l'angle de liaison du carbone C_i avec ses voisins. Pour tenir compte de la fraction de densité π présente dans les liaisons de l'atome C_i avec ses voisins, Mc CONNELL a donné aussi une formulation plus générale. (18) :

$$a_{H_i} = \text{Tr} (Q \rho)$$

où Q et ρ sont des matrices ; cet effet est cependant mineur et seule la formule |9| est pratiquement utilisée.

L'analyse concrète des résultats expérimentaux montre que, pour des radicaux de géométrie et de configuration électroniques différentes, on est conduit à prendre pour Q_{CH}^H des valeurs allant de - 22 à 28 gauss. Cette incertitude mesure le degré de validité de l'ensemble des approximations faites ici.

* Ainsi, particulièrement l'ion négatif du benzène, ou $\rho = 1/6$ (23)

Couplage dipolaire

Il est clair que, pour le fragment C-H (fig. 4a), la symétrie impose comme directions principales celle de la liaison C-H, l'axe de l'orbitale p, et l'axe perpendiculaire $\perp$ aux deux précédents. Mc CONNELL et STRATHDEE (25), ont calculé les contributions au couplage dipolaire, de la densité électronique présente dans l'orbitale p et dans les orbitales σ , pour une direction h donnée quelconque.

La contribution de l'orbitale p est prépondérante. Elle a la forme :

$$\left(\mathcal{H}_{\text{dip.}} \right)_p = -C \langle \phi_p | \frac{1}{(r)^3} [1 - 3 \cos^2 \theta] | \phi_p \rangle$$

où il faut sommer sur l'espace occupé par ϕ_p , avec

$$\phi_p = \left(\frac{Z^3}{32 \pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \psi,$$

$$C = g_e \beta_e g_H \beta_H$$

où ϕ_p est l'orbitale de SLATER $2p_z$, a_0 le rayon de l'atome d'hydrogène = 0,529 Å, et Z la charge effective des orbitales de la couche de valence du carbone.

MORTON (9) a proposé des images, représentées sur les figures 4b, 4c, et 4d, qui donnent la grandeur du couplage suivant les axes principaux. Soit un cône d'axe h et d'angle θ_0 , valeur qui annule $1 - 3 \cos^2 \theta$, on voit que si $\vec{h}$ est parallèle à l'axe x, la densité p est entièrement contenue dans l'espace où cette dernière expression est négative, ce qui donne un couplage dipolaire positif. Inversement, si $\vec{h}$ est parallèle à y, elle est contenue dans la portion d'espace où $1 - 3 \cos^2 \theta > 0$, d'où un couplage négatif. Enfin, si h est parallèle à z, on peut prévoir que le couplage est proche de zéro, car la densité de spin occupe les deux régions de l'espace.

Les expressions quantitatives valent, pour les trois axes :

$$\vec{h} // x = -CR^{-3} \left\{ -2 + \frac{18}{a^2} - (2a^3 + 8a^2 + 20a + 34 + \frac{36}{a} + \frac{18}{a^2}) e^{-2a} \right\} |10x|$$

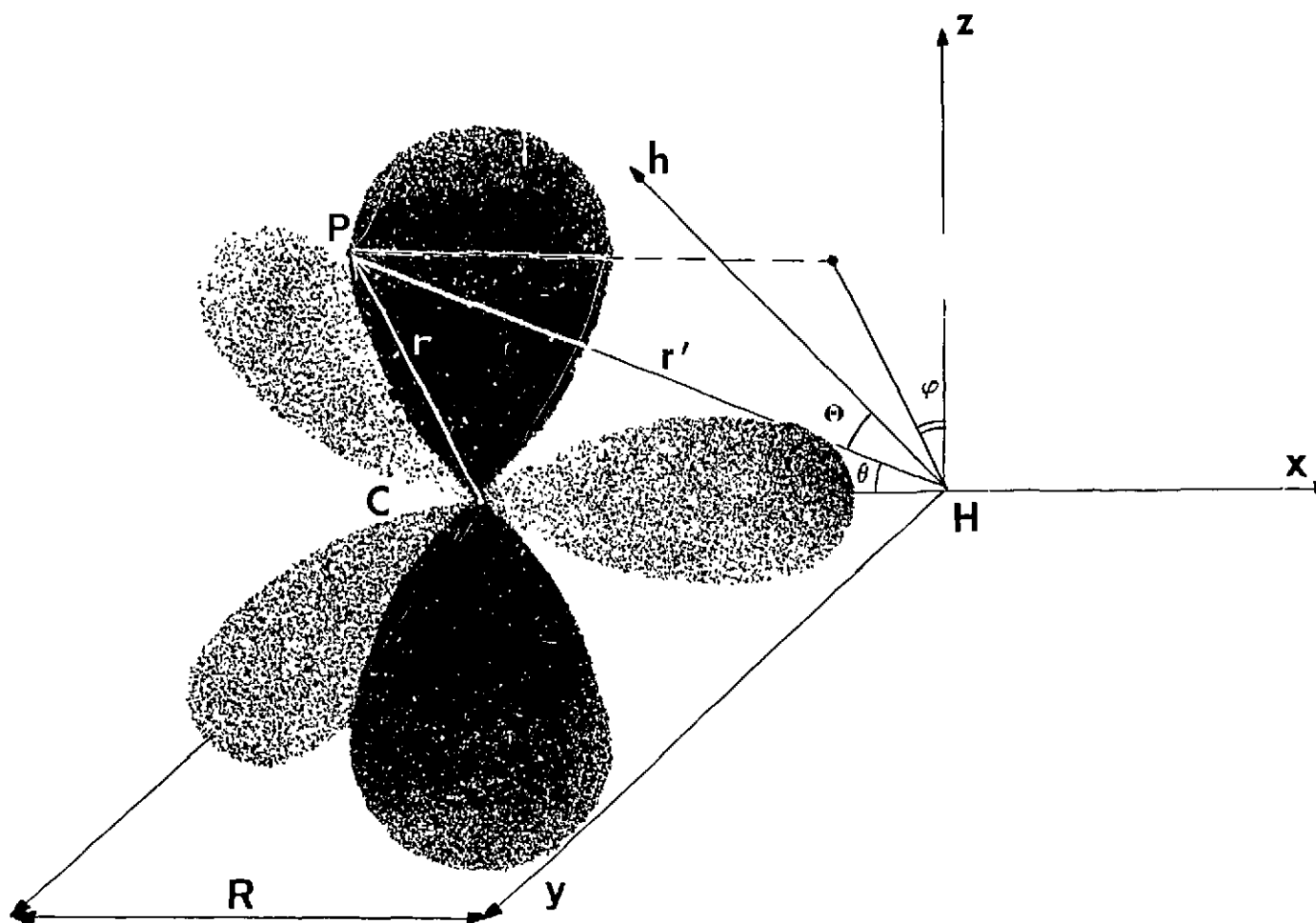


FIGURE 4A : Modèle pour le couplage dipolaire avec un proton aromatique

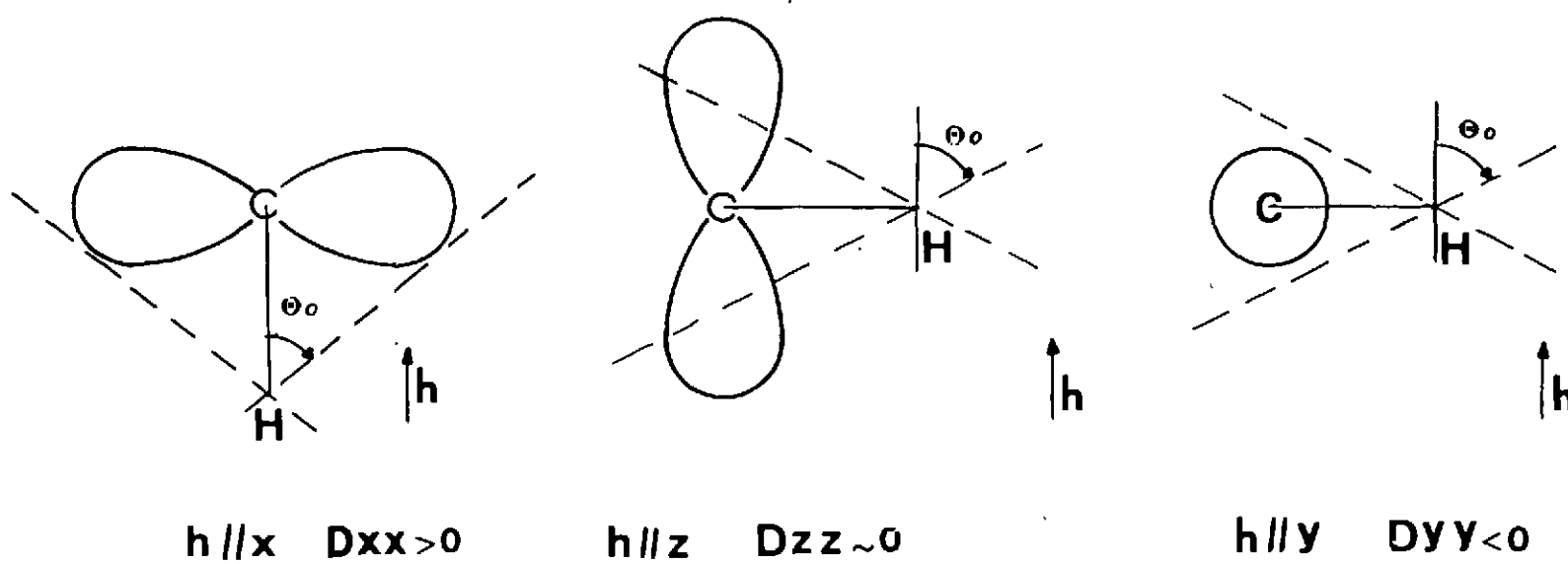


FIG. 4 B, 4 C, 4 D - Images dues à MORTON, permettant d'évaluer la grandeur et le signe des composantes principales du tenseur dipolaire.

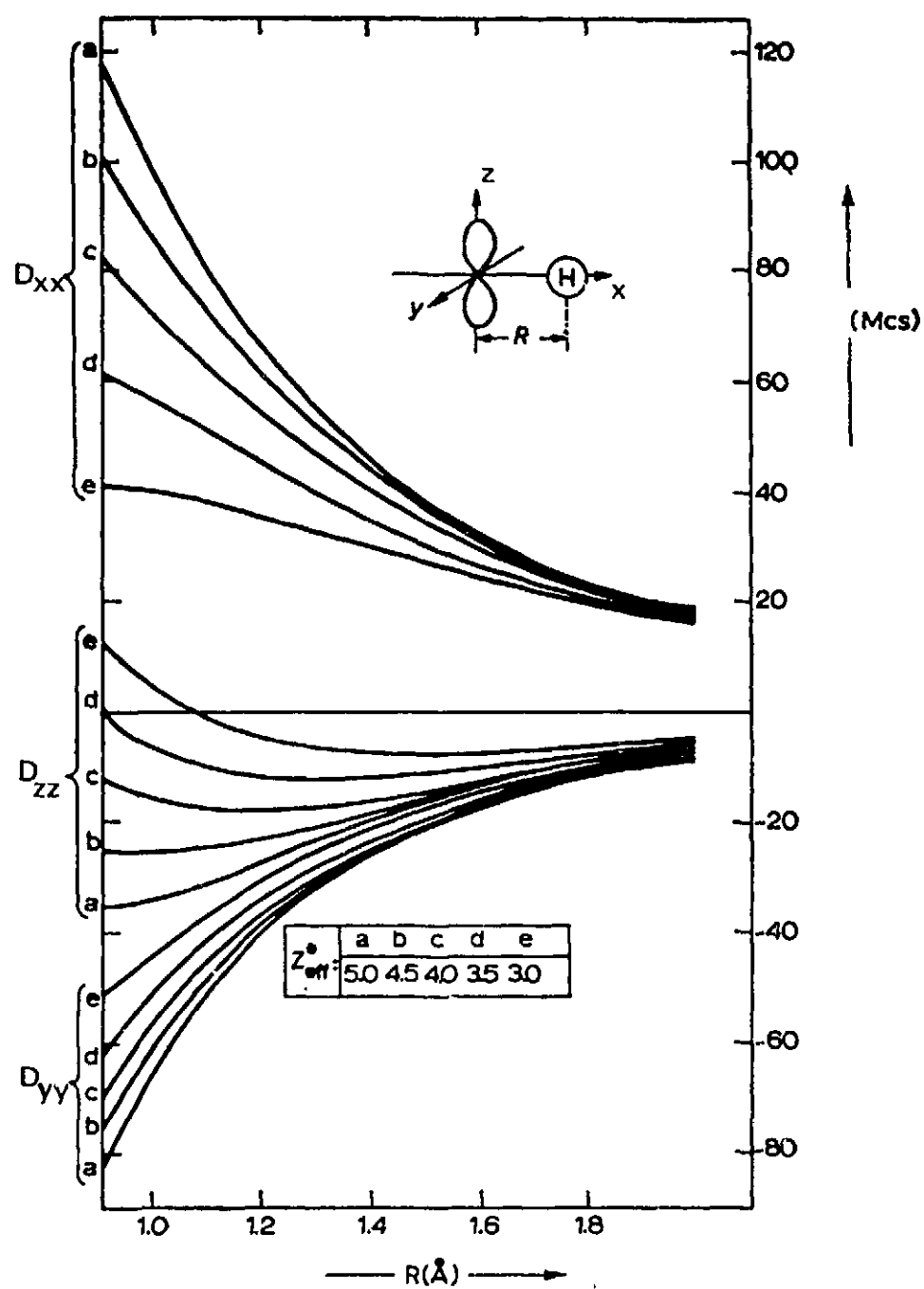


FIGURE 5

Variation des composantes principales du tenseur dipolaire d'un proton aromatique en fonction du Z_{eff} du noyau de l'atome central, et de la distance interatomique R .

(d'après ATKINS (26))

$$\vec{h}_{//y} = -CR^{-3} \left\{ 1 - \frac{9}{2a^2} + (a^2 + 4a + 8 + \frac{9}{a} + \frac{9}{a^2}) e^{-2a} \right\} \quad |10y|$$

$$\vec{h}_{//z} : = -CR^{-3} \left\{ 1 - \frac{27}{2a^2} + (2a^3 + 7a^2 + 16a + 26 + \frac{27}{a} + \frac{27}{2a^2}) e^{-2a} \right\} \quad |10z|$$

$$\text{avec } a = \frac{Z^* R}{2a_O}$$

ATKINS (26) a tracé (figure 5) les courbes de variation de cette contribution p au couplage dipolaire, le long des axes principaux, en fonction de R et de Z. En particulier, si l'on prend pour un proton aromatique "moyen" $R = 1,088 \text{ \AA}$ et $Z_C^* \simeq 3,18$, on obtient :

$$(D_{xx})_{2p} = 15,38 \rho_\pi \quad (\text{gauss}) \quad \text{ou} \quad 43,10 \rho_\pi \quad (\text{Mc/s})$$

$$(D_{yy})_{2p} = -13,64 \rho_\pi \quad (\text{gauss}) \quad \text{ou} \quad -38,23 \rho_\pi \quad (\text{Mc/s}) \quad |11|$$

$$(D_{zz})_{2p} = -1,74 \rho_\pi \quad (\text{gauss}) \quad \text{ou} \quad -4,88 \rho_\pi \quad (\text{Mc/s})$$

si ρ_π représente maintenant la densité π au niveau du carbone. Le calcul de la contribution de la densité σ qui vient des trois orbitales sp^2 , est fait de la même manière à partir des orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ qui sont ensuite hybridées. Le résultat est plus incertain : d'après Mc CONNELL (25) on obtient :

$$(D_{xx})_\sigma = + 120,6 \rho_\sigma \quad (\text{gauss})$$

$$(D_{yy})_\sigma = - 54,3 \rho_\sigma \quad (\text{gauss})$$

$$(D_{zz})_\sigma = - 66,3 \rho_\sigma \quad (\text{gauss})$$

que l'on évalue avec HIGUCHI (27) à :

$$+ 3,2 \rho_\pi \quad (\text{gauss}) \quad \text{ou} \quad + 9,0 \quad \text{Mc/s}$$

$$- 1,5 \rho_\pi \quad (\text{gauss}) \quad \text{ou} \quad - 4,2 \quad \text{Mc/s} \quad |12|$$

$$- 1,7 \rho_\pi \quad (\text{gauss}) \quad \text{ou} \quad - 4,8 \quad \text{Mc/s}$$

Les tenseurs déterminés expérimentalement sont en général en bon accord avec ces valeurs calculées. Un exemple important est celui du radical de l'acide malonique (28), où la densité de spin est égale à un sur le carbone central, et où l'on mesure :

$$T_{xx} = a_H + D_{xx} = - 60,3 + 31,3 \quad \text{Mc/s}$$

$$T_{yy} = a_H + D_{yy} = - 60,3 - 0,7 \quad \text{Mc/s} \quad | 13 |$$

$$T_{zz} = a_H + D_{zz} = - 60,3 - 30,7 \quad \text{Mc/s}$$

Ce résultat a permis , en comparant les signes relatifs des parties isotropes et anisotropes, de vérifier le signe négatif de Q_{CH}^H .

3.2 - LE PROTON ALIPHATIQUE

a) Couplages isotrope

Soit un fragment (figure 3b) constitué d'un groupement méthylène C_1HH' et d'un carbone aromatique adjacent C_2 contenant l'électron dans l'orbitale p . Comme les protons sont en dehors du plan nodal de p , il existe cette fois une voie directe de couplage qui correspond au recouvrement direct des orbitales s et p .

Les résultats expérimentaux montrent en effet l'existence d'un couplage assez grand (jusqu'à 40 à 60 gauss), proportionnel à la densité en p , et qui dépend fortement de la conformation. Une relation empirique (correspondant aux premiers termes non nuls d'un développement limité) a été proposée (29 - 31) :

$$a_H = a_0 + a_1 \cos^2 \beta$$

avec $a_0 \ll a_1$, où β est l'angle entre l'axe de l'orbitale p et la projection de la direction C-H sur le plan perpendiculaire à $C_1 - C_2$. Elle convient généralement bien.

Pour décrire cet effet de délocalisation, ou d'hyperconjugaison des électrons π dans le groupement méthylène (ou, de même, dans le groupe méthylène), on associe les fonctions d'onde $1s$ et $1s'$ en :

$$\sigma_H = (2)^{-\frac{1}{2}} \left\{ (1s)_H + (1s)_{H'} \right\}$$

et

$$\pi_H = (2)^{-\frac{1}{2}} \left\{ (1s)_H - (1s)_{H'} \right\}$$

pour former ainsi deux pseudo-orbitales, l'une symétrique, l'autre antisymétrique par rapport au plan C_1C_2R , que l'on peut inclure respectivement dans les orbitales σ et π du radical.

Cependant, la discussion (32 - 34) qui porte sur l'importance relative de ce dernier processus par rapport aux mécanismes de polarisation de spin n'est pas close, et il n'existe pas actuellement de modèle quantitatif bien accepté dans ce cas. Une approche semi-empirique de la délocalisation, assez utilisée dans le cadre des calculs de HÜCKEL, consiste à traiter les groupements CH_2 et CH_3 comme des hétéroatomes.

b) Couplage dipolaire

Les résultats expérimentaux (9) montrent que les couplages de ces protons sont peu anisotropes, la distance moyenne entre eux et l'orbitale p étant de l'ordre de 2,4 Å. De plus, comme le système p, H n'est pas symétrique, les axes principaux sont inclinés par rapport aux directions de liaisons. DERBYSHIRE (37) a calculé, par une méthode analogue au § 2.1.b, ces tenseurs pour plusieurs valeurs de l'angle β .

Ainsi, pour un couplage isotrope de 100 Mc/s, qui correspondrait à un angle β de 27°, et une densité de 1 en C₂, il obtient le long des axes de la figure 3b :

x : + 7,77 Mc/s	et, suivant	$\left\{ \begin{array}{l} + 7,85 \text{ Mc/s} \\ + 1,10 \text{ Mc/s} \\ - 8,95 \text{ Mc/s} \end{array} \right.$	14
y : - 1,52 Mc/s	<u>les axes</u>		
z : - 6,25 Mc/s	<u>principaux:</u>		

3.3 - NOYAU DE L'ATOME CENTRAL

a) Couplage isotrope

Le mécanisme de polarisation de spin évoqué au § 2.1. a donne, avec l'atome central C_i de la figure 3a un couplage isotrope avec, cette fois, une constante Q positive. Mais cet atome, lié à deux ou trois voisins, possède un environnement moins simple que l'atome d'hydrogène. Il est logique de penser que, par le même mécanisme de polarisation, les densités de spins sur les atomes adjacents apportent des contributions supplémentaires. Cela a primitivement été proposé par KARPLUS et FRAENKEL (38) pour le carbone 13 et repris ensuite pour l'azote :

$$a_{Ni} = Q_{NC}^N \rho_{Ni}^{\pi} + \sum_j Q_{CN}^N \rho_{Cj}^{\pi} \quad |15|$$

où ρ_{Ni}^{π} et ρ_{Cj}^{π} sont les densités de spin π dans l'atome Ni et ses voisins C_j , et les Q représentent les divers paramètres d'interaction $\sigma - \pi$. En pratique, les coefficients Q sont ajustés, lors de l'étude d'une famille de radicaux voisins, sur les résultats expérimentaux. Le tableau suivant montre que les diverses valeurs proposées ne sont pas en très bon accord et qu'on peut se dispenser de tenir compte de l'influence des atomes adjacents, leur action éventuelle étant du même ordre de grandeur que l'incertitude portant sur le coefficient à attribuer à l'atome central.

Q_{NC}^N (gauss)	Q_{CN}^N (gauss)	Réf .
+ 25		(39)
+ 20,9	+ 7,0	(40)
+ 28,4 ou + 23,8	avec - 1,5 " + 3,7	(41)
+ 30,9	+ 2,6	(42)
	- 5,0	(43)
+ 19,1	+ 9,1	(44)
+ 27,3	- 1,7	(45)

b) Couplage dipolaire

Par raison de symétrie, le tenseur de couplage dipolaire doit être cylindrique, et avoir pour axe principal celui de l'orbitale p.

Il peut s'écrire :

$$\frac{2}{5} C \langle r^{-3} \rangle \begin{vmatrix} -1 & . & . \\ . & -1 & . \\ . & . & +2 \end{vmatrix} \rho_{\pi}$$

Pour l'azote, on trouve (46) que $\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 3,1$ d'où le tenseur :

$$\begin{vmatrix} -16,8 & . & . \\ . & -16,8 & . \\ . & . & +33,6 \end{vmatrix} \rho_{\pi} \quad (\text{en gauss}) \quad |16|$$

Des écarts, assez faibles, à la forme cylindrique du tenseur ont été observés. Ils ont été attribués à l'influence d'orbitales différentes entre elles (47), ou à l'existence de mouvements de réorientation rapide du défaut (48) (49).

III - RESONANCE MAGNETIQUE ET TENSEURS HYPERFINS .

1°) L'HAMILTONIEN DE SPIN

L'interprétation des spectres de résonance magnétique est basée sur l'hamiltonien de spin $\mathcal{H}_S$ (50) opérateur fictif où ne figurent que les variables de spin. Il donne, au second ordre, les mêmes états propres que l'hamiltonien total $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_m$, où $\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien précédent de la chimie quantique, et $\mathcal{H}_m$ celui qui contient les interactions magnétiques. Ce sont les paramètres de $\mathcal{H}_S$ qui font le lien avec Ψ .

Pour un radical organique, on peut écrire :

$$\mathcal{H}_S = g_e \beta_e \vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \sum_k g_k \beta_k \vec{H}_0 \cdot \vec{I}_k + \sum_k \vec{S} \cdot \vec{T}_k \cdot \vec{I}_k \quad |17|$$

où H_0 est le champ magnétique extérieur.

- . le premier terme représente l'interaction Zeeman électron-champ
- . le deuxième terme représente l'interaction Zeeman noyaux-champ
- . le troisième terme représente l'interaction hyperfine.

Cette écriture contient plusieurs simplifications :

- a) Le couplage spin-orbite introduit une légère contribution orbitale au paramagnétisme, par l'intermédiaire d'éléments de matrice non nuls du moment orbital entre le niveau fondamental et les niveaux électroniques mono-excités. Il faudrait en principe écrire le premier terme :

$$\beta_e \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$$

où g est le tenseur spectroscopique. Les déviations $g_{ik} - g_e$, pour un radical à spin délocalisé correspondent (51) à une somme de termes venant des différentes orbitales de liaison des atomes du squelette, chacun étant proportionnel au coefficient de couplage spin orbite Λ_k de l'atome correspondant.

Nous devons négliger ici ces différences pour deux raisons :

1. Les écarts $g_{ij} - g_e$ sont faibles ($\sim 10^{-3}$) dans les radicaux usuels qui contiennent carbone, azote, oxygène dont les Λ_k sont petits.

2. Alors qu'en liquide la mesure de $3^{-1} [\text{Tr}(\tilde{g}) - g_e]$ est facile, en phase solide, la détermination des éléments de $\tilde{g}$, par la mesure du champ au centre du spectre de R. P. E. est difficile ou impossible, à cause de l'existence des sites inéquivalents qui donnent des spectres différents superposés et légèrement décalés, et aussi de la largeur plus grande des raies. Comme de plus, nous avons vu que le lien de ce tenseur à ψ n'est pas direct, disons qu'il n'est pas, pour nous, une observable satisfaisante, et qu'on peut, sans dommage pour le traitement ultérieur, utiliser l'écriture de [17].

b) Les radicaux étudiés peuvent être considérés comme isolés et nous pouvons négliger les interactions, dipolaire ou d'échange, entre les spins électroniques.

Ainsi, pour l'imidazole, la concentration moyenne en radicaux est de l'ordre de $M/5.000$; pour une distribution homogène en volume, il y a un radical tout les $80 \text{ \AA}$, ce qui donne un élargissement dipolaire de l'ordre de 5.10^{-2} gauss, qui est négligeable devant la largeur des raies.

c) Nous négligeons les termes d'interaction spin nucléaire - spin nucléaire qui sont toujours faibles, de l'ordre du Kc/s.

2°) NIVEAUX D'ENERGIE (52 - 54)

Dans l'approximation précédente, on peut traiter séparément le couplage de l'électron avec chaque noyau. Traitons le problème pour un seul noyau n de spin I :

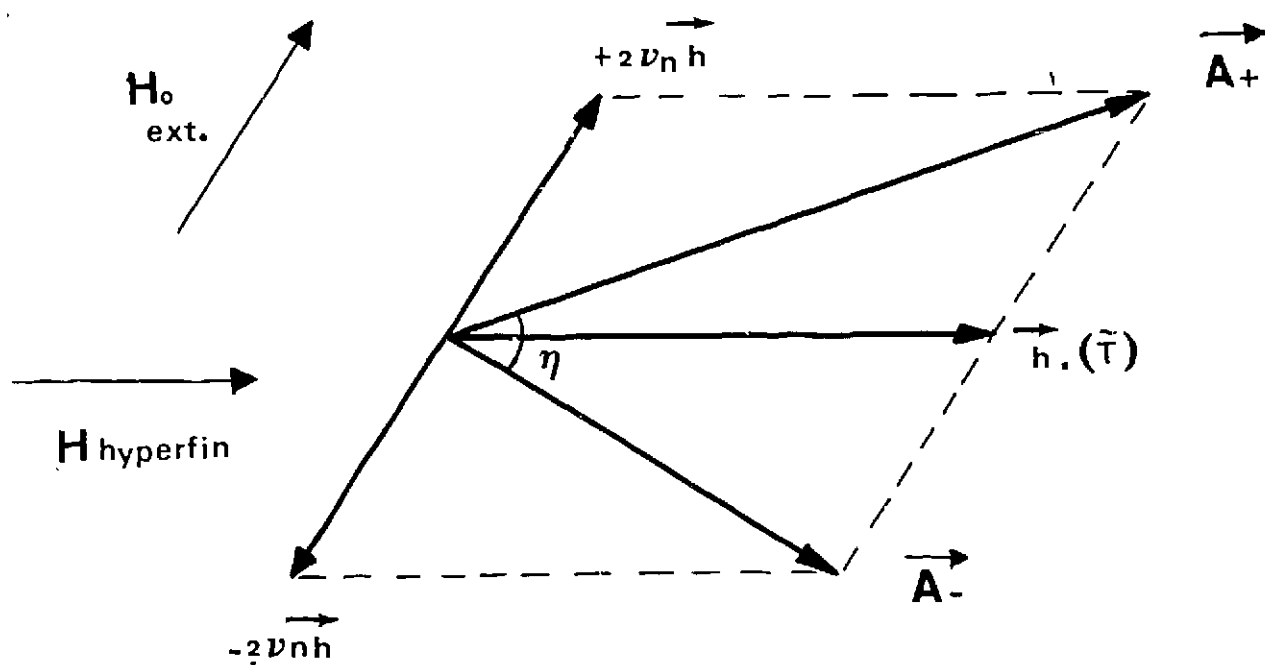
$$\mathcal{H}_S = g_e \beta_e \vec{H}_0 \cdot \vec{S} - g_n \beta_n \vec{H}_0 \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{T} \cdot \vec{I}$$

En résonance, dans les champs couramment utilisés (3300 gauss, soit 9200 Mc/s), le premier terme est prépondérant et les deux suivants sont des perturbations : au premier ordre, $\vec{S}$ est quantifié le long de $\vec{H}_0$ (de vecteur unitaire $\vec{h}$).

$$\mathcal{H}_S = \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e H_0 \pm \frac{1}{2} (\vec{h} \cdot \vec{T} \mp 2 g_n \beta_n H_0 \vec{h}) \cdot \vec{I} \quad |18|$$

ou bien, en divisant par $g_e \beta_e$

$$\mathcal{H}_S = \pm \frac{1}{2} H_0 \pm (h \cdot (\vec{T})_{\text{gauss}} \mp 2 \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right) H_0 \vec{h}) \cdot \vec{I}$$



(cas : $\nu_n < |T_{ij}|$)

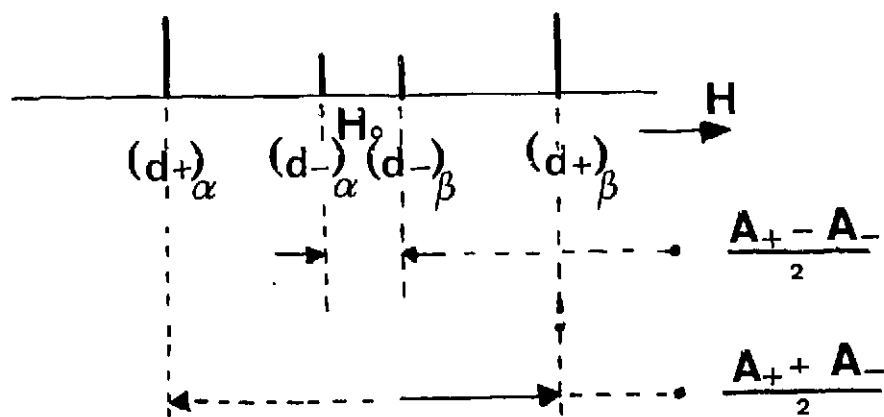
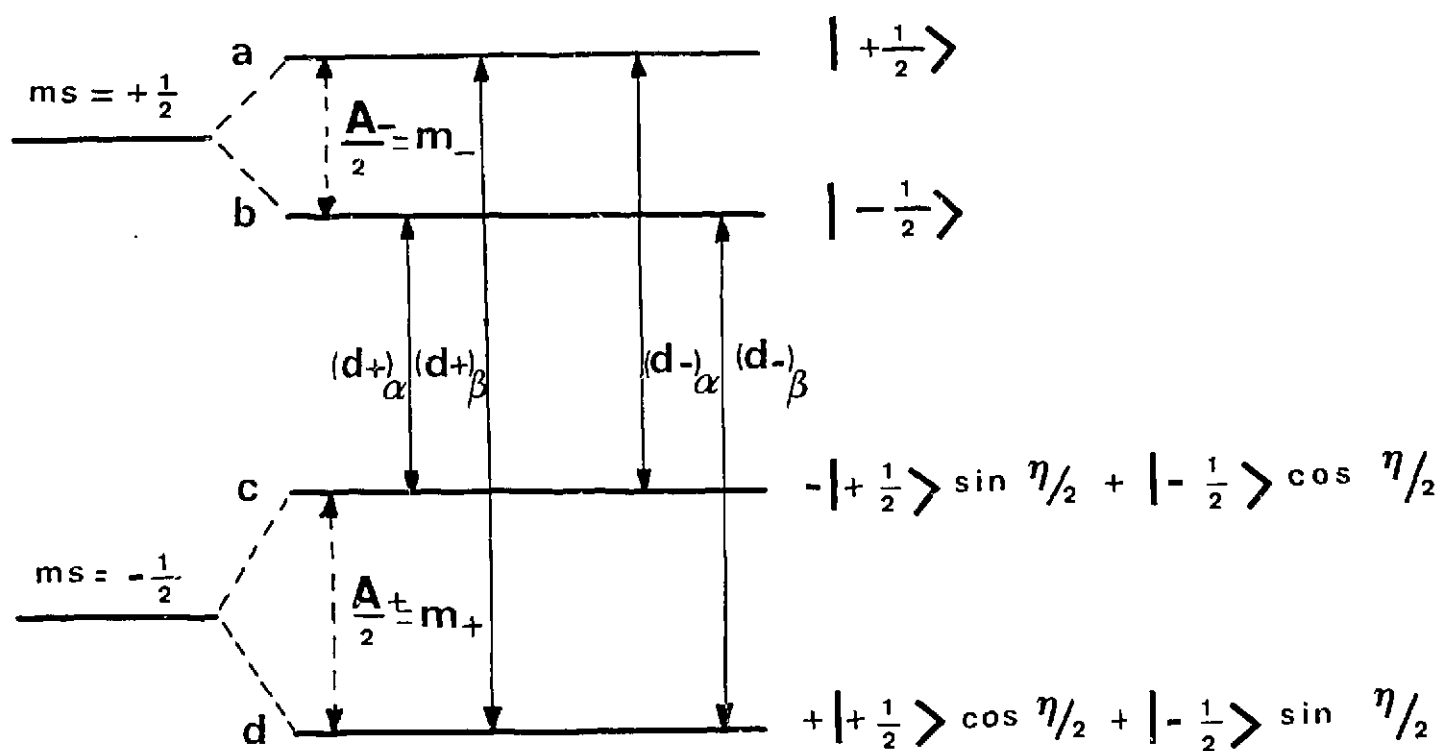


FIGURE 6

Addition vectorielle à l'endroit du noyau
des champs magnétiques le quantifiant.
Niveaux d'énergie et Transitions de R.P.E.

Cette équation permet d'exprimer les couplages en gauss, unité usitée en R. P. E., où l'on travaille à fréquence fixe et en balayage de champ*.

Les second et troisième terme sont souvent du même ordre de grandeur ; le spin nucléaire I n'est donc pas, en général, quantifié suivant $\vec{H}_0$, mais suitant la résultante de ce champ et du champ hyperfin (figure 6). Ces champs ne sont pas colinéaires sauf si H_0 est parallèle à un axe principal de $\vec{T}$.

Les deux directions possibles de quantifications de $\vec{I}$:

$$\vec{A}_{\pm} = \hbar \cdot (\vec{T}_{\pm} \pm 2 \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right) H_0)$$

pour un angle η tel que $\cos \eta = \frac{\vec{A}_{+} \cdot \vec{A}_{-}}{A_{+} A_{-}}$

avec $A_{\pm} = |\vec{A}_{\pm}|$

en diagonalisant séparément les deux hamiltoniens :

$$\mathcal{H}_S(\pm) = \pm \frac{1}{2} H_0 \pm \frac{1}{2} \vec{A}_{\pm} \cdot \vec{I}$$

On obtient les niveaux d'énergie :

$$E_{\pm m_i}^{(+)} = \pm \frac{1}{2} H_0 \pm \frac{1}{2} m_i A_{\pm}$$

soit quatre niveaux a, b, c, d, (figure 6), dans le cas où $I = \frac{1}{2}$.

En E. N. D. O. R., où H_0 est fixe et où l'on balaye en fréquence, l'unité utilisée est plutôt le Mc/s. En divisant [18] par h (constante de Planck) on a :

$$+ \frac{1}{2} \nu_e \pm \frac{1}{2} (\hbar \cdot (\vec{T})_{Mc/s} \pm 2 \nu_n \hbar) \cdot \vec{I}$$

et

$$(\vec{T})_{Mc/s} = \frac{\nu_e}{H_0} (\vec{T})_{gauss} = 2,8025 (\vec{T})_{gauss}$$

3°) RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R. P. E.)

3.1 - Transitions de R. P. E.

Il existe deux types de transitions électroniques : les transitions :

- . d+, "permises" : $b \longleftrightarrow c$ et $a \longleftrightarrow d$ qui correspondent à $\Delta_{m_S} = \pm 1$, " $\Delta_{m_i} = 0$ "
- . d-, "interdites" : $a \longleftrightarrow c$ et $b \longleftrightarrow d$ qui correspondent à $\Delta_{m_S} = \pm 1$, " $\Delta_{m_i} = \pm 1$ "

Elles sont provoquées par l'hamiltonien de perturbation :

$$\mathcal{H}_1(t) = 2 g_e \beta_e H_1 \cos \omega t \vec{S}_x$$

où H_1 est l'amplitude de l'onde hyperfréquence dans la cavité

ω sa fréquence

et x sa direction, perpendiculaire à $\vec{H}_0$

Les intensités relatives des quatre raies de R. P. E. sont proportionnelles aux probabilités de transitions qui valent :

$$W(d_+)_{\alpha} = W(d_+)_{\beta} = K \langle b | c \rangle = K \langle a | d \rangle = K \cos^2 \eta/2$$

$$W(d_-)_{\alpha} = W(d_-)_{\beta} = K \langle a | c \rangle = K \langle b | d \rangle = K \sin^2 \eta/2$$

avec

$$K = \frac{g_e^2 \beta_e^2 H_1^2}{2n}$$

Cela donne quatre raies deux à deux égales.

Mis à part le cas où $|T_{ij}| \ll 2\nu_n$, ce qui donne $\eta \simeq \pi$, et les raies d+ d'intensité nulle, deux autres cas particuliers importants apportent également des résultats plus simples. Celui où $|T_{ij}| \gg 2\nu_n$, et celui où l'interaction hyperfine est isotrope ou très peu anisotrope. Dans ces deux cas $\eta \simeq 0$, et seules les raies d+ subsistent (d'où leur nom de transitions permises).

Les spectres s'analysent alors comme ceux des radicaux en solution, et l'on déduit le couplage qui correspond à une orientation donnée du radical, de la mesure de l'écart entre ces raies.

Enfin, de manière générale, maintenant, pour un radical où le spin S est couplé avec N spins nucléaires I , le nombre total de niveaux est de :

$$2 (2I + 1)^N$$

le nombre total de raies de

$$(2I + 1)^{2N} \quad \text{dont} \quad (2I + 1)^N$$

raies "permises".

3.2 - LARGEUR DES RAIES DE R. P. E. - RESOLUTION

Les raies des spectres de R. P. E. de radicaux orientés à l'état solide sont essentiellement inhomogènes. Leur largeur moyenne est de 2 à 4 gauss. Cette largeur provient des spins nucléaires faiblement couplés du radical, et surtout des couplages dipolaires de l'électron avec les noyaux des molécules proches voisines du radical, comme le montre la diminution de largeur après deutériation.

Ainsi, le couplage le long du dipole d'un électron et d'un proton situés à $3 \text{ \AA}$ de distance est de 2 gauss. La résolution des spectres, donnée par la comparaison des couplages à cette largeur moyenne, est donc médiocre. Sans parler de l'effet de l'inéquivalence des sites, il suffit que, par délocalisation du spin S, le nombre de noyaux couplés ne soit pas très petit pour que le spectre soit difficilement déchiffrable, étant mal résolu par le chevauchement d'un grand nombre de raies.

Nous pouvons donc mesurer concrètement les limites pratiques de la spectroscopie de R. P. E. appliquée à l'étude des radicaux organiques à l'état solide : seuls certains cas favorables, qui ont un petit nombre de noyaux couplés, ou quelque trait caractéristique (tel le couplage avec les protons d'un groupement méthylène ou méthyle qui domine le spectre) peuvent conduire à une identification et une étude sérieuse. Ainsi, bien que très souvent les couplages avec les protons soient de l'ordre de grandeur de $2\nu_H$ (pour $H_0 = 3200$ gauss) l'analyse simultanée des transitions "permises" et "interdites" n'a pu être faite qu'en quelques cas très simples (53) (28). On se contente d'habitude d'analyser les spectres pour des orientations où ils ne sont pas compliqués par la présence de transitions "interdites" intenses. En effet, la plage d'orientations et de couplages où ces transitions sont plus grandes ou comparables aux transitions permises est relativement réduite (car le plus souvent $\eta/2$ est faible). Le couplage mesuré par l'écart entre raies permises est alors faux, mais il est rarement corrigé, car cette inexactitude est de l'ordre des erreurs de mesure.

La détermination des couplages avec les noyaux d'azote est au contraire facile car

$$\nu_{N14} \simeq 1 \text{ Mc/s} \quad \text{à} \quad 3200 \text{ gauss}$$

Dans ce cas, l'approximation $|T_{ij}| \gg 2\nu_N$ est justifiée et l'on n'observe que les transitions d_+ .

4°) DOUBLE RÉSONANCE E. N. D. O. R.

Les conclusions précédentes montrent la nécessité d'une technique plus puissante adaptée à la mesure précise des couplages hyperfins. La double résonance E. N. D. O. R. , introduite en 1956 par FEHER (55), répond parfaitement à ce problème. Elle a permis de décrire de manière spectaculaire la fonction d'onde de l'électron des centres F dans les halogénures alcalins par la mesure précise des couplages avec les spins nucléaires de jusqu'à huit couches successives entourant le défaut (56). Son application à l'étude des radicaux organiques orientés est récente, le nombre de cas étudiés restreint (57-61).

Récemment, les études des radicaux en solution (62) et des molécules dans leur état triplet (63) ont également été abordées par E. N. D. O. R.

4.1 - PRINCIPE ET AVANTAGES

Cette méthode consiste à superposer aux champs H_0 et H_1 , un champ H_2 de radiofréquence, perpendiculaire à H_0 , qui est balayé en fréquence, ceci afin de provoquer des transitions nucléaires entre les niveaux $a \leftrightarrow b$ ou $c \leftrightarrow d$. Le signal de R. P. E. , partiellement saturé (l'optimum de signal E. N. D. O. R. correspond à $\gamma_e^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$) sert à la fois de détecteur et d'amplificateur de ces transitions. Au passage sur une transition, il varie légèrement d'intensité, et la mesure simultanée de la fréquence où se produit ce changement fournit directement la valeur de $A-/2$ (qui correspond à la transition de fréquence basse) ou $A+/2$ (qui est la transition de fréquence haute). Un premier avantage évident de cette méthode est que le nombre de transitions est beaucoup plus réduit qu'en R. P. E. : il est de $(2n + 3n')$ pour un radical où l'électron est couplé avec n spins $\frac{1}{2}$ et de n' spins 1 . Le second avantage sur la R. P. E. est que la résolution, et donc la précision des mesures sont environ cent fois plus grandes, car les raies sont très fines : de 10 à 200 Kc/s de large en moyenne. En effet, le terme d'interaction hyperfine de l'électron avec les noyaux des molécules voisines , qui donnait leur largeur aux raies de R. P. E. , contribue maintenant simplement à celle de la raie E. N. D. O. R. intense, centrée sur ν_n appelée raie des noyaux distants. En effet, la diffusion de spins met en jeu un grand nombre de spins distants qui résonnent dans le champ H_0 , le champ hyperfin étant pour eux faible ou négligeable, ce qui ne déplace pratiquement pas leur fréquence de résonance. La figure 7 montre, à titre d'exemple, pour le radical A de l'Imidazole lorsque $H \parallel c$, les transitions E. N. D. O. R. $A + /2$ et $A - /2$ relatives à plusieurs protons ainsi que la raie intense des protons distants centrée sur 13,9 Mc. Nous voyons que ces transitions $A + /2$ et $A - /2$ sont approximativement centrées sur ν_n Ceci correspond à l'approximation que nous avons faite :

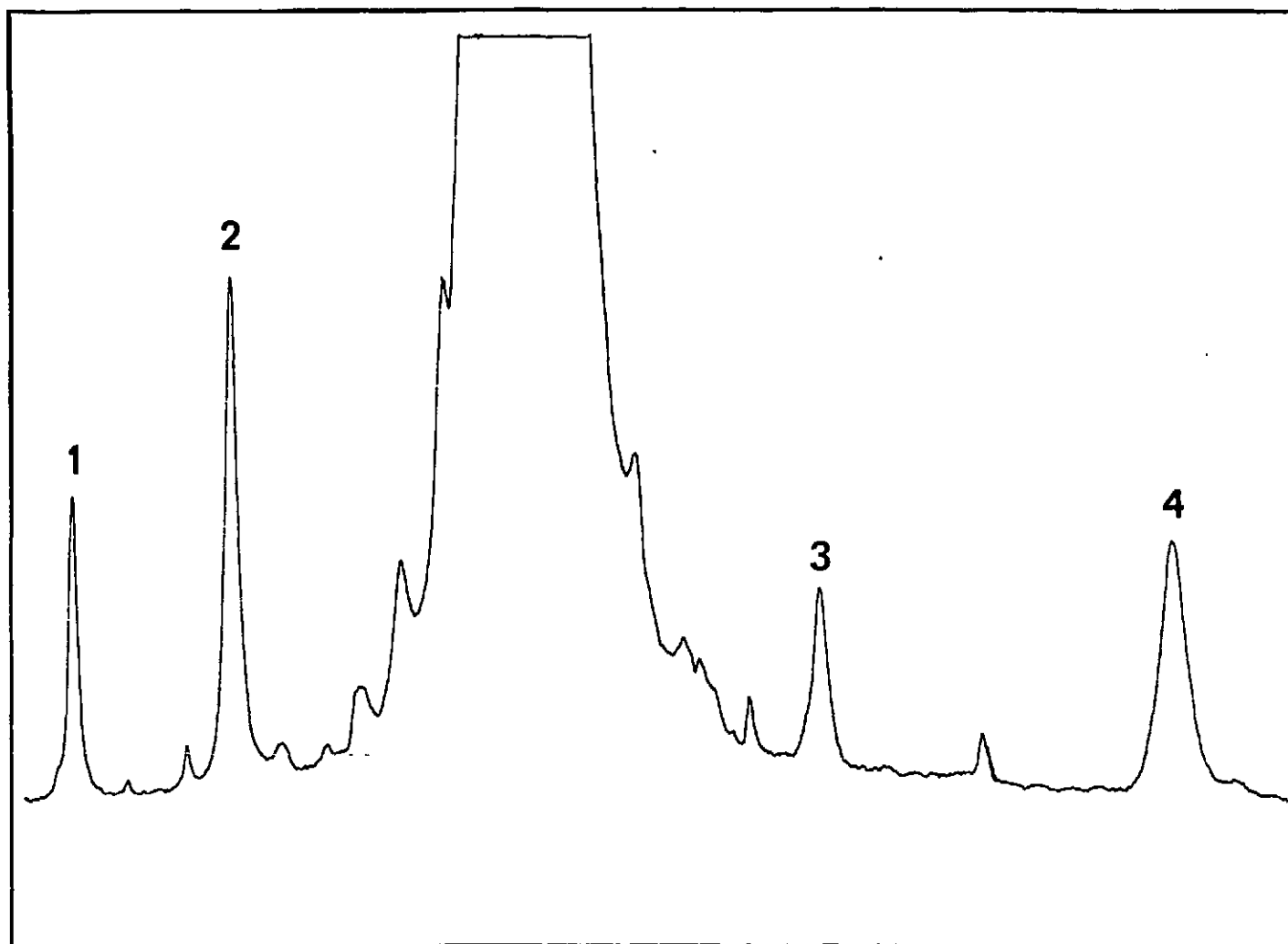


FIGURE 7

Exemple de spectre E. N. D. O. R. autour de $\nu_H = 13,99$ Mc/s
Imidazole è Radical A - Orientation : axe C.

Transitions observées

. <u>Proton 3A</u>	1 : $A+/2$ = 17,435 Mc/s
	4 : $A-/2$ = 10,797 Mc/s
. <u>Proton 4A</u>	2 : $A+/2$ = 16,100 Mc/s
	3 : $A-/2$ = 12,322 Mc/s

Protons distants centrée sur 13,99 Mc/s

le balayage en fréquence n'est pas linéaire.

$$\left| \frac{A}{2} \right| \sim \left| \frac{a}{2} + \nu_n \right| \quad |20|$$

où a est le couplage pour cette orientation, qui vaut à peu près l'écart entre les deux fréquences mesurées.

Dans le cas contraire où $a > 2 \nu_n$, les deux raies E.N.D.O.R. seraient centrées sur $\sim a/2$ et leur écart vaudrait $\sim 2 \nu_n$ (figure 8).

Ces remarques permettent le classement des raies observées. Le calcul exact des tenseurs de couplage à partir des fréquences des transitions mesurées, est donné au § 5.

4.2. - MECANISME DE L'E. N. D. O. R. - INTENSITE DES RAIES

FEHER (64) puis SEIDEL (65) ont proposé le mécanisme suivant pour l'E. N. D. O. R. des centres F dans les cristaux ioniques : soit T_1 le temps de relaxation directe entre les niveaux b et c et T_x le temps de relaxation transverse pour la transition interdite $a \leftrightarrow c$ (figure 8). Si l'on se place, et sature, la raie de R. P. E. qui correspond à la transition $b \leftrightarrow c$, et que l'on connecte les niveaux a et b par la transition E. N. D. O. R., il apparaît une deuxième voie de relaxation de b vers c qui utilise T_x . On peut alors considérer que le temps de relaxation T_1 est modifié de la quantité T_x/T_1 , ce qui amène une variation de χ'' , donc du signal de R. P. E.

D'autres mécanismes, comme celui des déplacements par la radiofréquence des "paquets de spins" qui composent la raie de R. P. E. (66) ou celui de la levée de polarisation dynamique par les transitions E. N. D. O. R. (67) ont été proposés, mais aucun ne prétend expliquer quantitativement le mécanisme d'E. N. D. O. R., pour lequel à ce jour il n'existe pas de théorie. Citons à ce propos l'opinion de GESHWIND (68) : "The actual details of the E. N. D. O. R. process are exceedingly complex and many different mechanisms are separately and jointly operative under different conditions. The complexity of the process arises from the fact that one is dealing with a multilevel system with different relaxation rates between different levels. Even (for the simplest case), the populations must be described by four coupled rate equations with many of the relaxation rates unknown. The performance of E. N. D. O. R. is therefore usually reduced to a knob twiddling exercise".

Dans le cas d'interactions hyperfines anisotropes, T_1 , T_x et les probabilités de transitions W_{12} , W_{34} dépendent tous de la directions des axes des tenseurs par rapport à $\vec{H}_0$, ce qui fait varier l'intensité des raies E. N. D. O. R. en fonction de l'orientation.

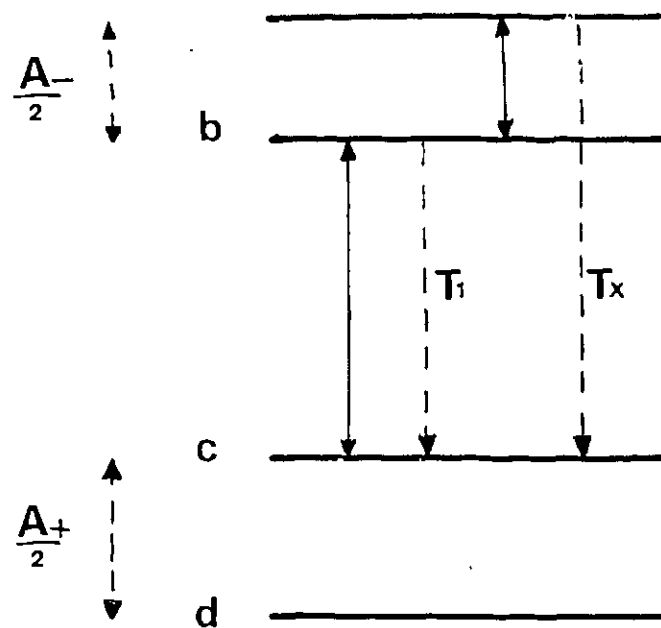
WHIFFEN (69) a donné, par un calcul de perturbations, la dépendance de W_{12} et W_{34} avec l'orientation pour un tenseur anisotrope de valeurs principales a_{xx} , a_{yy} , a_{zz} . Si H_0 est aligné suivant z et H_2 suivant x, les transitions induites par l'hamiltonien de perturbation :

$$\mathcal{H}'_2 = g_n \beta_n H_2 \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \vec{S}_x - \vec{I}_x \right)$$

vont donner :

$$W_{12} = \left(\frac{g_n \beta_n H_2}{2} \right)^2 \cdot \left(1 - \frac{a_{xx}}{2 \nu_n} \right)^2 \quad \text{pour la transition } A+2$$

$$W_{34} = \left(\frac{g_n \beta_n H_2}{2} \right)^2 \cdot \left(1 + \frac{a_{xx}}{2 \nu_n} \right)^2 \quad \text{pour la transition } A-2$$



Transitions E.N.D.O.R.

Deux cas de figures possibles :

$$\frac{a}{2} < \nu_n$$

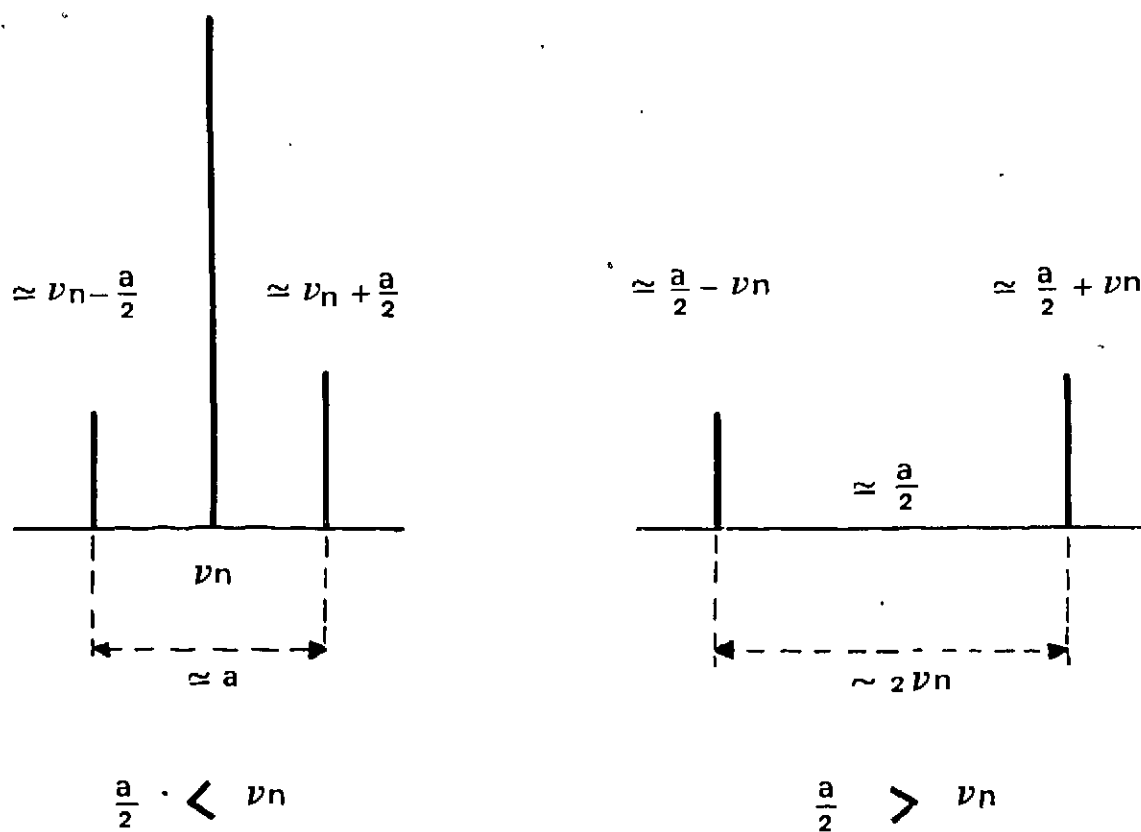
$$\frac{a}{2} > \nu_n$$


FIGURE 8

Mécanisme de l' E.N.D.O.R.

Le second terme, appelé facteur d'augmentation traduit l'accroissement par le champ hyperfin du champ radiofréquence vu par le noyau ; il varie avec l'orientation et pour un proton de caractère aromatique à 3200 gauss, il passe d'un facteur 2 à 4 pour la transition $A+ / 2$ et de 0 à 2 pour la transition $A - / 2$.

5°) DETERMINATION PRATIQUE DES TENSEURS HYPERFINS PAR L'E.N.D.O.R. -

5.1. - METHODE

La détermination précise des tenseurs hyperfins $\tilde{T}$ est donnée ici dans le cadre des calculs précédents. Les corrections de second ordre provenant des termes S_+I_- et S_-I_+ seront ajoutés ultérieurement, dans des cas particuliers, si besoin est. Un tenseur $\tilde{T}$ symétrique de second ordre a six composantes indépendantes. Elles sont définies dans un repère x, y, z , orthogonal, appelé repère cristallographique, choisi à partir de la morphologie cristalline. En général, pour un cristal moléculaire, les axes principaux des $\tilde{T}$ ne coïncident pas avec les axes de symétrie cristalline. Au départ, on détermine (grâce aux mesures dénommées m_+ et m_- de $A+/2$ ou $A-/2$ (ou les deux)) par E. N. D. O. R., les composantes T_{ij} , puis la diagonalisation de ce dernier tenseur conduit aux valeurs principales et aux directions des axes principaux.

Soient h_i ($i = x, y, z$) les cosinus directeurs de $\vec{H}_0$ dans le repère x, y, z . L'expression |19| écrite en unités de fréquence, en notation tensorielle est :

$$m_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_j (h_i T_{ij} \pm 2 \nu_n h_j)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad |22|$$

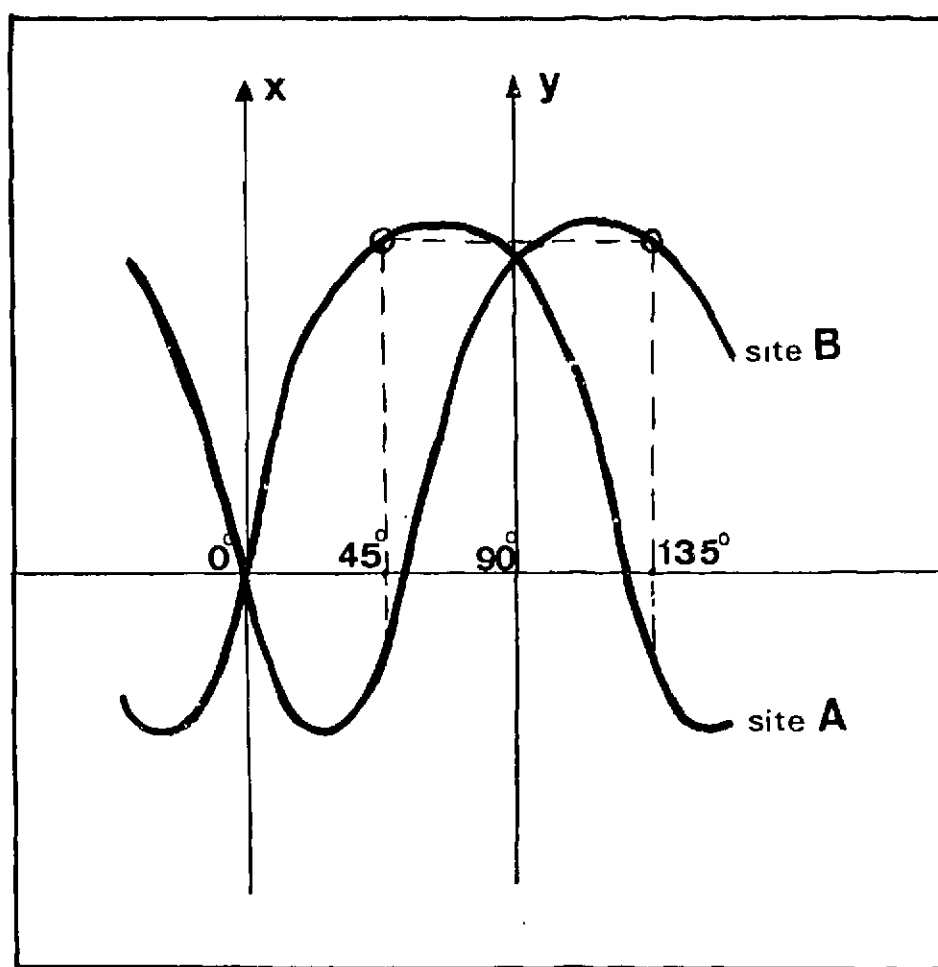
ou en développant :

$$m_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} & \left| h_x (T_{xx} \pm 2 \nu_n) + h_y T_{xy} + h_z T_{xz} \right|^2 \\ & + \left| h_y (T_{yy} \pm 2 \nu_n) + h_x T_{xy} + h_z T_{yz} \right|^2 \\ & + \left| h_z (T_{zz} \pm 2 \nu_n) + h_x T_{xz} + h_y T_{yz} \right|^2 \end{aligned} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad |23|$$

Il suffit de mesurer un jeu de six valeurs de m_+ ou m_- pour des orientations définies h_x, h_y, h_z , pour obtenir toutes les composantes du tenseur non diagonalisé. Pour cela il faut également mesurer ν_n pour chaque direction. Expérimentalement, les orientations choisies ne sont pas quelconques : on mesure m_+ et m_- (ou les deux) le long des axes x, y, z , et l'on trace également la variation de ces grandeurs dans chacun des trois plans xy, xz , et yz . Il est nécessaire de tracer complètement ces courbes lorsqu'on est couplé à plusieurs noyaux afin de distinguer les uns des autres, les jeux cohérents de valeurs de couplage qu'il faut affecter à chaque noyau.



Forme de la variation angulaire d'une transition d'E.N.D. O. R.



. Courbe de variation angulaire de deux sites inéquivalents dans le plan xy

FIGURE 9

Si H_0 est dans le plan xy et forme avec l'axe x un angle ψ , l'expression |23| donne :

$$m_{\pm}^2 = \frac{1}{4} \left\{ T_{xx}^2 \cos^2 \psi + T_{yy}^2 \sin^2 \psi + 4v_n (T_{xx} \cos^2 \psi + T_{yy} \sin^2 \psi) + 4v_n^2 \right. \\ \left. + T_{xy} (T_{xx} + T_{yy} + 4v_n) + 2 \sin \psi \cos \psi \right. \\ \left. + T_{xz}^2 \cos^2 \psi + T_{yz}^2 \sin^2 \psi + T_{xz} T_{yz} + 2 \sin \psi \cos \psi \right\} \quad |24|$$

Elle peut être écrite en fonction de l'angle 2ψ :

$$m_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[K_1 + K_2 \sin (2\psi + \psi_0) \right]^{\frac{1}{2}} \quad |25|$$

$$\text{où} \quad K_1 = \frac{T_{xx}^2 + T_{yy}^2}{2} + 2v_n (T_{xx} + T_{yy}) + 4v_n^2 + T_{xy}^2 + \frac{T_{xz}^2 + T_{yz}^2}{2}$$

$$K_2 = \left[\lambda^2 + \mu^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \text{tg } \psi_0 = \frac{\mu}{\lambda}$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \mu = \frac{T_{xx}^2 - T_{yy}^2}{2} + 2v_n (T_{xx} - T_{yy}) + \frac{T_{xz}^2 - T_{yz}^2}{2} \\ \lambda = T_{xy} (T_{xx} + T_{yy} + 4v_n) + T_{xz} T_{yz} \end{cases}$$

Par permutations circulaires (p. c.) on a les mêmes expressions dans les plans xz et yz .

L'expression |25| montre que la courbe de variation de m_+ ou m_- est d'allure sinusoidale, de période π , avec des extrema plus pointus du côté où m_+ se rapproche de la valeur de v_n , plus plats du côté où cette grandeur en est le plus écartée (figure 9).

Quand l'interaction hyperfine est peu anisotrope on a $K_1 \gg K_2$, et au premier terme du développement limité, la courbe est une sinusofde.

En pratique, il faut résoudre un système de six équations de la forme de l'expression |23|. Nous en prenons trois suivant les axes x, y, z :

$$T_{xx}^2 + 4 v_n T_{xx} + T_{xy}^2 + T_{xz}^2 - 4 \left[(m_+^2)_{xx} - v_n^2 \right] = 0 \quad |26|$$

(+ p. c.)

qui donnent au mieux la valeur du terme diagonal correspondant (ici T_{xx}), et trois à 45° dans les plans xy, xz et yz, qui donnent au mieux le terme non diagonal T_{ij} correspondant au plan étudié ij :

$$T_{xx}^2 + T_{yy}^2 + 4 v_n (T_{xx} + T_{yy}) + 8 v_n T_{xy} + 2 T_{xy} (T_{xx} + T_{yy})$$

$$+ 2 T_{xz} T_{yz} - 8 \left[(m_+^2)_{45^\circ xy} - v_n^2 \right] = 0 \quad |27|$$

(+ p. c.)

Ce système de six équations à six inconnues du second degré est résolu en ordinateur*, par une méthode de NEWTON** . Il faut introduire, pour amorcer le processus d'itérations, des valeurs approchées de départ, obtenues dans le cadre des approximations, faites en R.P.E., par :

$$(T_{ij})_0 = 2 (m_+^2)_{ij} + 2 v_n \quad 20$$

Cependant, quand on possède suffisamment de données, il est possible de mesurer individuellement les composantes de tenseurs :

. Si l'on peut mesurer à la fois A_+ et A_- le long d'un axe (x par exemple) on aura :

$$(m_+^2)_{xx} - (m_-^2)_{xx}$$

$$T_{xx} = \frac{\quad}{2 v_n} \quad (+ p. c.) \quad |28|$$

. De même à 45° dans le plan xy l'expression

$$T_{xy} = \frac{(m_+^2)_{45^\circ xy} - (m_-^2)_{45^\circ xy}}{2 v_n} + \frac{T_{xx} + T_{yy}}{2} \quad |29|$$

donnera T_{xy} si T_{xx} et T_{yy} ont pu être calculés par |28|

*

IBM 360 - Laboratoire de Calcul Numérique - C.E.N.G.

**

Nous remercions M. J. DOUADY (C.O.P. et L.C.N.) pour la composition de ce programme et pour son aide.

5.2. - AMBIGUITES LIEES A LA PRESENCE DE SITES INEQUIVALENTS

Nous avons choisi d'exposer ce problème sur l'exemple de l'Imidazole ; pour d'autres cristaux de symétries différentes, le nombre de sites peut être différent, mais la difficulté se pose en termes sensiblement analogues. Le cristal d'Imidazole est monoclinique (voir page 69) et possède une cellule unitaire centrosymétrique qui contient 4 molécules. Les radicaux occupent une place semblable aux molécules parentes, ils ont les mêmes éléments de symétrie que celles-ci dans le cristal : l'axe binaire y et le plan miroir xz . A une direction l, m, n , d'une molécule donnée de la maille unitaire correspondent trois autres : $l, \bar{m}, n$; $\bar{l}, m, \bar{n}$; $\bar{l}, \bar{m}, \bar{n}$. L'interaction hyperfine ne distingue pas l'inversion, ce qui donne deux sites magnétiquement inéquivalents : l, m, n , et $\bar{l}, \bar{m}, \bar{n}$. Ces sites deviennent équivalents suivant les directions $x, 0, 0$; $0, y, 0$; $0, 0, z$ et le plan $x, 0, z$. Il est facile de voir que, pour les tenseurs hyperfins, le passage d'un site à l'autre laisse les termes diagonaux et T_{xz} inchangés et change les signes de T_{xy} et T_{yz} .

Dans les plans xy et yz , il y a donc deux courbes m_+ (et deux courbes m_-) en fonction de l'orientation, qui correspondent aux deux sites, et qui coïncident le long des axes x, y, z . Dans le plan miroir elles coïncident complètement.

Le problème consiste à savoir comment associer entre elles les courbes des trois plans, ou encore, comment choisir le jeu des six équations à résoudre pour qu'ils correspondent tous au même site. Cela revient en fait à déterminer les signes relatifs des termes non diagonaux des tenseurs de couplage, pour lesquels il existe 8 associations possibles couplées par paires de sites :

T_{xy}	T_{xz}	T_{yz}	site A	site B	
+	+	+	" "	" "	
-	+	-	" "	" "	
+	-	+	" "	" "	(30)
-	-	-	" "	" "	

L'étude numérique des expressions $|24|$ montre qu'en général le terme T_{xz} $T_{yz} \cdot 2 \sin \psi \cos \psi$, est trop petit par rapport aux autres pour qu'on puisse sans erreur déterminer son signe par rapport à T_{xy} .

Il faut employer d'autres méthodes pour lever l'ambiguïté.

a) MORTON suggère (9) d'étudier les spectres qui correspondent à une orientation du champ magnétique aligné suivant l'axe ternaire du trièdre x, y, z. En effet, si dans chacun des plans xy, xz, et yz, la contribution des termes non diagonaux vient essentiellement du terme relatif au plan considéré, en se plaçant maintenant à distance égale des trois, ces termes doivent intervenir à poids égal, et l'examen des fréquences de transitions E. N. D. O. R. doit permettre de discriminer le couple de jeu de signes qui correspond aux deux sites réels.

b) On peut aussi envisager d'essayer chacun des huit systèmes d'équations possibles, et parmi les tenseurs résultats de rechercher les deux qui ont des composantes égales en valeur absolue et dont les signes relatifs sont ceux des deux sites.

c) Une dernière méthode consiste à utiliser, si elles existent, les données cristallographiques de coordonnées d'atomes. Au départ on calcule avec ces données les directions approximatives que doivent avoir les axes principaux du tenseur considéré, soit :

$$l_1, m_1, n_1$$

$$l_2, m_2, n_2$$

$$l_3, m_3, n_3$$

si

$$\begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{vmatrix}$$

est le tenseur diagonal cherché, on aura

$$T_{xx} = T_1 l_1^2 + T_2 l_2^2 + T_3 l_3^2 \quad (+ p. c.) \quad |31|$$

$$T_{xy} = T_1 l_1 m_1 + T_2 l_2 m_2 + T_3 l_3 m_3 \quad (+ p. c.) \quad |32|$$

A partir des valeurs approximatives de départ $(T_{xx})_0, (T_{yy})_0, (T_{zz})_0$ obtenues par |20| sur lesquelles il n'y a pas d'ambiguïté de signes, on calcule T_1, T_2, T_3 à l'aide des trois équations |31|, qui sont ensuite reportées en |32|. Les valeurs trouvées sont approximatives, mais elles ont le signe convenable qui nous manquait, et conduisent au bon choix d'équations.

Malgré tout, lorsqu'un terme non diagonal est faible, ce qui signifie qu'axe principal et axe cristallographique ne sont écartés que de quelques degrés, aucune méthode n'est sûre.

Dans ce cas, l'ambiguïté du signe de ce terme par rapport aux deux autres subsiste.

REMARQUE

Inversement, la dualité des sites peut être parfois utilisée pour compléter un jeu cohérent de données. Supposons que dans le plan xy , il nous manque à 45° les valeurs de m_+ et de m_- relatives au site fixé par les données choisies dans d'autres plans. Comme le montre la figure 10 il suffit pour l'obtenir de prendre la valeur relative à l'autre site avec l'équation |21| écrite pour $\psi = 135^\circ$.

IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1°) MONOCRISTAUX

1.1 - PURIFICATION DE L'IMIDAZOLE

L'Imidazole étudié , de qualité "purum" provient de la firme "Fluka". Nous l'avons purifié au Laboratoire par fusion de zones. Nous utilisons l'appareil commercial D. A. M. à tubes vertical, qui possède douze zones chaudes distantes de 6 cm les unes des autres, ou l'appareil S. N. P. A. à tube quasi horizontal. Le produit , très hygroscopique doit être parfaitement séché avant d'être introduit, sous atmosphère d'argon, dans le tube de fusion de zones qui est ensuite scellé. Le réglage de ces appareils est assez délicat : pour purifier, il faut utiliser des températures peu supérieures au point de fusion (90°C), et des vitesses de passage assez rapides (3cm/heure) le produit semblant se dégrader légèrement à l'état fondu (apparition d'une coloration jaune-brun). La présence d'impuretés, dont l'eau , accélère ce phénomène. La pureté a été vérifiée par l'absence de coloration. la spectrométrie de masse et la Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.).

1.2. - ELABORATION DE MONOCRISTAUX

Nous avons obtenu des cristaux clairs incolores et transparents, soit directement dans le tube de fusion de zones, soit dans des fours. Ceux-ci utilisent la technique de BRIDGMAN-STOCKBARGER de solidification lente du corps fondu. Le cristal est formé dans une ampoule de pyrex à extrémité pointue, pour amorcer le germe, qui est descendue lentement dans un gradient de température.

Extérieurement, les cristaux formés paraissent convenables, mais cependant , les défauts au parallélisme de mêmes faces de clivage indiquent l'existence d'un effet de mosaïque qui joue sur quelques degrés et qui peut provenir des contraintes au refroidissement.

1.3 - SUBSTITUTIONS ISOTROPIQUES CRISTAUX D'IMIDAZOLE DEUTERIÉS

La deutériation est une méthode très utile à l'analyse des spectres de R. P. E. . En effet, en première et excellente approximation, la substitution proton-deutérium ne change pas la distribution de spin. Donc, dans un radical, le rapport des couplages est égal à :

$$\frac{(T_{ij})_H}{(T_{ij})_D} = \frac{\gamma_H}{\gamma_D} = 6,5143 \quad |33|$$

Tout couplage qui n'est pas trop élevé avec un proton , passe, avec le deutérium correspondant, dans la largeur de raie ce qui simplifie le spectre . Si l'on sait deutérier spécifiquement en certaines positions, cela permet d'attribuer les couplages à des protons (deutérium) de positions déterminées. Les divers Imidazoles de la figure 10 ont été préparés en utilisant les méthodes décrites (71) et (72). La facilité d'échange des protons des différentes positions est dans l'ordre $1 > 2 \gg 4$ et 5. Ainsi (voie A) , on obtient ID₁ par simple recristallisation dans l'eau lourde à 20°C , alors qu'à 250°C, dans D₂O en autoclave on obtient ID₄ (voie B). Il suffit de revenir progressivement en arrière (C puis D) avec de l'eau légère, pour obtenir ID₃ puis ID₂.

Pour des raisons d'auto-association et d'échange rapide de H en 1, il n'est pas possible de deutérier sélectivement 4 ou 5.

De petites quantités de monocristaux d'ID₂ et d'ID₄ ont été obtenues comme précédemment pour IH₄ par fusion de zones ou méthode de BRIGMAN après purification . Au contraire il est impossible d'employer ces méthodes pour ID₁ et ID₃ car nous avons constaté par l'analyse de R. M. N. que dans le corps fondu protons ou deutérium des positions 1 et 2 s'interchangent ce qui donne finalement un mélange de corps. Les cristaux d'ID₁ ont pu être obtenus par évaporation lente à 20°C de solutions saturées dans le chloroforme deutérié ou l'eau lourde, et ceux d'ID₃ dans ces mêmes solvants protonés. Ces cristaux, fibreux et fragiles sont de qualité inférieure aux précédents, mais suffisants pour les études de R. P. E. . Les analyses de ces produits substitués, faites par R. M. N. des protons, nous ont montré que les échanges avaient été réalisés chaque fois à mieux que 90 %.

1.4. - TAILLE ET ORIENTATION

Les cristaux se brisent en aiguilles qui correspondent à l'axe c cristallographique (73). Le clivage mécanique ou par choc thermique dans l'azote liquide des blocs cristallins obtenus par solidification lente, permet de dégager des faces planes. Nous avons trouvé par R. P. E. qu'elles correspondent souvent au plan cristallographique bc, ce qui a été vérifié par diffraction de rayons X*.

* Nous remercions Messieurs DUCROS et CHARBIT pour ce travail.

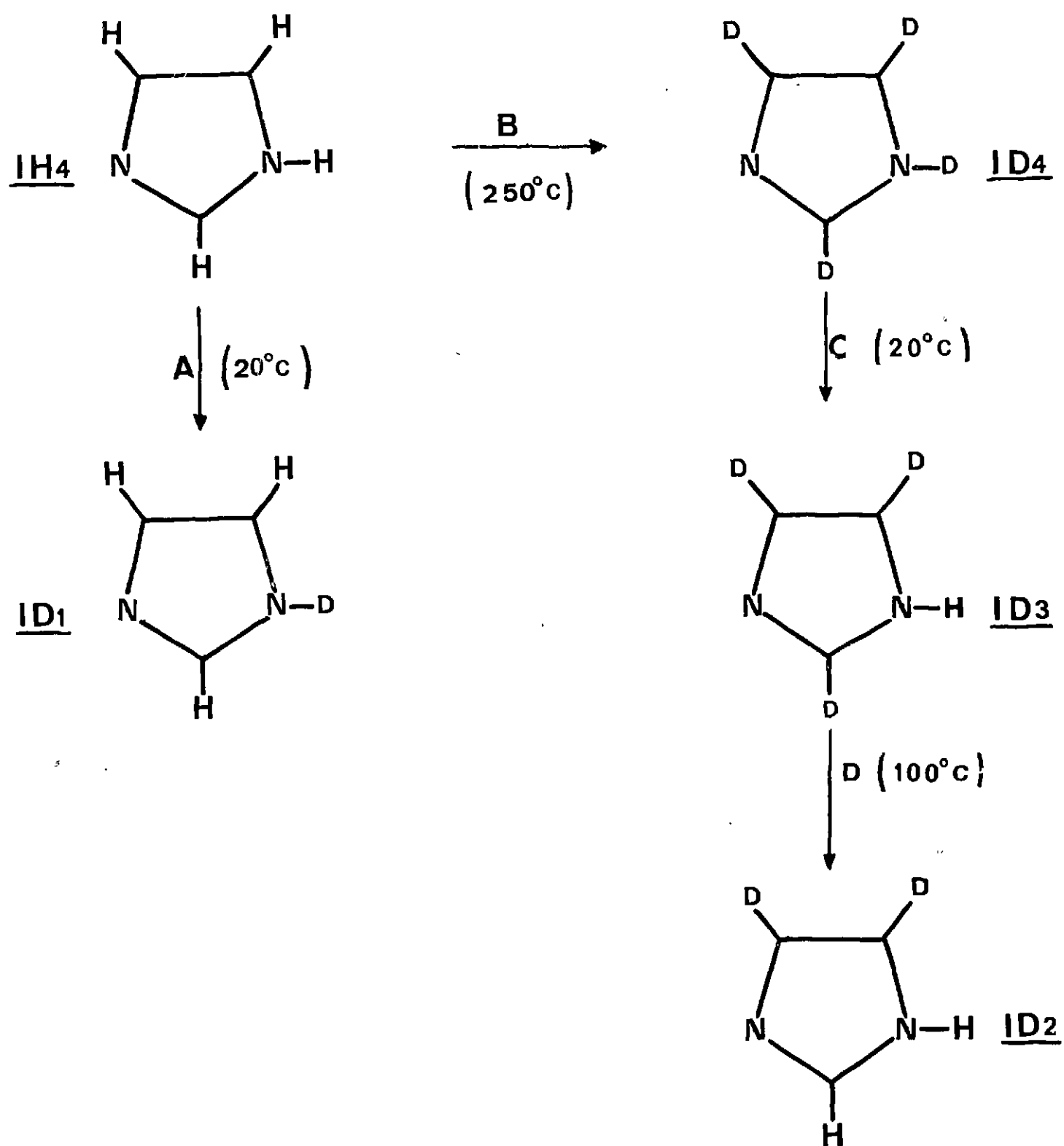


FIGURE 10

FORMULES DES DIVERS IMIDAZOLES DEUTERIES

synthétisés pour cette étude

Pour les cristaux poussés en solution, ce plan apparaît aussi souvent comme le plus développé. La méfiance reste cependant nécessaire, en particulier pour les Imidazoles deutériés, car d'autres plans non identifiés peuvent apparaître. Sur la face bc ainsi obtenue on repère les striures qui correspondent à l'axe c .

Deux types de porte-échantillons, dont l'axe de rotation coïncide avec l'axe vertical de la cavité, sont utilisés :

- . ceux qui ont un plan de référence horizontal pour étudier les spectres du plan bc .
- . ceux à plan de référence vertical. Selon qu'on applique la face de clivage du cristal avec c horizontal ou vertical, on peut étudier les plans ac ou a^*b (avec a^* perpendiculaire à b et c).

C'est grâce à la présence, dans le plan a^*b ou le plan bc , de spectres de R. P. E. identiques pour des orientations symétriques par rapport à deux axes orthogonaux que nous pouvons vérifier le cristal, son plan de clivage, sa bonne orientation, et déterminer exactement la position des axes a^* , b , c .

2°) TECHNIQUES D'IRRADIATION

Nous employons le rayonnement γ du Co 60 . La bombe au cobalt du Laboratoire de l'Institut Français du Pétrole (0,5 M. rad/heure) puis celle du Service d'Applications des Radio-éléments (1 M. rad/heure) ainsi que le montage de sources immergé de ce même laboratoire (1 M. rad/heure) ont été utilisés.

2.1 - IRRADIATIONS A 300°K

Des cristaux de 3 à 20 mg irradiés à l'air doivent recevoir une dose allant de 30 à 100 M. rad pour nous donner une sensibilité suffisante en R. P. E. et surtout en E. N. D. O. R.

2.2 - IRRADIATIONS A 77°K

Il est impossible de fixer et d'orienter après irradiation à 77°K les cristaux sans les réchauffer, ce qui conduit à faire ce travail avant irradiation. On doit utiliser un porte-échantillon, et une colle qui, irradiés à cette température donnent peu de signaux parasites et mettre sous flux l'ensemble porte-échantillon cristal immergé dans l'azote liquide. Cet ensemble sera ensuite transféré rapidement sans réchauffement au dewar d'étude muni d'un goniomètre. Nous avons utilisé des porte-échantillons métalliques dont le plan de référence, qui va se placer dans la cavité, est en laiton, et la tige pour la manipulation et la rotation, est un tube d'inox mince. Ceux-ci ne donnent aucun signal, n'atténuent pas le facteur de surtension de la cavité, et déplacent légèrement sa fréquence. Ils sont préférables aux porte-échantillons souvent préconisés de quartz synthétique pur (suprasil, spectrosil) que nous avons essayé et qui sont fragiles et donnent des signaux non négligeables. La graisse Apiezon N, qui ne dissout pas les échantillons, sert, à basse température, de colle et ne donne après irradiation qu'un faible signal.

Les dewars d'azote liquide placés dans les dispositifs d'irradiation ont, à cause du peu de place et du flux γ une autonomie faible, ce qui n'autorise pas de fortes doses : de 2 à 10 M. rad en pratique.

* Seuls ceux à plan de référence horizontal perturbent le champ hyperfréquence au niveau de l'échantillon, ce qui diminue un peu la sensibilité.

3°) METHODES SPECTROSCOPIQUES .

3.1 - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Nous avons principalement utilisé le spectromètre 3 cm E. 3. VARIAN , et pour quelques études préliminaires les modèles 3 cm VARIAN V. 4502 et 8 mm VARIAN V. 4503. Les études à 77°K ont été faites avec le petit "finger dewar" de quartz inséré dans la cavité V. 4531 et celles à température variable réglée, avec l'accessoire V. 4557.

3.2 - DESCRIPTION DU MONTAGE E. N. D. O. R.

Nous avons réalisé, sur le spectromètre E. 3 un montage simple qui permet d'effectuer avec sensibilité et efficacité des mesures d'E. N. D. O. R. à température fixe, réglable entre 90 et 400°K . La modulation de champ à 100 kc du spectromètre sert à détecter le signal d'E. N. D. O. R. qui représente environ 1 % du signal R. P. E. . La mesure d'une petite variation à haut niveau de signal convient ici, grâce à la grande stabilité du spectromètre, ce qui rend peu utiles les détections à niveau zéro plus compliquées, qui utilisent la modulation en amplitude ou en fréquence de la radio-fréquence , puis sa démodulation synchrone, qu'emploient plusieurs auteurs (62) (74). En effet, en se plaçant à la valeur de champ du sommet d'une raie de R. P. E. 10^4 fois plus grande que le bruit, on observe sensiblement , avec le montage que nous utilisons , le même bruit sur et hors de la raie.

Le montage se compose des éléments suivants (figure 11).

. le spectromètre de R. P. E. et son accessoire à température variable.

La température de l'échantillon est fixée par un courant gazeux d'azote préalablement refroidi à l'azote liquide et réglé par une résistance et une sonde au platine.

. la boucle E. N. D. O. R.

Celle-ci est montée dans le dewar terminal (2) en quartz du montage précédent, inséré dans la cavité . Le dewar que nous avons réalisé , par rapport à celui fourni par VARIAN possède un tube interne de diamètre intérieur plus large ($\Phi = 7$ mm). La boucle E. N. D. O. R. , de forme rectangulaire (L = 90 mm, l = 11 mm) est constituée par un circuit imprimé de cuivre sur mylar (épaisseur du cuivre : 100 μ , largeur du conducteur : 3 mm, épaisseur du mylar : 100 μ). Elle est roulée, puis collée parfaitement, avec la colle Silastène RTV 730 SISS qui tient aux basses températures, sur la paroi interne du dewar (2). Elle est placée dans le plan vertical qui contient la ligne de champ H_0 , ce qui donne H_2 perpendiculaire à H_0 . Le facteur de surtension de la cavité ne diminue pas si l'on prend la précaution de mettre hors de la cavité la petite partie horizontale de la boucle. Il reste un passage de 6 mm dans le dewar qui permet d'introduire des porte-échantillons (5) en plexiglass, ajustés pour ne pas vibrer sous le courant d'azote

et chanfreinés pour lui laisser libre passage.

. l'oscillateur radio-fréquence

Cette boucle est alimentée, à l'extrémité supérieure du dewar, par un câble coaxial petit et court allant à l'oscillateur radio-fréquence. Cet oscillateur de puissance, de type Colpitz, déjà utilisé par SEIDEL (75) est monté avec un tube QQE 0312. Cinq jeux de bobines d'adaptation permettent de couvrir la plage de 1,5 à 70 Mc. Le balayage en fréquence est assuré par un bloc moteur-réducteur à vitesses multiples (0,01 à 10 t/sec) qui entraîne la capacité variable de l'oscillateur. Nous avons mesuré par induction le champ H_2 qui vaut 2,5 gauss entre 10 et 70 Mc et est deux à trois fois plus faible aux fréquences inférieures.

Les opérations se déroulent de la manière suivante : on ajuste d'abord le champ à un sommet de la raie de R. P. E. (première dérivée d'absorption) et on fixe la puissance hyperfréquence nécessaire pour saturer partiellement et obtenir l'optimum de détection à un niveau tel qu'il puisse être compensé avec le réglage de zéro.

Après les constantes de temps, le signal est envoyé sur un enregistreur extérieur $y = f(t)$ à gain variable (de 100 $\mu V/cm$ à 100 mV/cm). La fréquence est mesurée continuellement pendant les balayages de fréquence r. f. par un compteur "SYSTRON DONNER" 0 à 50 Mc/s. Le champ magnétique est mesuré avec précision par un gaussmètre A. E. G. à résonance nucléaire dont la sonde, de 4 mm d'épaisseur se place juste entre la cavité et une pièce polaire.

REMARQUE

Nous avons rencontré de nombreuses difficultés venant de la perturbation par le rayonnement H. F. de la sonde à effet Hall du "fieldial" et par conséquent de la régulation du champ magnétique continu. Nous avons été contraints d'alimenter séparément l'aimant avec une alimentation régulée en courant (50 V, 20 A, 10^{-5}) existant au Laboratoire.

Les chapitres suivants présentent l'étude de la structure des radicaux créés par l'irradiation gamma de l'Imidazole :

- . Le radical principal créé par irradiation à température ambiante, que nous appelons radical A.
- . Le radical B isomère du précédent, créé également par irradiation à température ambiante, et présent à concentration nettement plus faible.
- . Le radical créé par irradiation à 77°K, que nous appellerons radical basse température.

En préalable à cette étude, nous donnons la structure cristallographique de l'Imidazole, et quelques données bibliographiques relatives aux liaisons hydrogène que forme cette molécule avec ses voisines.

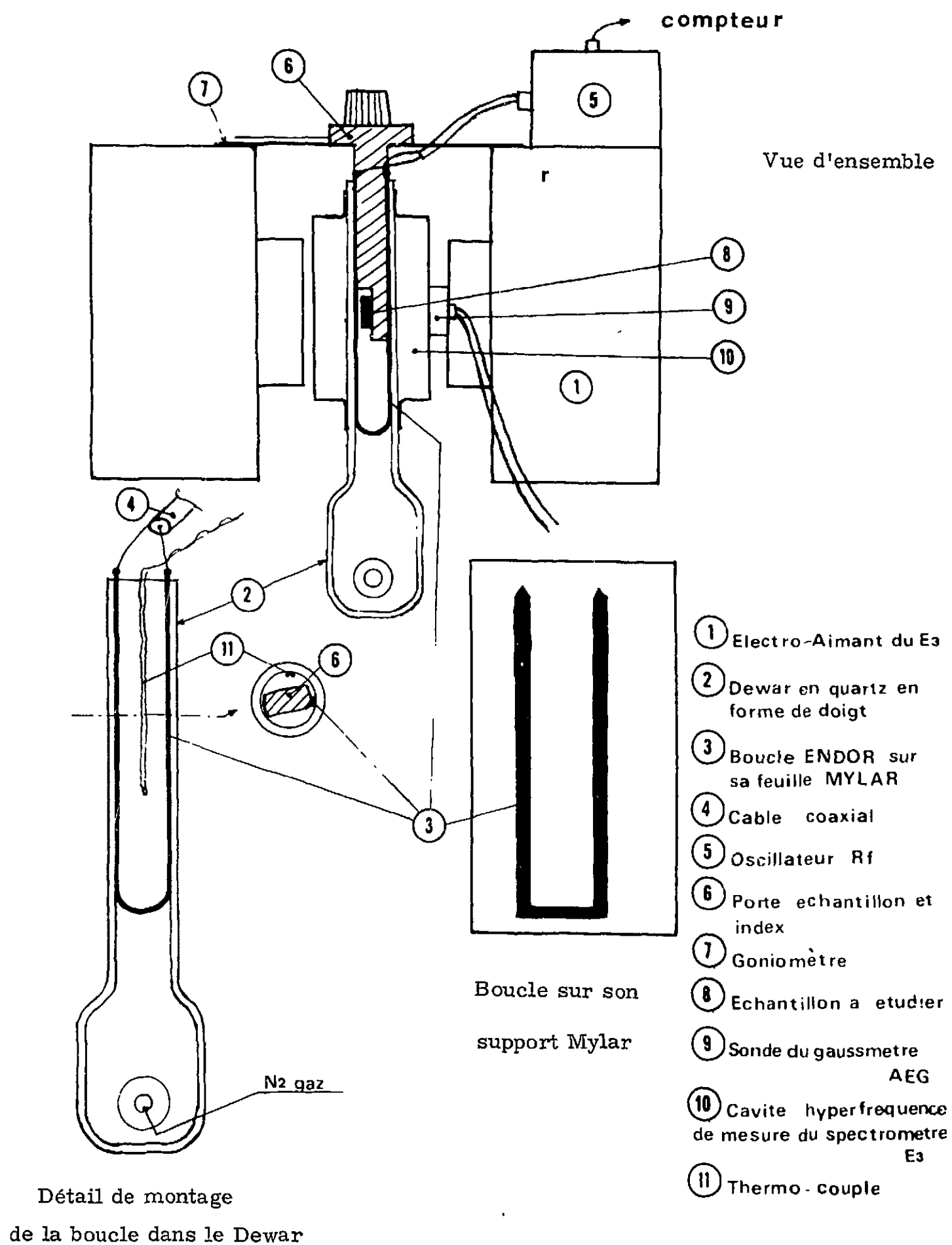


FIGURE 11

Schéma du montage d'E. N. D. O. R.

V - STRUCTURE CRISTALLINE ET LIAISONS HYDROGENE DE L'IMIDAZOLE.

1°) STRUCTURE CRISTALLINE

La cristallographie de l'Imidazole a été déterminée avec la précision par diffraction de rayons X. WILL (73) (76) a présenté quelques données relatives à sa structure, à 20°C. MARTINEZ-CARRERRA (77) a affiné cette structure et fourni des résultats complets, à la température de -150°C. La comparaison de ces résultats montre que la structure reste la même pour tout l'intervalle de température. Le cristal est monoclinique, et appartient au groupe d'espace $P2_1/c$. La cellule unitaire est centro-symétrique et contient 4 molécules. A -150°C, ses dimensions sont les suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 7,852 \text{ \AA} \\ b &= 5,371 \text{ \AA} \\ c &= 9,790 \text{ \AA} \\ \beta &= 61^\circ 1' \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \circ \\ \circ \\ \circ \\ \text{(axe binaire)} \\ \text{(angle entre a et c)} \end{array}$$

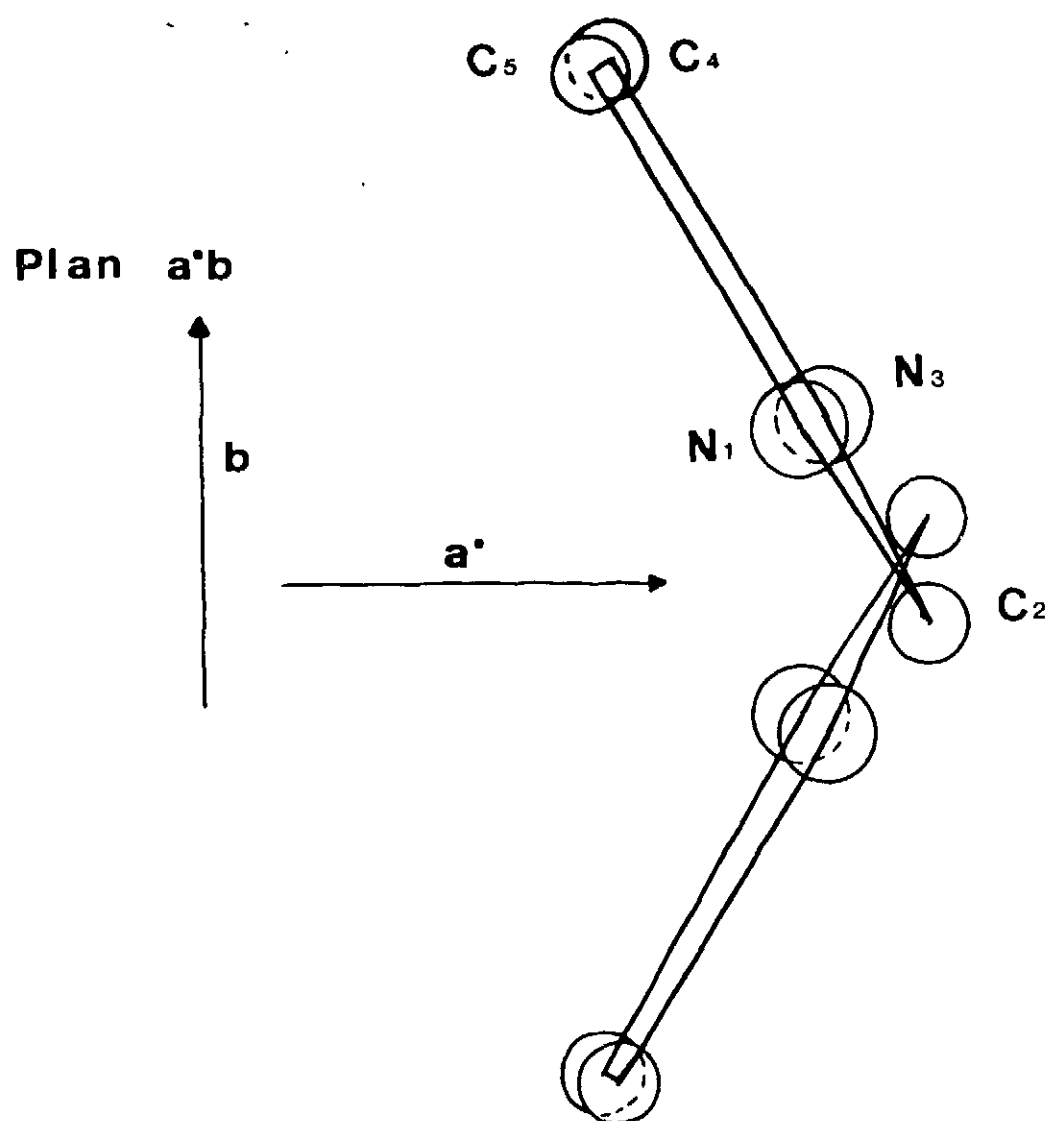
Pour obtenir le trièdre tri-rectangle de référence, nous avons défini a^* , perpendiculaire à b et à c . Les coordonnées atomiques, fournies par (77) montrent que la molécule est plane. Sa normale a pour cosinus directeurs :

$$0,8616 (a^*) ; 0,5038 (b) ; -0,0460 (c) \quad |34|$$

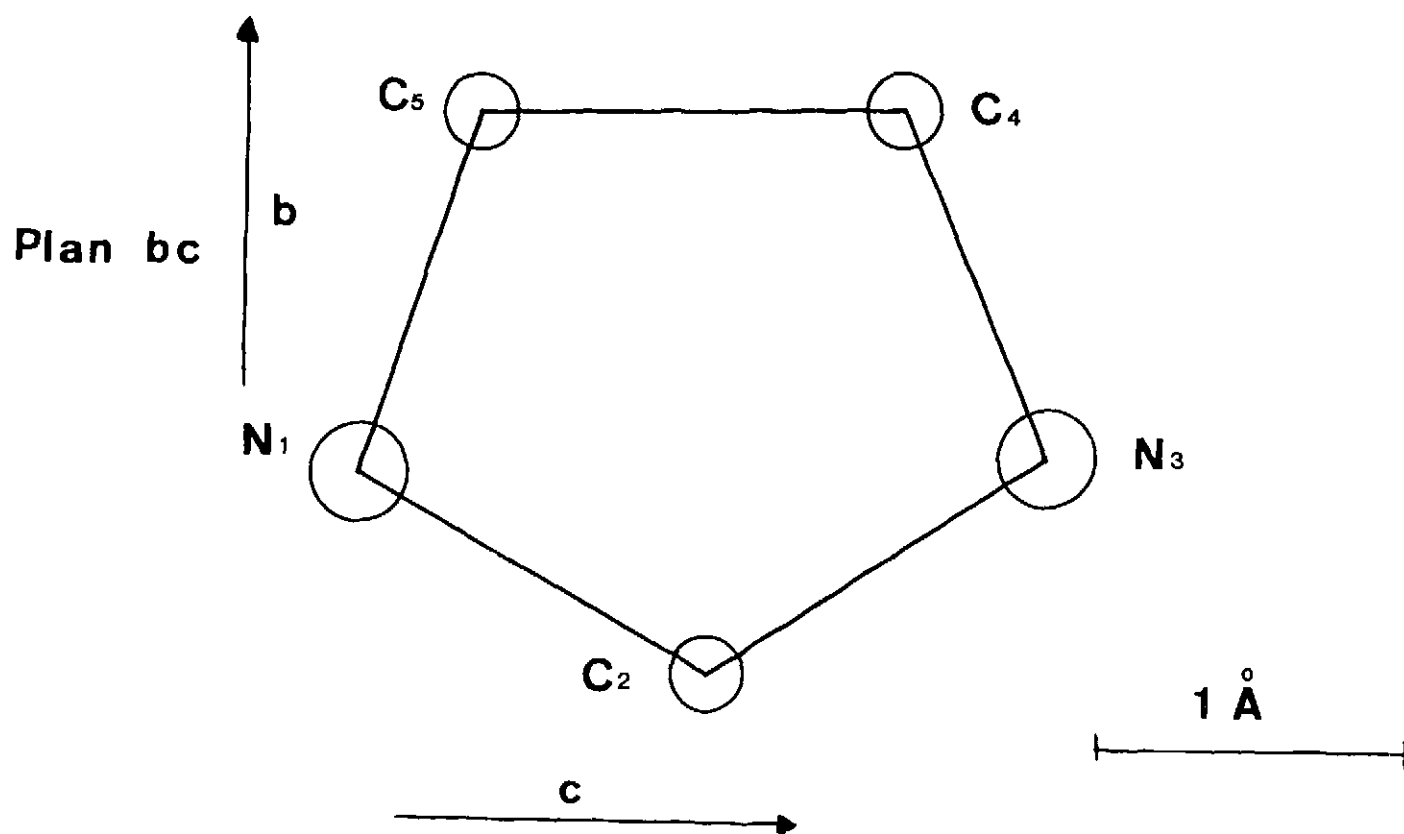
Nous avons utilisé ces coordonnées pour tracer les projections des molécules dans les trois plans de référence. La figure 12a représente la projection orthogonale des deux sites inéquivalents sur le plan a^*b . Nous voyons que le plan moléculaire est pratiquement perpendiculaire à a^*b , et qu'il fait un angle de $\mp 30^\circ$ avec l'axe b .

La projection orthogonale d'une molécule dans le plan bc (figure 12b) montre que le plan a^*b est sensiblement un plan de symétrie pour la position des atomes N_1 et N_3 , C_4 et C_5 , respectivement ; que la liaison C - H en position 2 est à peu près contenue dans a^*b , et que la direction C_4C_5 est presque parallèle à l'axe c .

Enfin, la figure 13a donne la projection confondue des deux sites inéquivalents dans le plan ac .



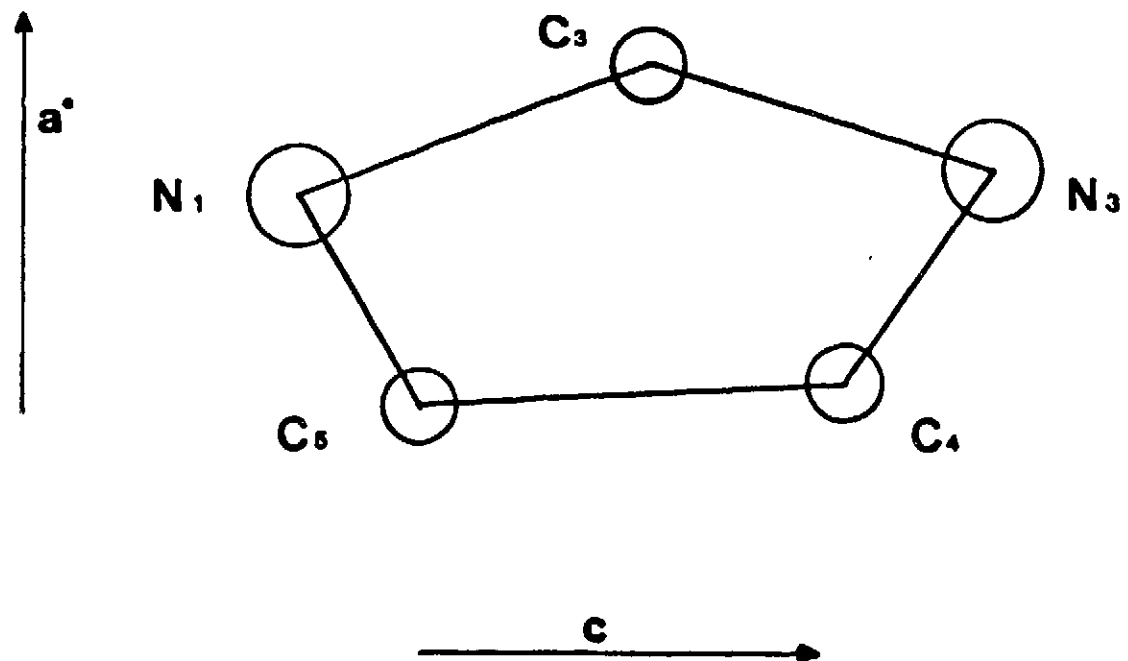
a - Projection de deux molécules appartenant à deux sites inéquivalents sur le plan a^*b



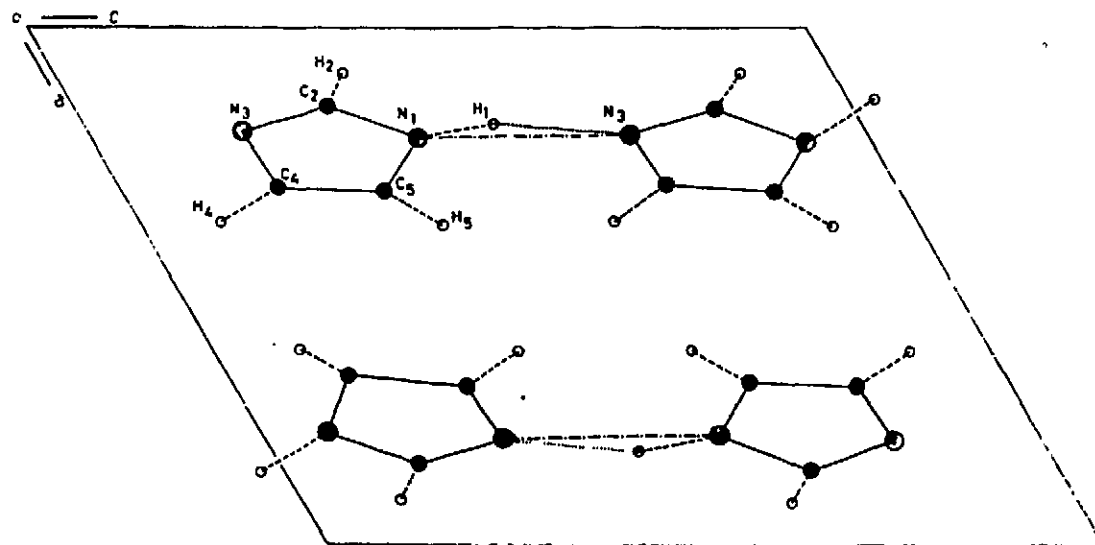
b - Projection d'une molécule sur le plan bc

FIGURE 12

Plan a c



- a - Projection superposée des deux molécules appartenant aux deux sites inéquivalents dans le plan ac.



- b - Disposition des liaisons H entre molécules d'après MARTINEZ-CARRERA (77)

FIGURE 13

2°) LIAISONS HYDROGENE DANS L'IMIDAZOLE

La figure 13b montre que le cristal est formé de chaines linéaires, parallèles à l'axe c, de molécules liées par des liaisons hydrogène fortes et courtes : la distance N...N est de 2,86 Å.

De nombreux auteurs ont montré qu'en phase liquide ou en solution, cette structure de "polymère linéaire par liaison hydrogène" tend également à se former. La mesure de masses moléculaires allant jusqu'à 1500 (78), et de moments dipolaires de 6 Debyes environ, (au lieu de 3,8 D) pour une dilution infinie), montrent bien qu'il existe des chaînes constituées d'associats de molécules. Des études quantitatives ont été faites, soit par l'examen de l'évolution des raies infrarouge, en suivant par exemple la raie à 3.485 cm^{-1} du monomère (79), soit par l'observation de la largeur et de la position de la raie de R. M. N. du proton en 1 (80). Elles ont montré que le degré d'association moyen allait de 2 à 20, selon le type de solvant, la température, et la concentration de l'Imidazole.

Le spectre de R. M. N. (81) (82) présente des particularités intéressantes. En solution 2,5 M d'Imidazole dans l'acétone, avec le T. M. S. comme référence, il se compose de trois raies : deux raies égales à -12,7 ppm, et -7,34 ppm, dues aux protons des positions 1 et 2, et une raie d'intensité double à -6,65 ppm, due aux protons 4 et 5. On peut mesurer un petit couplage

$$J_{24} = J_{25} = 1\text{ Hz}$$

Le fait important est que les protons 4 et 5 sont équivalents. De plus, le proton 1 lié à l'azote est très déplacé vers les bas champs ; il est très sensible à la concentration, se déplaçant sur une plage de 10 ppm, dans le cas du méthyl 4 Imidazole dans le benzène ; enfin la largeur de sa raie aux fortes concentrations est semblable à celle des protons liés aux carbones, ce qui est l'indice d'un échange très rapide (80). Ces résultats font conclure à ZIMMERMANN (80) que chaque proton de liaison hydrogène dans ces chaînes de molécules, échange rapidement, par effet tunnel entre deux positions d'équilibre, dans un potentiel qui a la forme d'un double puits symétrique. Cet auteur étend, et généralise ensuite cette théorie du mouvement du proton par effet tunnel pour l'utiliser à l'interprétation des spectres infrarouges et Raman de l'Imidazole cristallin (83-85).

En ce qui concerne l'analyse des spectres infrarouges de l'Imidazole, l'interprétation précédente basée sur l'effet tunnel a été contestée sur des données expérimentales par BELLOCQ, PERCHARD, NOVAK et JOSIEN (72), et tout récemment, sur le plan théorique, MARECHAL et WITKOWSKI la rejettent et proposent une nouvelle théorie basée sur le couplage des modes de vibrations $\tilde{N} - \tilde{H} \dots \tilde{N}$ et $\tilde{N} - \tilde{H} \dots \tilde{N}$ (86)

VI - ETUDE EXPERIMENTALE DU RADICAL A

L'irradiation gamma à température ambiante d'un cristal d'Imidazole fait apparaître une coloration jaune vert, qui tend au brun pour les doses les plus élevées. La résonance magnétique montre l'apparition, et la croissance avec la dose reçue, de spectres d'un radical très stable, dont l'étude est l'objet de ce chapitre. Nous le nommons radical A, le désignant ainsi comme le principal radical, créé par l'irradiation de l'Imidazole à température ambiante. Il est le seul qui apparaisse nettement sur les spectres de R. P. E. dont nous allons aborder l'examen.

1°) ANALYSE DES SPECTRES DE R. P. E. (103)

1. 1 - EXAMEN

Les spectres de l'Imidazole IH_4 ainsi que des cristaux d'imidazole diversement deutériés irradiés : ID_1 , ID_2 , ID_3 , et ID_4 (figure 10), ont été étudiés chacun dans les trois plans orthogonaux de référence a^*b , bc et ac . Ces spectres ont été enregistrés tous les deux, cinq ou dix degrés, selon que leur allure variait rapidement ou lentement avec l'orientation. Le cristal étant monoclinique, dans le plan ac il faut tracer ces spectres pour 180° , alors que dans les plans a^*b et bc , il suffit de les connaître dans une plage de 90° comprise entre les deux axes.

Les figures 14, 15 et 16 présentent les spectres les plus significatifs de l'ensemble des résultats de R. P. E. Nous montrons d'abord les spectres obtenus le long des axes :

axe c (fig. 14 a-f) ; axe b (fig. 14 g-j) ; axe a^* (fig. 15 a-d)

puis quelques spectres caractéristiques, partiellement analysables, dans les plans a^*b (figure 15 e-h) et bc (figure 16 a), et enfin plusieurs spectres relatifs au plan miroir ac (figure 16 b-h).

L'examen d'ensemble de ces spectres fait ressortir l'importance de trois groupes de raies distantes de 45 à 50 gauss en moyenne, dont les intensités globales sont dans le rapport 1-2-1. Ceci correspond au couplage fort d'un spin électronique avec les spins de deux protons. Ces couplages apparaissent légèrement inéquivalents et faiblement anisotropes, en fonction de l'orientation. Ce résultat conduit à penser qu'il s'agit du couplage de deux protons d'un groupement méthylène, placé en position d'une orbitale π , dont les principales caractéristiques (cf. Chapitre II, § 3.2., a et b) apparaissent bien ici. On peut donc dire que le radical formé résulte de l'addition d'un atome d'hydrogène sur un carbone du cycle, le faisant passer de l'état d'hybridation sp^2 à sp^3 (figure 17). A priori, cette hypothèse semble satisfaisante : en effet, très souvent à partir d'un cycle de caractère aromatique, le radical stable formé par le rayonnement ionisant à 300°K provient de l'addition d'un atome d'hydrogène ; de nombreux exemples en sont connus (figures 18 et 19). En particulier, cette addition a été fréquemment observée sur des composés ayant une structure chimique proche de celle de l'Imidazole par W. GORDY et son

équipe (bases puriques et pyrimidiques, nucléotides et A.D.N., bombardés par des atomes d'hydrogène accélérés).

Dans le cas de l'Imidazole (figure 17) l'addition peut, a priori, se produire en trois positions, dont deux (position 2 et position 5) semblent plus probables car, pour celles-ci, nous pouvons écrire deux formules mésomères du radical sans faire intervenir les formules ioniques. L'examen détaillé des spectres va maintenant nous permettre de préciser la structure du radical en montrant qu'il s'agit d'une addition en 2.

. Spectres de l'axe c (figure 14 a-f)

Ils montrent la légère inéquivalence des couplages des deux protons du groupement méthylène, et le couplage avec un autre proton ($t_{\text{H}}^* = \mp 10,2$ gauss). Le spectre de ID_2 (figure 15 e) met en évidence :

- . que l'atome d'hydrogène n'est pas ajouté aux positions 4 ou 5.
- . que l'autre proton couplé occupe la position 4 ou 5.

Le spectre de ID_4 (figure 15 f) correspond bien au couplage de l'électron avec deux deutériums sensiblement équivalents ($t_{\text{D}} = 7,2$ gauss).

. Spectres de l'axe b

Là encore, les deux protons du groupement méthylène apparaissent, si l'on observe la moindre résolution du paquet central, légèrement inéquivalents. De plus, nous mesurons des couplages de 9,2 gauss avec deux protons et deux azotes tous sensiblement équivalents (figure 15 g).

La comparaison avec le spectre de ID_2 (figure 15 i) :

- . confirme que le site d'addition de l'atome d'hydrogène n'est pas l'une des positions 4 ou 5, mais la position 2.
- . montre que l'un des deux autres protons couplés est en position 4 ou 5 car son couplage disparaît pour ID_2 .
- . montre que l'autre proton couplé qui subsiste pour ID_2 doit se trouver en position 1.

Le spectre de ID_4 (figure 14 j) confirme l'analyse précédente : il correspond bien à deux azotes couplés à environ 9,2 gauss, et deux deutériums couplés à 7,3 gauss.

. Spectres de l'axe a*

Leur complexité ne nous a pas permis de les analyser totalement. Nous devons cependant commenter le point suivant : ils correspondent aux spectres dont l'étendue en champ est la

* Dans ce texte, nous appellerons t_{H_i} la valeur du couplage total (isotrope + dipolaire), avec le proton H_i , relative à l'orientation considérée.

plus grande, et le rapport signal sur bruit le plus faible, ce qui est lié au chevauchement important des raies. Ceci suggère que pour cette orientation, tous les spins couplés contribuent aux spectres, et que les valeurs des couplages ne sont pas voisines de rapports simples, ni sensiblement équivalentes. En particulier, comme il n'existe pas de paquets de raies dont le profil est 1-2-3-2-1 ou une combinaison le contenant, il semble que, pour cette orientation, les couplages avec les deux azotes sont nettement inéquivalents.

. Spectres du plan a^*b

La figure 15 e correspond à la superposition des figures provenant de deux sites inéquivalents. L'un donne un spectre simple, intense, peu étalé, et l'autre un spectre large, peu intense et mal résolu. Le premier spectre correspond au couplage avec deux protons (autres que ceux du groupement méthylène) presque équivalents avec $t_H = 9,8$ gauss. La comparaison avec la figure 15 g montre que l'un est en position 1, l'autre en position 4 ou 5.

L'analyse du site dominant de 15 h montre que :

- . les deux protons du méthylène sont nettement inéquivalents, leur différence valant à peu près l'écart entre deux raies. En effet, le paquet central comporte une raie de plus que les paquets latéraux.
- . outre ces deux protons, l'électron est couplé avec les deux azotes et deux autres protons (1 et 4 ou 5) tous quatre à peu près équivalents et égaux à 8,2 gauss, ce qui donne un spectre très semblable à celui de l'axe b.

. Spectres du plan bc

Peu de spectres sont clairs dans ce plan. La figure 16 a correspond au couplage avec deux azotes équivalents et un proton de couplage double, ce qui donne pour le paquet de raies latéral (en éliminant la première raie satellite), le rapport d'intensité 1-2-4-4-4-2-1. Les protons du groupement méthylène sont aussi inéquivalents, le paquet central étant mal résolu.

L'interprétation des spectres de ces deux plans est difficile car nous ne savons jamais à quel site le spectre résolu est relatif. L'analyse des spectres dans le plan ac, comme celle le long des axes, est au contraire non ambiguë, et donc plus fructueuse.

. Spectres du plan ac

Nous devons ici, à partir de l'axe c pris comme référence, choisir un sens de rotation qui définisse une graduation angulaire commune à tous les cristaux étudiés.

Empiriquement, nous avons pris le sens où, pour des cristaux de IH_4 , la plage 0° à 70° correspond à des spectres non résolus.

La reconstitution 16 d du spectre 16 c montre que celui-ci peut être complètement analysé, ce qui n'est pas le cas général, dans ce plan.

Le grand intérêt du plan ac est qu'il permet de suivre convenablement la variation de couplage des azotes avec l'orientation. Pour l'axe c , nous déduisons, d'après la largeur des raies, qu'ils sont tous deux inférieurs à 3 gauss. Lorsque nous tournons le cristal en un sens ou l'autre vers l'axe a^* , ces couplages croissent. La figure 16 b qui correspond à 16° (ou 164°) * les montre tous deux égaux à 3,6 gauss.

A 153° ils sont encore sensiblement équivalents et égaux à 5,7 gauss. Puis, lorsque nous approchons de a^* et apparaissent de plus en plus inéquivalents. Les spectres 16 e et 16 f montrent cette évolution qui culmine pour a^* .

Des spectres bien résolus mais complexes (16 g), ou mal résolus (16 h) montrent que, malgré la coïncidence des sites dans le plan ac , les spectres de R. P. E. ne permettent pas bien souvent de déterminer les couplages.

1.2 - CONCLUSION

Le radical créé par l'irradiation à $300^\circ K$ provient de l'addition, en position 2, d'un atome d'hydrogène à la molécule. La structure du radical, donnée en figure 17, est celle d'un radical π , où le système d'orbitales π est étendu aux quatre atomes : N_3 C_4 C_5 N_1 , et contient cinq électrons.

L'électron célibataire délocalisé doit à priori être couplé :

- . avec les protons 1, 4 et 5, avec un tenseur de type "proton aromatique".
- . avec les protons 2 et 2', de caractère aliphatique.
- . avec les deux azotes qui doivent donner des tenseurs proches d'une forme axiale.

L'analyse précédente montre que :

- . les protons 2 et 2' dont les couplages varient entre 45 et 52 gauss environ sont légèrement inéquivalents. Ils occupent donc une position légèrement dissymétrique par rapport au plan de la molécule ou du fragment N_3 C_4 C_5 C_1 .
- . les deux azotes sont couplés. Plusieurs spectres montrent leurs couplages à peu près équivalents (de 4 à 9 gauss selon l'orientation). D'autres au contraire, où ces couplages paraissent plus grands, les montrent nettement inéquivalents. Il est caractéristique que ce soit pour l'orientation a^* que ces couplages soient les mieux différenciés, et les plus grands en valeur absolue. En effet, de toutes les orientations dont le spectre est analysé, celle-ci est la plus proche ($\sim 30^\circ$) de l'axe de l'orbitale π .

* Pour les cristaux de ID_4 , l'ambiguïté sur le sens de rotation n'est pas levée.

Ce résultat est en accord avec l'analyse théorique des tenseurs hyperfins des azotes (§ II.3.3. a et b), et il confirme notre modèle de radical π . Pour des orientations plus écartées de l'axe π , les couplages sont plus faibles, et l'on comprend qu'ils soient assez proches en grandeur pour paraître équivalents.

les spectres montrent enfin les couplages avec deux autres protons . Ceux-ci devraient correspondre aux protons 1, 4 , 5. Nous ne possédons aucune évidence expérimentale d'un troisième proton couplé, mais nos résultats ne peuvent pas en fournir une preuve. En effet, il apparaît nettement que notre analyse est limitée aux spectres suffisamment simples où il y a quasi équivalence de certains couplages, et un nombre petit de noyaux dont le couplage est supérieur à la largeur de raie. Il est donc possible que les cas où le troisième proton couplé se manifesterait soient compliqués ou mal résolus, donc ignorés à cause de notre impuissance à les analyser.

Le tableau suivant (| 35 |) rassemble les valeurs de couplages dûs aux protons 1, 5 (ou) 4, qui peuvent être déduites de ces mesures.

En ce qui concerne les protons 4 et 5, l'examen des formules mésomères du radical (figure17) montre qu'à priori l'électron célibataire doit avoir une forte densité aux positions 3 et 5. Nous pouvons donc supposer que l'ensemble des couplages attribués précédemment à un proton en position 4 ou 5, est effectivement relatif au proton en 5.

Orientation	Proton 1	Proton 5 (ou 4)	Remarques
c	< 3 gauss	10,5 gauss	
b	9,1 gauss	9,1 gauss	
a*			
ac (153°)		11,3 gauss	
a* b (30° de b)	9,3 gauss	9,3 gauss	site non déterminé
a* b (60° de b)	8,2 gauss	8,2 gauss	" "
bc (37° de b)		13,4 gauss	" "

| 35 |

Il est clair , à l'issue de cette discussion, que s'il est possible d'identifier exactement le radical formé et de donner un modèle qualitatif de sa structure , les informations recueillies ne sont pas suffisantes pour déterminer les tenseurs hyperfins de couplage, et par suite la distribution de magnétisation dans le radical.

C'est ce qui nous a conduit à effectuer des mesures de double résonance E.N.D. O.R. pour aller plus loin dans cette description.

2°) RESULTATS D'E. N. D. O. R. (104)

2.1 - GENERALITES

La mesure de la fréquence des transitions d'E. N. D. O. R. a été faite sur des cristaux d'Imidazole (IH_4) dans les trois plans cristallographiques a^*b , bc et ac . Notre gamme d'exploration en fréquence s'étend, pour une sensibilité correcte, de 10 à 65 Mc/s ; nous avons pu observer selon la grandeur des couplages hyperfins des différents protons par rapport à ν_n :

- . la transition $A-/2$ pour les protons fortement couplés (protons du groupement méthylène)
- . la transition $A+/2$ pour les protons dont le couplage est de l'ordre de grandeur de ν_n
- . les deux transitions pour les protons présentant de faibles couplages.

En pratique, ces raies ont été obtenues en se plaçant à l'une des deux extrémités de la première dérivée d'absorption de la bande centrale du spectre de R. P. E. , qui est toujours la plus intense. Les équations de détermination des tenseurs [23 - 29] montrent qu'en plus de la mesure de fréquence de la transition, il faut obtenir, avec la même précision, le champ correspondant à ce sommet, ce qui donne ν_n .

Le tracé des courbes de variation de fréquence des transitions d'E. N. D. O. R. des protons du radical en fonction de l'orientation, dans les trois plans de référence, nous permet de distinguer les différents protons couplés de la molécule. Puis, pour chacun d'eux, nous avons appliqué la méthode indiquée au paragraphe 5 du chapitre III pour calculer chaque tenseur hyperfin dans le système d'axes :

$$a^*, b, c.$$

Ces tenseurs sont ensuite diagonalisés.

- . nous comparons leurs valeurs principales à celles fournies par les modèles fragmentaires présentés au paragraphe III. 3.
- . nous confrontons les directions de leurs axes principaux avec celles des axes des liaisons et orbitales déduites des positions atomiques fournies par la diffraction de rayons X.

Cette analyse comparée confirme définitivement le modèle donné au radical à la suite de l'étude de R. P. E. et permet d'attribuer à chaque proton du radical le tenseur hyperfin correspondant.

Nous les avons nommés protons :

1A, 2A, 2'A, 3A, 4A, 5A, ce qui tient compte de leur position dans la molécule d'Imidazole et de la nature du radical A qui les contient.

La figure 20 montre les courbes de fréquence des transitions E.N.D.O.R. déterminées expérimentalement, en fonction de l'orientation dans le plan bc, pour la portion de fréquences comprises entre 10 et 35 Mc/s. Les figures suivantes donnent quelques exemples de spectres d'E.N.D.O.R.

Les figures 21 à 24 montrent les spectres obtenus suivant plusieurs orientations dans le plan bc pour les gammes de fréquences respectives de 10 à 18 Mc/s, 20 à 32 Mc/s, 62 à 47 Mc/s.

Avant de décrire en détail les résultats obtenus, nous devons faire quelques remarques importantes, issues de l'examen de ces figures :

- il apparaît d'autres raies d'E.N.D.O.R., d'intensité nettement plus faible que celles attribuées au radical A. Nous pouvons également en suivre la variation de fréquence en fonction de l'orientation, et les attribuer à un deuxième radical (B), présent à plus faible concentration, et qui est décrit au chapitre suivant.
- les raies d'E.N.D.O.R. représentent en général, avec les conditions choisies, une diminution du signal de R.P.E. Cela est vrai pour les signaux relatifs aux protons couplés, comme pour celui des protons distants, à 13,9 Mc/s. Cependant, pour des orientations particulières, quelques raies apparaissent en sens contraire (augmentation du signal de R.P.E.), telle celle que nous voyons à 11,872 Mc/s pour l'orientation $20^\circ/b$ dans le plan bc, sur la figure 21.
- il apparaît que nous pouvons déterminer exactement le tenseur de couplage du proton 3A qui est lié par liaison hydrogène à l'azote en position 3 du radical A (106).
- il est théoriquement possible à partir des résultats de R.P.E. (pour l'axe b par exemple) et aussi à partir de déterminations récentes des couplages quadrupolaires des azotes dans l'Imidazole (105) de déterminer les fréquences approximatives des transitions E.N.D.O.R. associées aux spins des azotes. Cependant, même dans les meilleures conditions de sensibilité, nous n'avons jamais observé la moindre raie E.N.D.O.R. qui puisse être attribuée au couplage hyperfin avec un azote.

Nous pouvons maintenant passer à la description des tenseurs de couplage des différents protons du radical A.

FIGURES 14, 15, 16 : SPECTRES de R. P. E.

REMARQUES COMMUNES A L'ENSEMBLE DES SPECTRES DE R. P. E. :

Les spectres des figures 14, 15, 16, 32, 34, 39, 40 ont en commun les caractéristiques suivantes :

- Le champ est croissant de gauche à droite.
- Les spectres sont la dérivée première du signal d'absorption.
- Sauf mention spéciale, ils ont été tracés à environ 9,2 GC de fréquence et à la température de 300°K.
- Ils ont été obtenus pour une puissance hyperfréquence dans la cavité comprise entre 0,2 et 2 mWatts pour éviter toute saturation du signal, et, en général, pour une modulation de 1,6 gauss qui n'élargit pas les raies.
- L'étalonnage en champ est donné par un trait proche de chaque spectre, dont la longueur représente 50 gauss. S'il n'existe qu'un trait, l'étalonnage est commun à l'ensemble des spectres de la figure. Les valeurs de couplages données en légende sont déduites de l'écart mesuré entre les raies, ou bien d'une reconstitution théorique qui accompagne le spectre, ou encore des résultats ultérieurs d'E. N. D. O. R.

Ici figurent également plusieurs reconstitutions théoriques de spectres, effectuées sur IBM 360, et traceur de courbes BENSON.

Nos raies étant de nature inhomogène, nous avons choisi pour ces reconstitutions la forme de Gauss. Les petites différences que l'on peut observer entre ces spectres théoriques et les spectres expérimentaux proviennent de l'écart entre la forme réelle issue de la sommation d'un nombre fini de spins, et la forme idéale de Gauss.

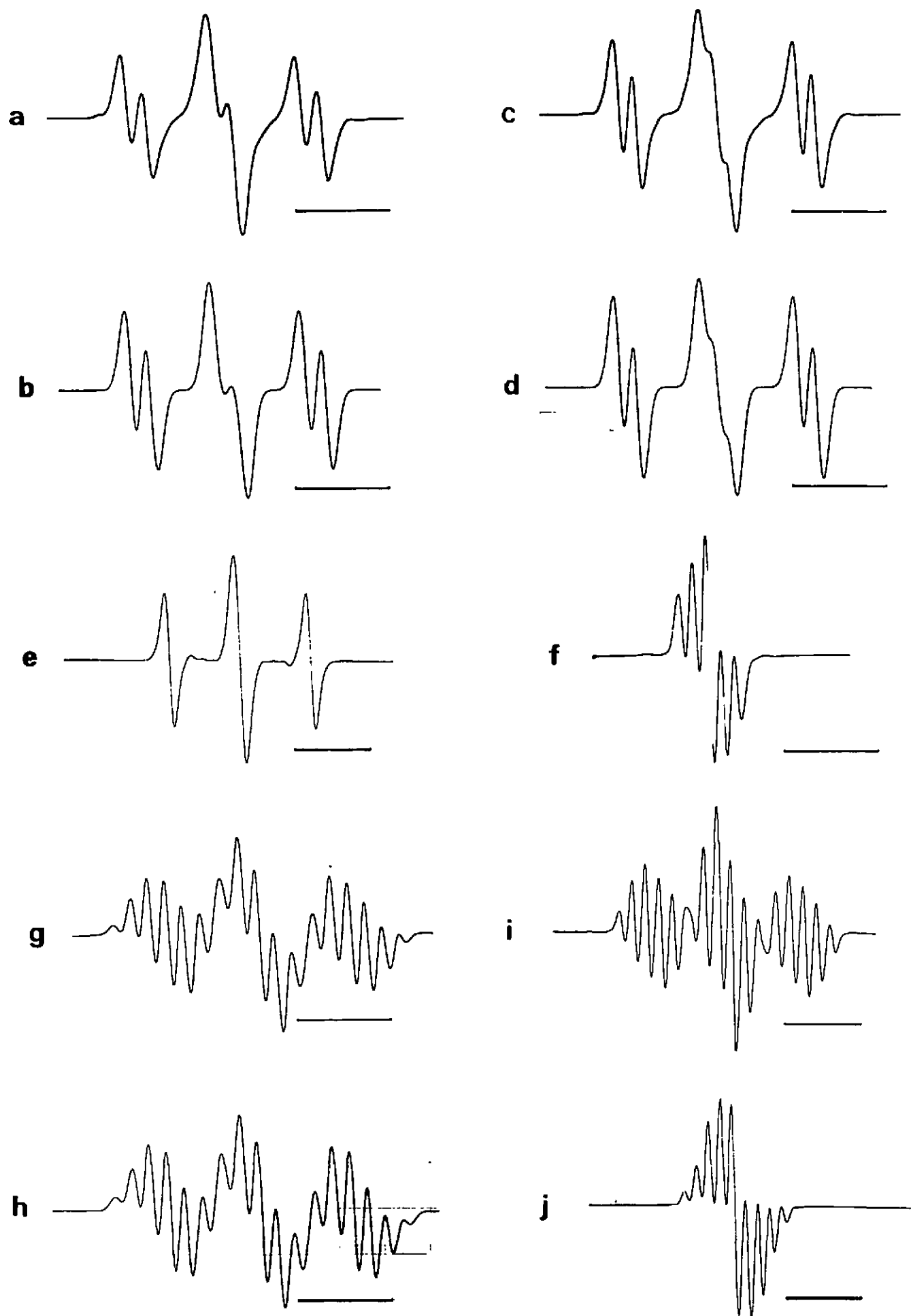
FIGURES 14a à 14j

AXE C

- . Spectre 14a : IH₄ Irradié ; axe c ; température 300°K ; couplage fort avec 2 protons légèrement inéquivalents , et 1 proton.
- . Spectre 14b : Reconstitution théorique de 14a avec $t_{H_2} = 49,4 \text{ g}$ $t_{H_2'} = 44,2 \text{ g}$ $t_{H_5} = 10,5 \text{ g}$
forme : gaussienne, de largeur = 7,3 g
- . Spectre 14c : IH₄ irradié ; axe c . T = 77°K.
- . Spectre 14d : Reconstitution théorique de 14 c avec : $t_{H_2} = 50,9 \text{ g}$ $t_{H_2'} = 45,2 \text{ g}$ $t_{H_5} = 9,6 \text{ g}$.
forme gaussienne , de largeur = 7,0 g.
- . Spectre 14e : ID₂ Irradié ; axe c ; couplage avec les deux protons du groupement méthylène ;
le couplage t_{H_5} a disparu.
- . Spectre 14f : ID₄ Irradié ; axe c ; couplage avec deux deutériums
 $t_{D_2} \simeq t_{D_2'} = 7,2 \text{ gauss}$. Rapport des intensités : 1 - 2 - 3 - 2 - 1 .

AXE B

- . Spectre 14g : IH₄ Irradié ; axe b. Rapport d'intensités de raies d'un paquet latéral : 1 - 4 - 8 - 10 - 8 - 4 - (1). Couplage fort avec les protons du groupement méthylène puis avec deux protons et deux azotes tous quatre sensiblement équivalents.
- . Spectre 14h : Reconstitution théorique de 14 g avec : $t_{H_2} = 50,6 \text{ g}$ $t_{H_2'} = 47,5 \text{ g}$ $t_{H_1} = 9,0 \text{ g}$.
 $t_{H_5} = 8,0 \text{ g}$ $t_{N_1} = t_{N_3} = 9,2 \text{ g}$.
forme gaussienne ; de largeur : 7,0 g.
- . Spectre 14i : ID₂ Irradié ; axe b ; Rapport d'intensités de raies d'un paquet latéral : 1 - 3 - 5 - 5 - 3 - (1). Spectre correspondant à 14 g, avec un proton (5A) de moins.
- . Spectre 14j : ID₄ Irradié ; axe b . Spectre proche du rapport d'intensités : 1 - 4 - 10 - 16 - 19 - 16 - 10 - 4 - 1, qui correspond à deux deutériums quasi équivalents et deux azotes équivalents . $t_{D_2} = t_{D_2'} = 7,2 \text{ g}$ $t_{N_1} = t_{N_3} = 9,2 \text{ g}$



FIGURES 14a à 14j

FIGURE 15a à 15h

AXE A

Spectre 15 a : IH_4 irradié - axe a^* (9,2 Gc/s)
Spectre 15 b : IH_4 irradié - axe a^* (35 Gc/s)
Spectre 15 c : ID_2 irradié - axe a^*
Spectre 15 d : ID_4 irradié - axe a^*

PLAN A B

Spectre 15 e - IH_4 irradié - Orientation : à 30° de b dans a^*b .

Les raies intenses sont dues au spectre de l'un des deux sites ; elles correspondent au couplage avec les deux protons du méthylène , et avec deux autres protons sensiblement équivalents (paquet latéral d'intensité 1 - 2 - 1).

Spectre 15f : Reconstitution théorique du site "intense" du spectre 15e avec :

$$t_{\text{H}_2} = 51,9 \text{ g.} \quad t_{\text{H}_2'} = 46,5 \text{ g.} \quad t_{\text{H}_1} = 8,3 \text{ g.} \quad t_{\text{H}_5} = 10,2 \text{ g.}$$

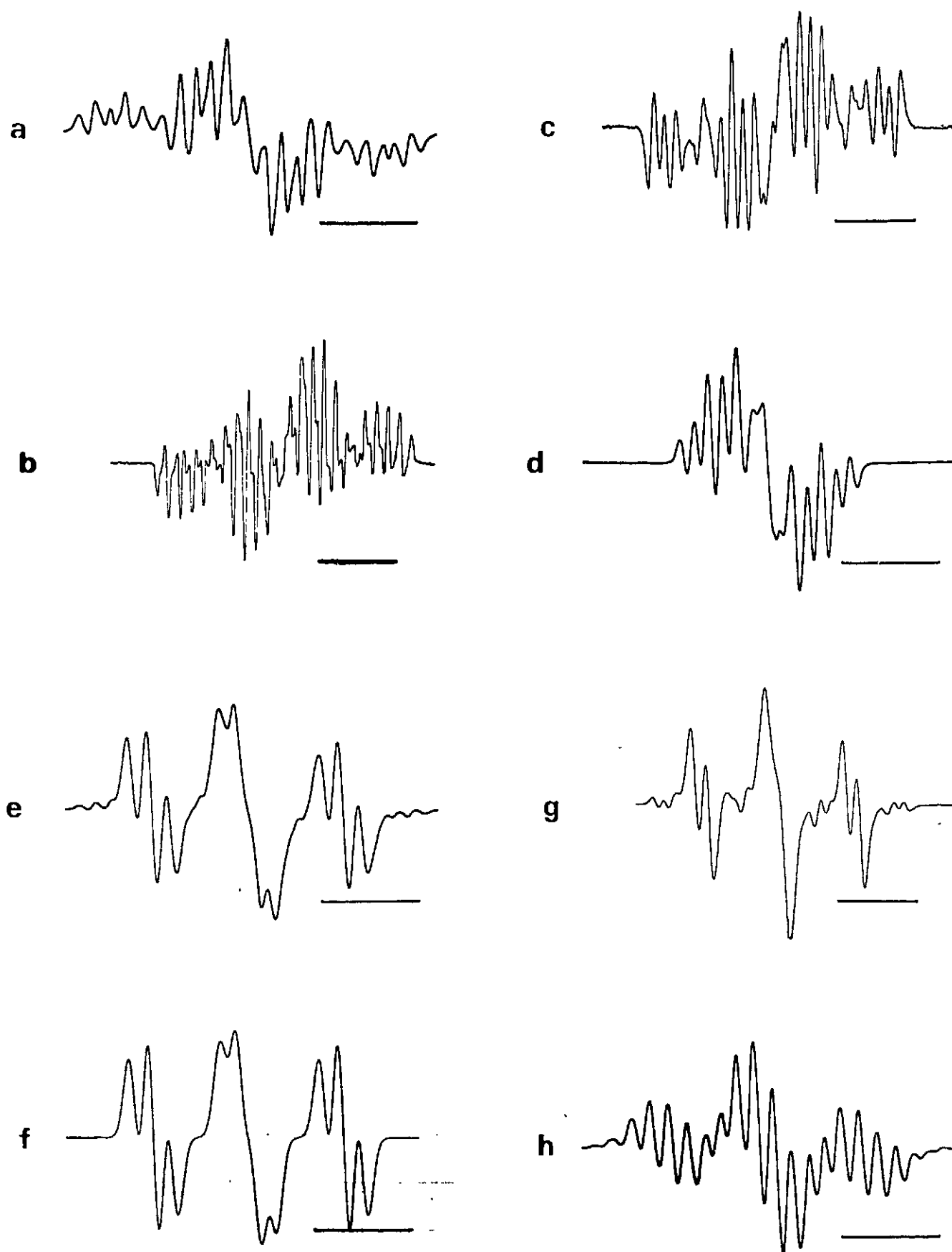
(valeurs déduites des mesures d'E. N. DO. R.) . Largeur de la gaussienne : 7,1 g.

Spectre 15g : ID_2 irradié - Orientation à 30° de b dans a^*b

Les raies intenses correspondant au site précédent proviennent ici du couplage avec les protons H_2 , H_2' , et H_1

Spectre 15h : IH_4 irradié - Orientation à 60° de b dans a^*b

Là aussi le spectre d'un site domine celui venant du second site. Il ressemble beaucoup au spectre 14g, mais contient une raie de plus dans le paquet central, ce qui indique que les protons H_2 , et H_2' sont ici assez inéquivalents, leurs couplages étant écartés de 7 gauss environ. L'électron est aussi couplé à deux protons et deux azotes avec $t_{\text{H}_1} \simeq t_{\text{H}_5} \simeq t_{\text{N}1} \simeq t_{\text{N}3} \simeq 8,2 \text{ g.}$



FIGURES 15

FIGURE 16a à 16h

PLAN BC

Spectre 16a : IH_4 irradié - Orientation à 37° de $\underline{b}$ dans $\underline{bc}$.

Le site dominant du spectre correspond au couplage avec les deux protons du groupement méthylène, légèrement inéquivalents, un proton (4 ou 5) dont le couplage t_{H} vaut environ 13,5 gauss et deux azotes, avec $t_{\text{N}_1} \simeq t_{\text{N}_3} \simeq 6,7$ gauss

PLAN AC

Spectre 16b : ID_4 irradié - Orientation à $\mp 16^\circ$ de l'axe $\underline{c}$ dans $\underline{ac}$.

Ce spectre correspond au couplage avec deux deutériums $t_{\text{D}_2} = t_{\text{D}_2'} = 7,2$ gauss et deux azotes à peu près équivalents et de couplage moitié des précédents soit : $t_{\text{N}_1} \simeq t_{\text{N}_3} \simeq 3,6$ G.

Spectre 16c : IH_4 irradié - Orientation à 153° dans $\underline{ac}$.

Ce spectre correspond au couplage avec les deux protons du groupement méthylène, deux azotes équivalents et un proton (4 ou 5) dont le couplage est double de celui des azotes, ce qui donne, pour la répartition des intensités de chacun des trois paquets de raies :

$$1 - 2 - 4 - 4 - 4 - 2 - (1).$$

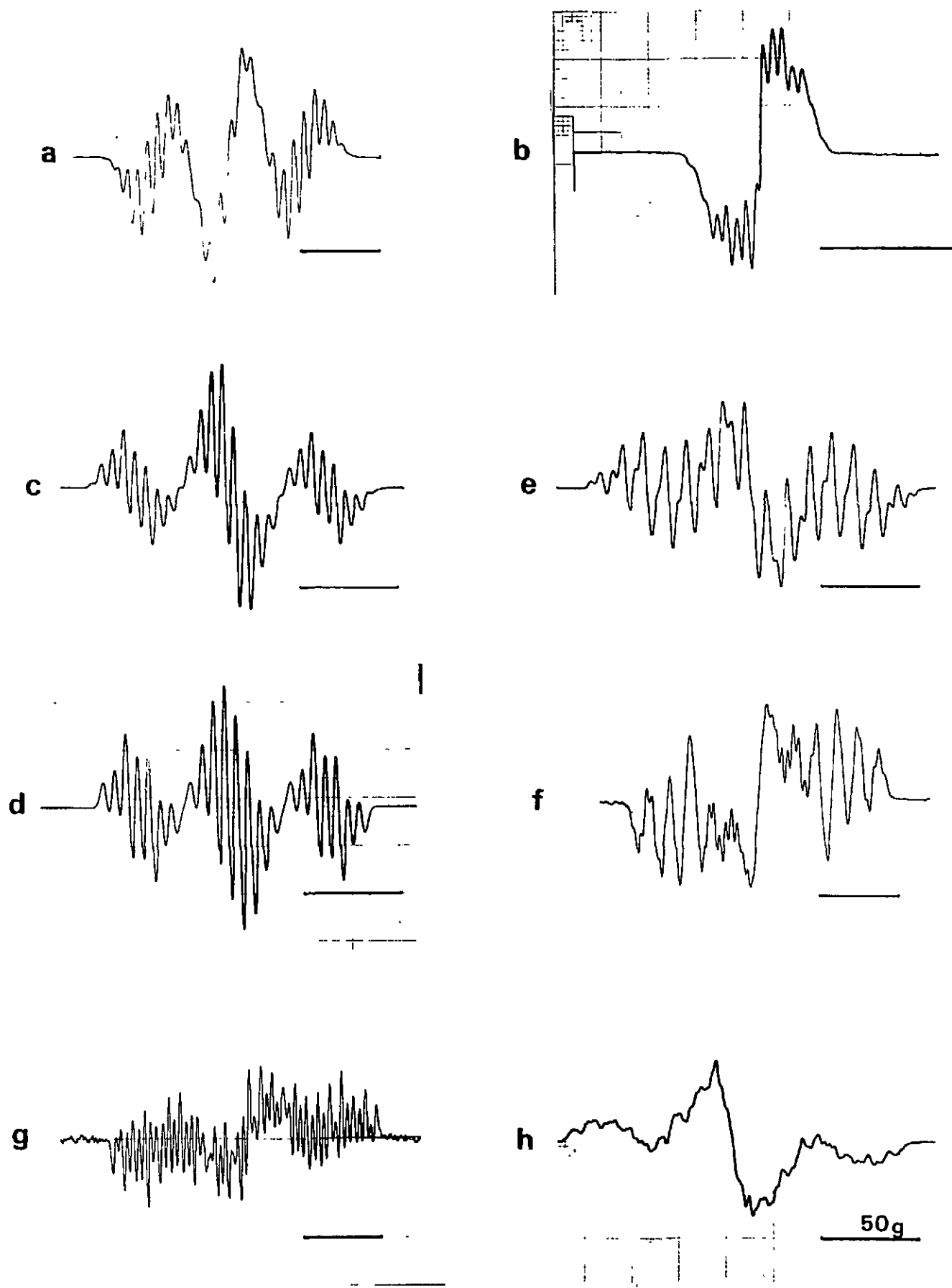
Spectre 16d : Reconstitution théorique du spectre 16c avec : $t_{\text{H}_2} = 51,4$ g.
 $t_{\text{H}_2} = 45,0$ g. $t_{\text{H}_5} = 11,3$ g. $t_{\text{N}_1} \quad t_{\text{N}_3} \simeq 5,7$ g.

Spectre 16e : IH_4 irradié - Orientation 132° dans $\underline{ac}$.

Spectre 16f : ID_2 irradié - Orientation 113° dans $\underline{ac}$.

Spectre 16g : IH_4 irradié - Orientation 75° dans $\underline{ac}$ (spectre obtenu à 35 Gc/s).

Spectre 16h : IH_4 irradié - Orientation 60° dans $\underline{ac}$.

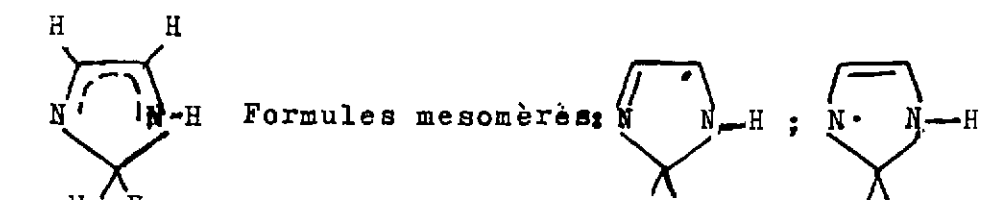


FIGURES 16

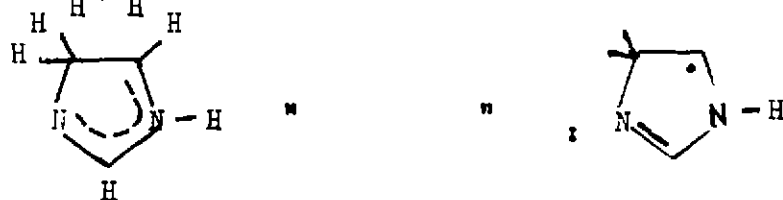
Imidazole : Radicaux possibles créés par addition

d'un atome H₂ sur un carbone

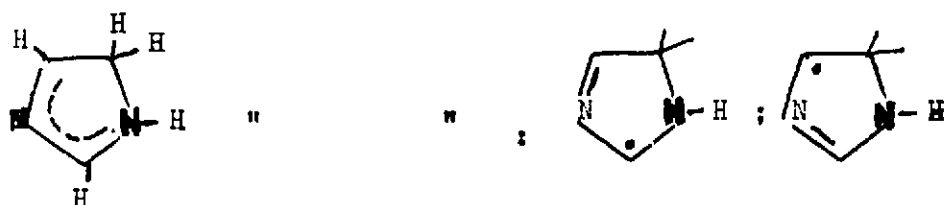
Addition en
position 2



Addition en
position 4



Addition en
position 5



RADICAL A

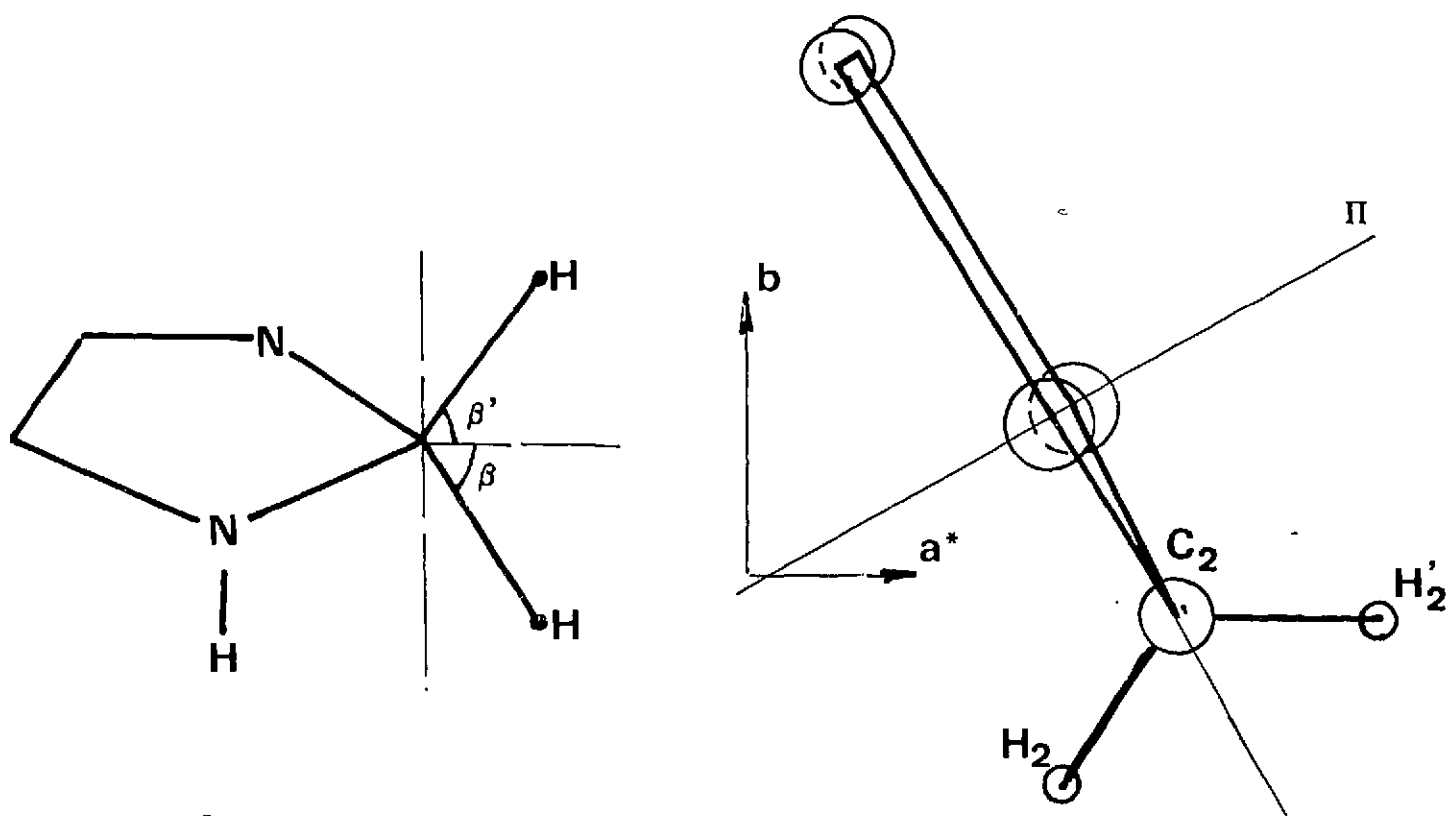


FIGURE 17 : Hypothèses relatives aux structures des radicaux A et B.

Structure du radical A .

- . vue de perspective
- . vue en projection dans le plan cristallographique a^*b

Additions semblables

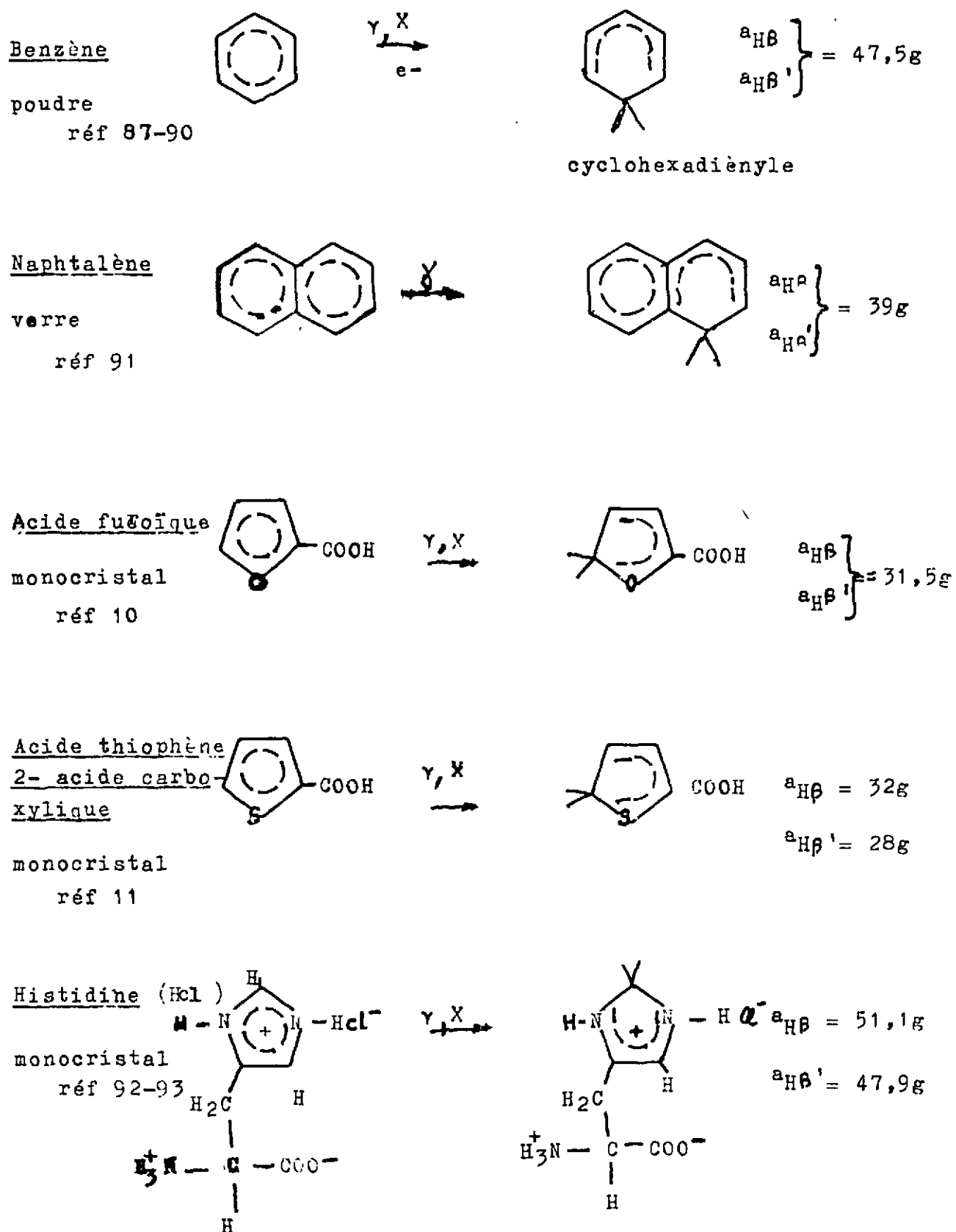


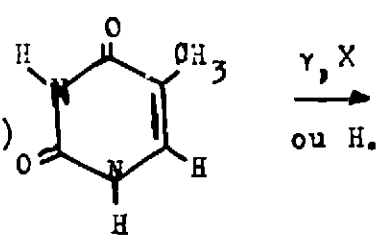
FIGURE 18

Exemples de radicaux formés sous irradiation, résultant de l'addition d'un atome d'hydrogène à un carbone du cycle (à caractère aromatique).

Additions semblables (suite)

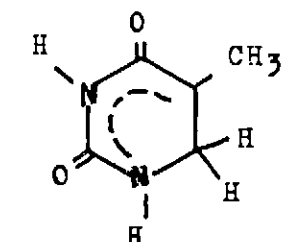
Thymine et

(Thymidine et ADH)



poudre

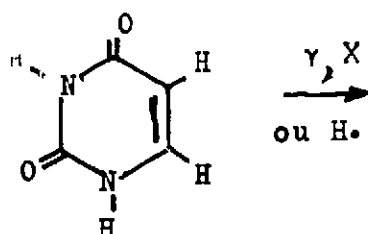
réf 94-95



$\left. \begin{matrix} a_{H\cdot} \\ a_{H\cdot}' \end{matrix} \right\} = 38 \text{ g}$

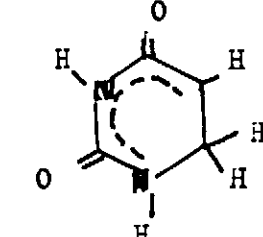
Uracile

(et dérivés)



poudre

réf 96

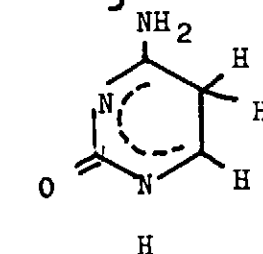
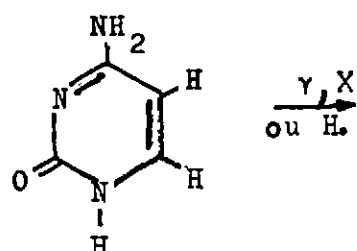


$\left. \begin{matrix} a_{H\cdot} \\ a_{H\cdot}' \end{matrix} \right\} = 33 \text{ g}$

Cytosine

monocrystal

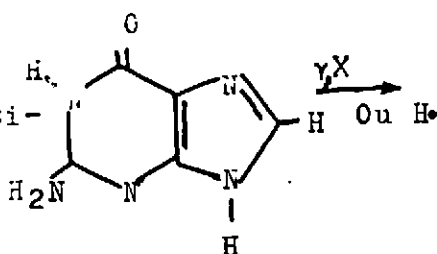
réf 97



$\left. \begin{matrix} a_{H\cdot} \\ a_{H\cdot}' \end{matrix} \right\} = 37 \text{ g}$

Guanine

(et le polynucléotide)

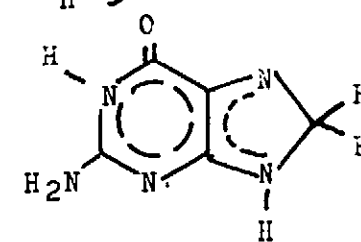


poudre

réf 98-99

monocrystal

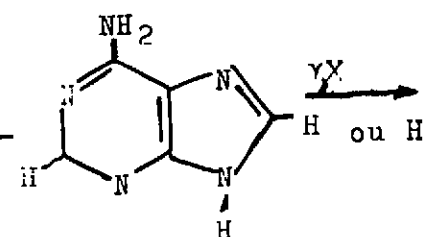
réf 100



$\left. \begin{matrix} a_{H\cdot} \\ a_{H\cdot}' \end{matrix} \right\} = 36 \text{ à } 39 \text{ g}$

Adenine

(et le polynucléotide)

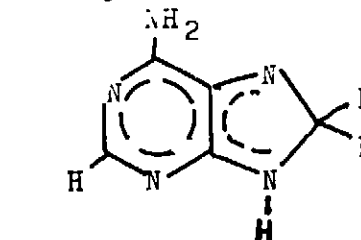


poudre

réf 99-101

monocrystal

réf 102



$\left. \begin{matrix} a_{H\cdot} \\ a_{H\cdot}' \end{matrix} \right\} = 37 \text{ à } 43 \text{ g}$

FIGURE 19

Autres exemples (suite et fin) de radicaux formés sous irradiation, résultant de l'addition d'un atome d'hydrogène à un carbone du cycle (à caractère aromatique).

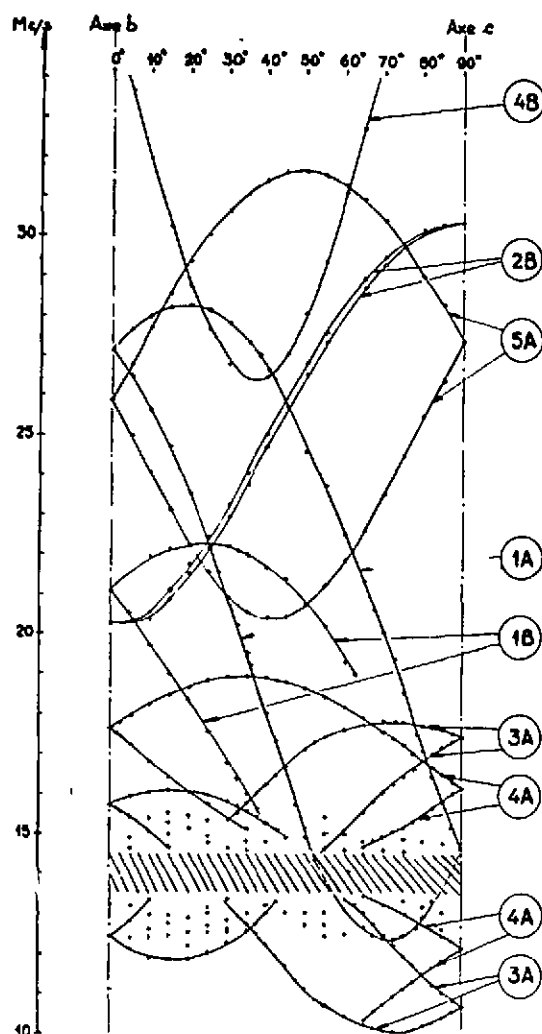


FIGURE 20 TRANSITIONS E.N.D.O.R.

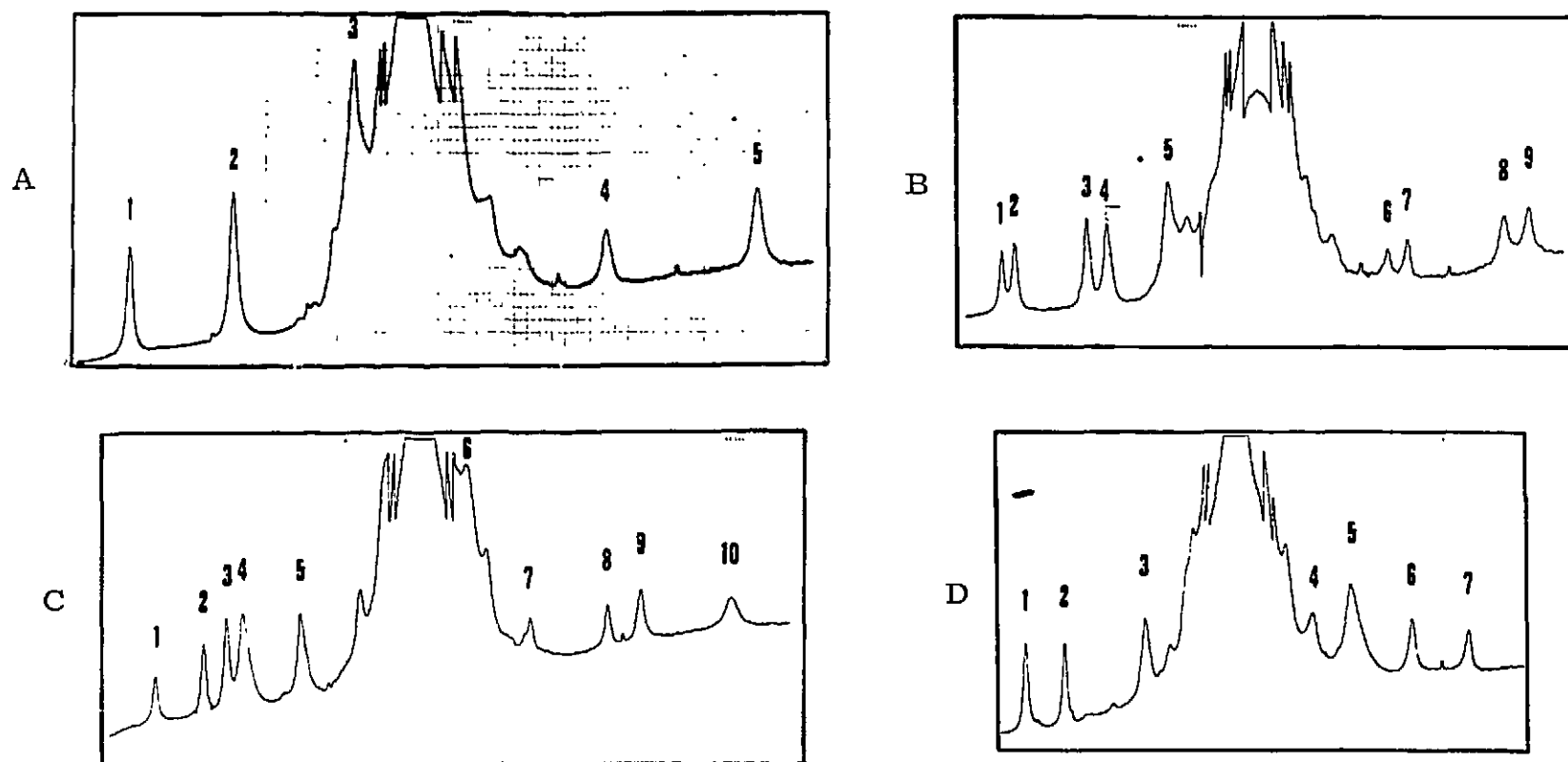
VUE D'ENSEMBLE

des courbes de variation dans le plan bc des transitions dont la
fréquence est comprise entre 10 et 35 Mc/s

Cette figure montre la coexistence des courbes relatives aux radicaux A et B. Elle comprend, par ordre de fréquences décroissantes :

- un site de la transition $A^{+}/2$ du proton 4B
- les deux sites de la transition $A^{+}/2$ des protons :
 - . 2B
 - . 5A
 - . 1A
 - . 1B
- les deux sites de la transition $A^{+}/2$, et des éléments de courbes de la transition $A^{-}/2$, relatifs aux protons 3A et 4A.

La portion grisée correspond à l'emplacement de la raie intense des protons distants.



	Raies	Fréquences	Protons concernés
Figure 21a	1	17,440 Mc/s	3A
	2	16,110 "	4A
Orientation : Axe c	3	14,652 "	1A
	4	12,325 "	4A
	5	10,797 "	3A
Figure 21b	1	17,545 "	3A
	2	17,355 "	3A
	3	16,338 "	4A
	4	16,034 "	4A
Orientation : à 2,5° de c	5	15,172 "	1A
	6	12,334 "	4A
	7	12,063 "	4A
	8	10,843 "	3A
	9	10,579 "	3A
Figure 21c	1	17,724 "	3A
	2	17,044 "	3A
	3	16,708 "	4A
Orientation : à 7,5° de c	4	16,479 "	1A
	5	15,672 "	4A
	6	13,365 "	1A
	7	12,631 "	4A
	8	11,690 "	4A
	9	11,258 "	3A
	10	10,300 "	3A
Figure 21d	1	17,224 "	4A
	2	16,544 "	3A
	3	15,257 "	4A
Orientation : à 15° de c	4	13,000 "	4A
	5	12,585 "	1A
	6	11,912 "	3A
	7	11,163 "	4A
Figure 21e	1	16,125 "	5A + 4A
	2	15,461 "	proton de molécule voisine
	3	15,123 "	" "
	4	12,934 "	" "
Orientation : à 20° de b	5	12,567 "	" "
	6	12,215 "	" "
	7	11,872 "	3A

Remarque : Les balayages de fréquence sont différents d'un spectre à l'autre et non linéaires pour un même spectre.

De "fausses raies" provenant de changements de sensibilité sont visibles sur les flancs de la raie des protons distants.

FIGURE 21
SPECTRES D'E.N.D.O.R. RELATIFS A PLUSIEURS ORIENTATIONS
DANS LE PLAN BC, POUR LA PLAGE DE FREQUENCES COMPRISES
ENTRE 18 Mc/s ET 10 Mc/s

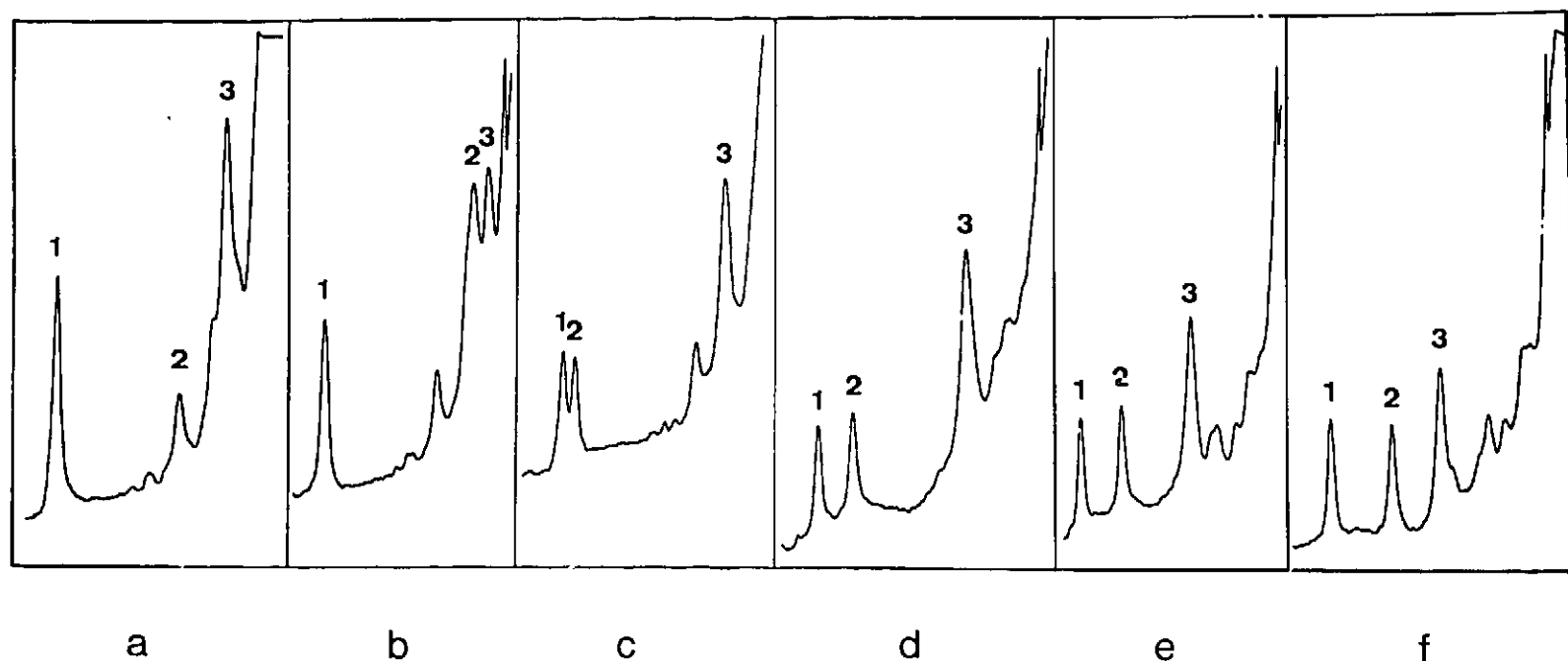


FIGURE 22

DEDOUBLEMENT DES TRANSITIONS E.N.D. O.R. RELATIVES
AUX DEUX SITES AU VOISINAGE D'UN AXE DE SYMETRIE

Exemple : plan bc, près de l'axe c, fréquences comprises entre 16,5 et 14 Mc/s.

	<u>Raies</u>	<u>Fréquences</u>	<u>Protons concernés</u>
<u>Figure 22a</u>	1	16,081 Mc/s	4A
	2	14,912 "	?
<u>Orientation</u> : Axe c	3	14,496 "	1A
<u>Figure 22b</u>	1	16,080 "	4A
	2	14,560 "	1A
<u>Orientation</u> : à 0,5° de c	3	14,426 "	1A
<u>Figure 22c</u>	1	16,130 "	4A
	2	16,024 "	4A
<u>Orientation</u> : à 1° de c	3	14,652 "	1A
<u>Figure 22d</u>	1	16,225 "	4A
	2	15,935 "	4A
<u>Orientation</u> : à 2° de c	3	14,942 "	1A
<u>Figure 22e</u>	1	16,287 "	4A
	2	15,872 "	4A
<u>Orientation</u> : à 3° de c	3	15,135 "	1A
<u>Figure 22f</u>	1	16,355 "	4A
	2	15,808 "	4A
<u>Orientation</u> : à 4° de c	3	15,349 "	1A

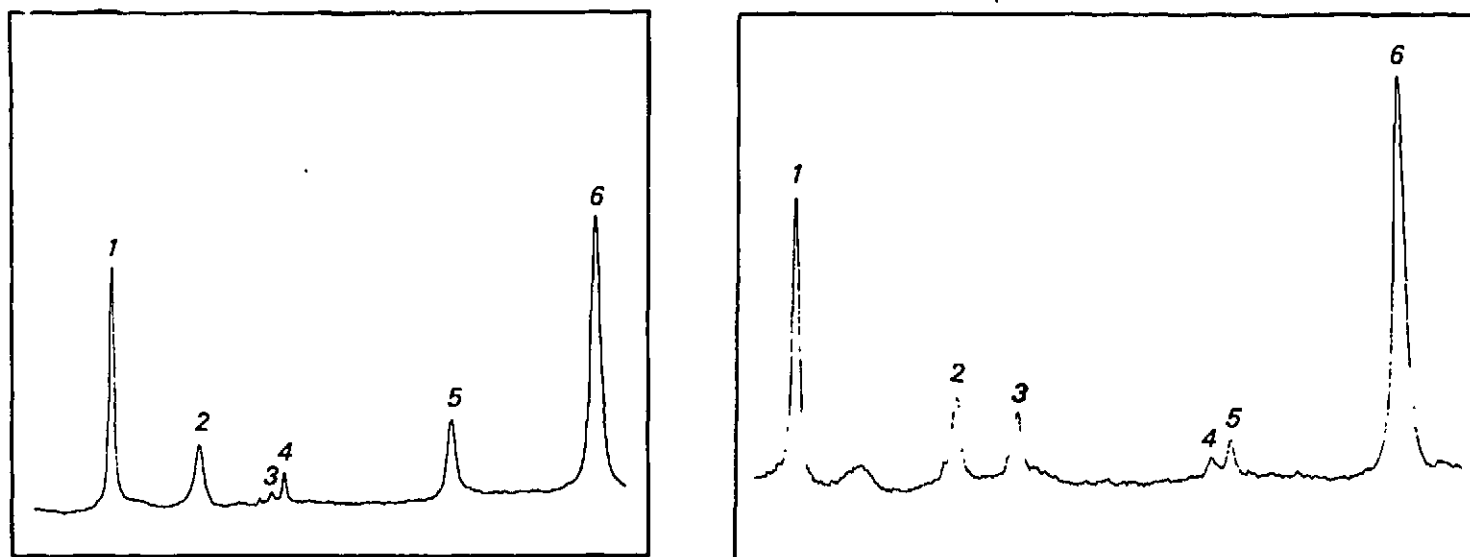


FIGURE 23

Spectres d' E. N. D. O. R. relatifs à deux orientations dans le plan bc,
pour la plage de fréquence comprise entre 32 et 20 Mc/s.

	<u>Raies</u>	<u>Fréquences</u>	<u>Protons concernés</u>
<u>Figure 23a</u>	1	31, 545 Mc/s	5A
	2	29, 360 "	4B
<u>Orientation</u> : à 35° de c	3	27, 595 "	2B
	4	27, 338 "	2B
	5	23, 751 "	1A
	6	21, 221 "	5A
<u>Figure 23b</u>	1	30, 734 "	5A
	2	27, 720 "	1A
<u>Orientation</u> : à 30° de b	3	26, 645 "	4B
	4	23, 420 "	2B
	5	23, 127 "	2B
	6	20, 881 "	5A + 1A

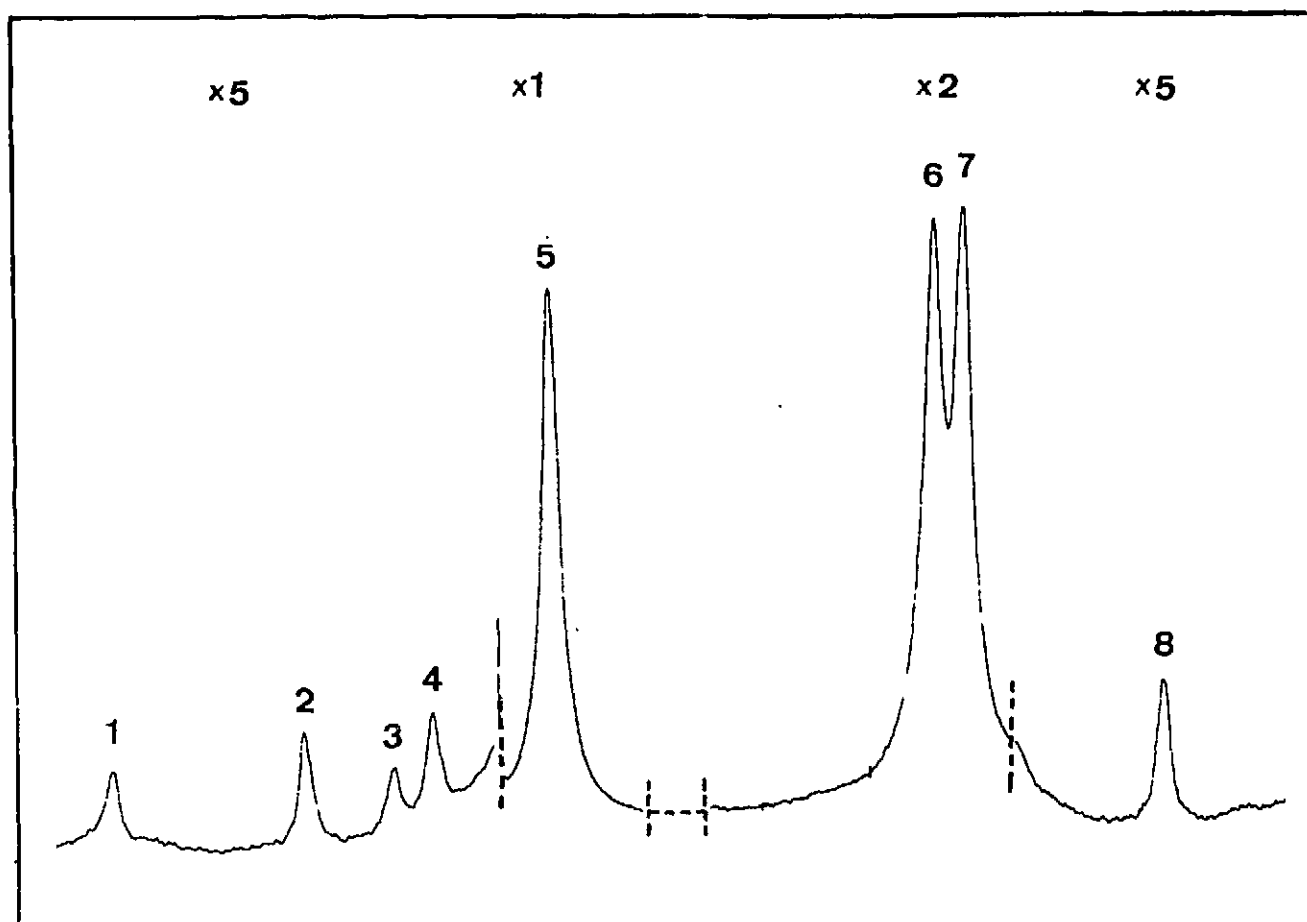


FIGURE 24

Transitions d' E. N. D. O. R. relatives aux protons des groupements méthylènes, dans la plage de fréquence comprise entre 62 et 46 Mc/s

Orientation : plan bc à 25° de l'axe c

<u>Raies</u>	<u>Fréquences</u>	<u>Protons concernés</u>
1	61,700 Mc/s	5B
2	59,457 "	5B
3	58,538 "	5'B
4	58,107 "	5'B
5	56,635 "	2A
6	49,636 "	2'A
7	49,335 "	2'A
8	47,319 "	4B

Note : Les raies correspondant aux deux sites du proton 2A sont ici confondues.

2.2 - TENSEUR HYPERFIN DU PROTON 1A

- Courbes

La figure 25 donne les courbes expérimentales de variation des transitions $A+2$ en fonction de l'orientation dans les trois plans de référence. Le plan bc montre que le tenseur est très anisotrope, et que le couplage est minimum près de la direction de l'axe c, donc suivant la direction N - H.

A propos de la figure relative au plan ac, il faut effectuer le raccord entre la méthode de graduation angulaire ici présente et celle qui a été définie pour les spectres de R. P. E. : La portion 0 à - 90° (E. N. D. O. R.) correspond à 0 à 90° (R. P. E.) et 0 à + 90° (E. N. D. O. R.) de 90° à 180° (R. P. E.).

- Signes relatifs des T_{ij}

L'utilisation des équations [21 - 32], avec le système d'axes qui est issu de l'analyse cristallographique conduit sans ambiguïté au choix de signes :

$$\begin{array}{ccc} + & + & + \text{ (1er site)} \\ - & + & - \text{ (2ème site)} \end{array}$$

- Tenseur dans le repère a^*, b, c (1er site)

La résolution en ordinateur des jeux d'équations 26 - 27 nous donne comme meilleur choix après six essais :

$\bar{+}$	22,110	3,805	5,780	(Mc/s)
	3,805	25,345	9,420	
	5,780	9,420	- 0,450	

- Tenseur diagonal (1er site)

Valeurs propres	$\bar{+}$ 31,642 Mc/s	$\bar{+}$ 19,620 Mc/s	$\bar{+}$ 4,050 Mc/s
Cosinus directeurs :			
(a*)	0,5021	0,8534	- 0,1425
(b)	0,8048	- 0,5255	- 0,2852
(c)	0,3176	- 0,0284	0,9478

Note : Pour passer d'un site à l'autre, il faut changer les signes des cosinus directeurs relatifs à l'axe b .

Le troisième vecteur propre est proche de c ; il correspond donc à la direction $N - H$. Le second doit être attribué à l'orbitale π , car cette direction est très voisine de celle donnée par l'analyse cristallographique [34].

Nous en déduisons la décomposition du tenseur :

$$\begin{array}{ll}
 (a_H)_{1A} & = \bar{+} \ 15,668 \text{ Mc/s} & \text{(couplage isotrope)} \\
 (D_{N-H})_{1A} & = \bar{+} \ 19,717 \text{ Mc/s} \\
 (D_{\pi})_{1A} & = \bar{+} \ 3,952 \text{ Mc/s} \\
 (D_{\perp})_{1A} & = \bar{+} \ 15,765 \text{ Mc/s}
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{composantes du tenseur de} \\ \text{couplage dipolaire} \end{array}$$

- Choix des signes de couplage

Les valeurs relatives des composantes dipolaires entre elles, et leur signe par rapport au couplage de contact, sont en accord avec le modèle donné par le fragment $C - H$ aromatique (paragraphe II. 3. 1. a et b). Dans ce modèle a_H est négatif, si la densité de spin est positive sur l'atome du squelette (N_1), ce qui donne, dans cette hypothèse :

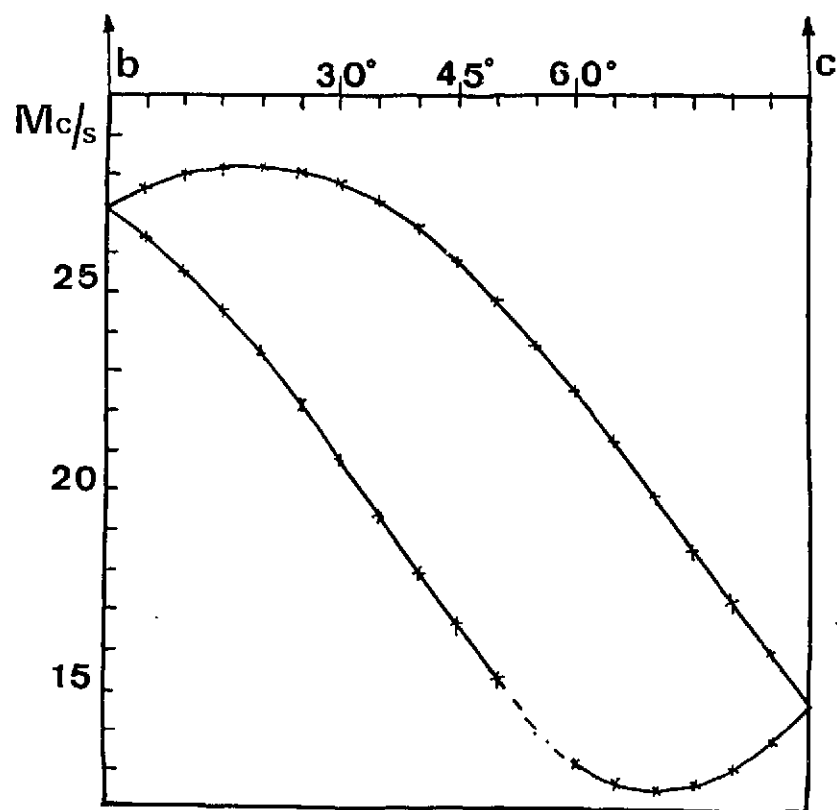
$(a_H)_{1A}$	- 15,668 Mc/s
$(D_{N-H})_{1A}$	+ 19,717 Mc/s
$(D_{\pi})_{1A}$	- 3,952 Mc/s
$(D_{\perp})_{1A}$	- 15,765 Mc/s

[37]

2. 3 - TENSEURS HYPERFINS DES PROTONS 2A ET 2'A

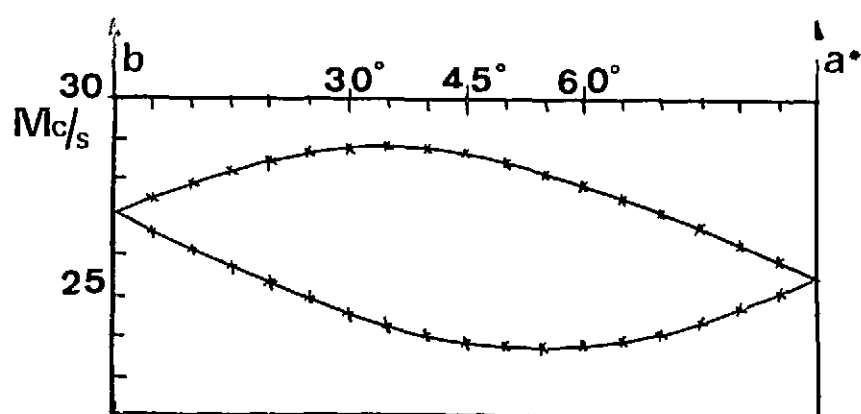
- Courbes

Les courbes de la figure 26 correspondent aux mesures $m-$ des transitions de fréquence basse $A-/2$ des deux protons.

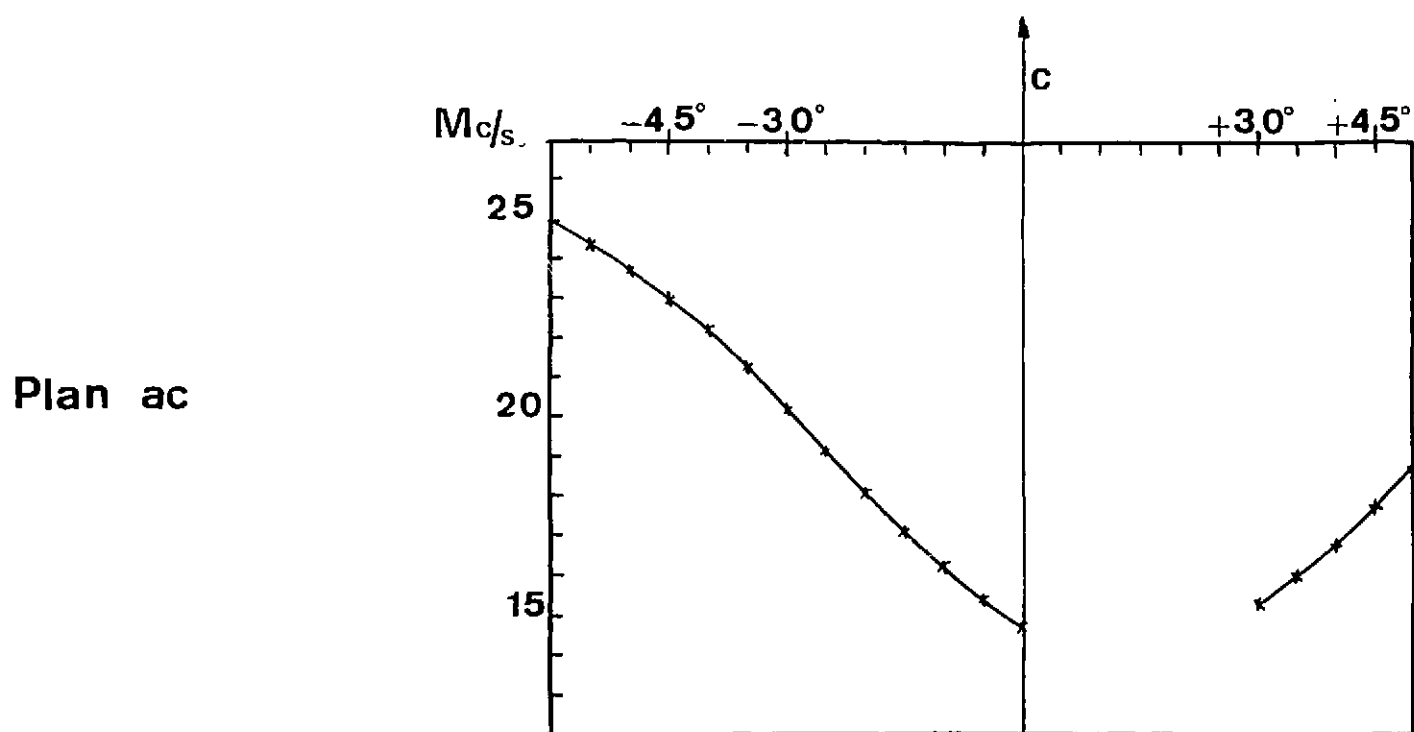


PROTON 1A

Plan bc



Plan a'b



Plan ac

FIGURE 25 PROTON 1A

Courbes de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.R.
appartenant à chaque proton du Radical A, dans les trois plans
composant le repère de référence

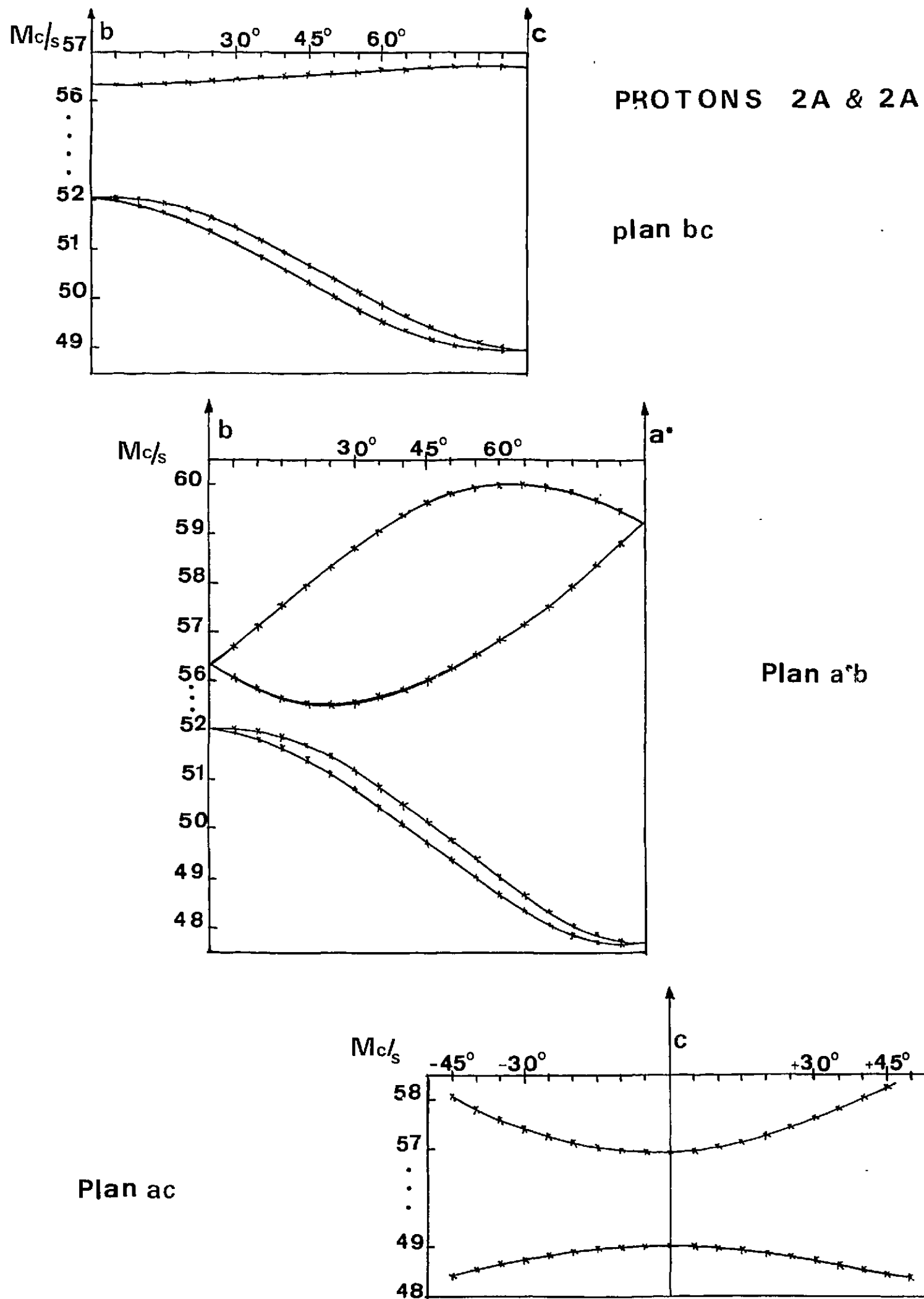


FIGURE 26 PROTONS 2A et 2'A

Courbes de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.R.
appartenant à chaque proton du Radical A, dans les trois plans
composant le repère de référence

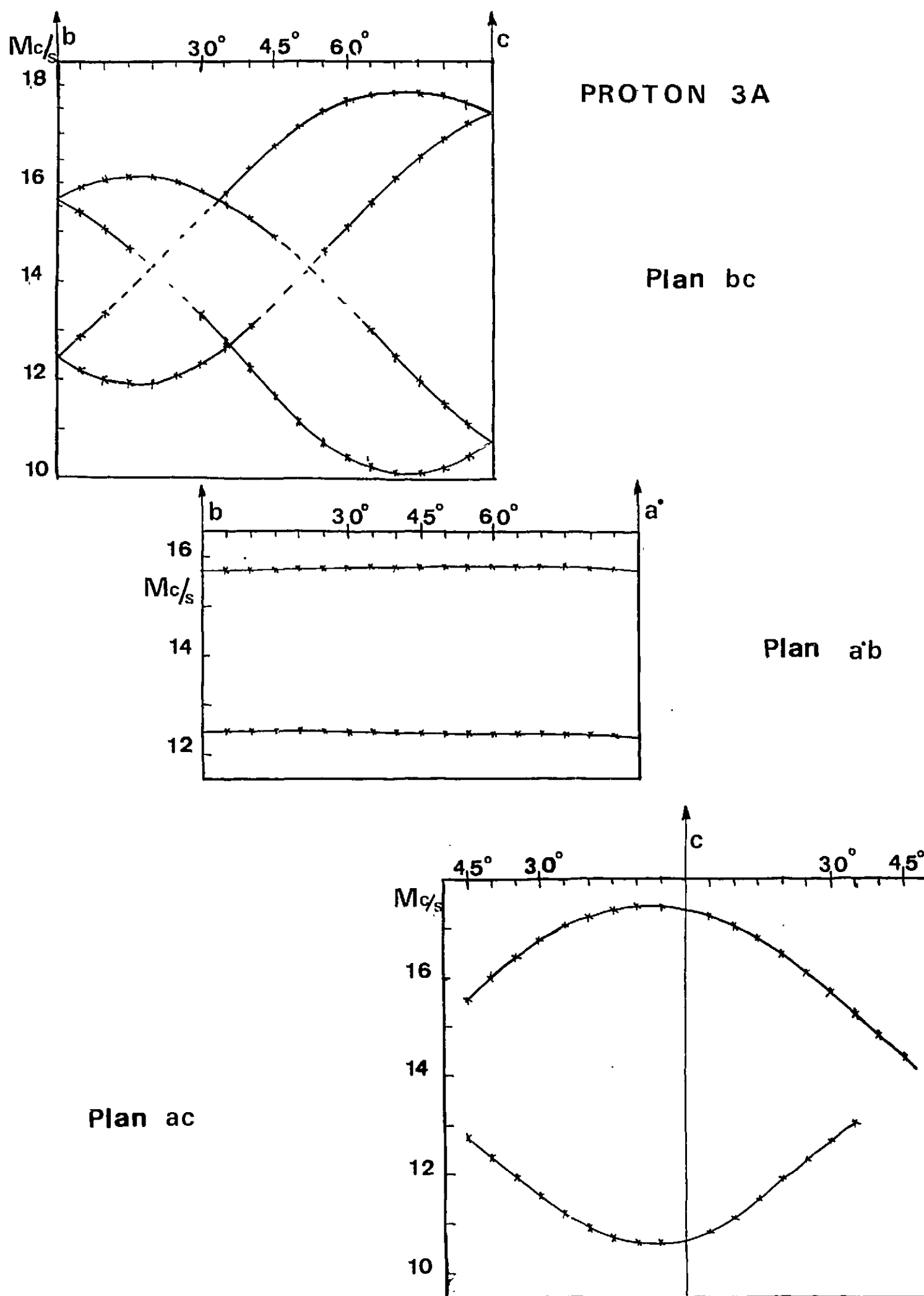


FIGURE 27 PROTON 3A

Courbes de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.R. appartenant à chaque proton du Radical A, dans les trois plans composant le repère de référence

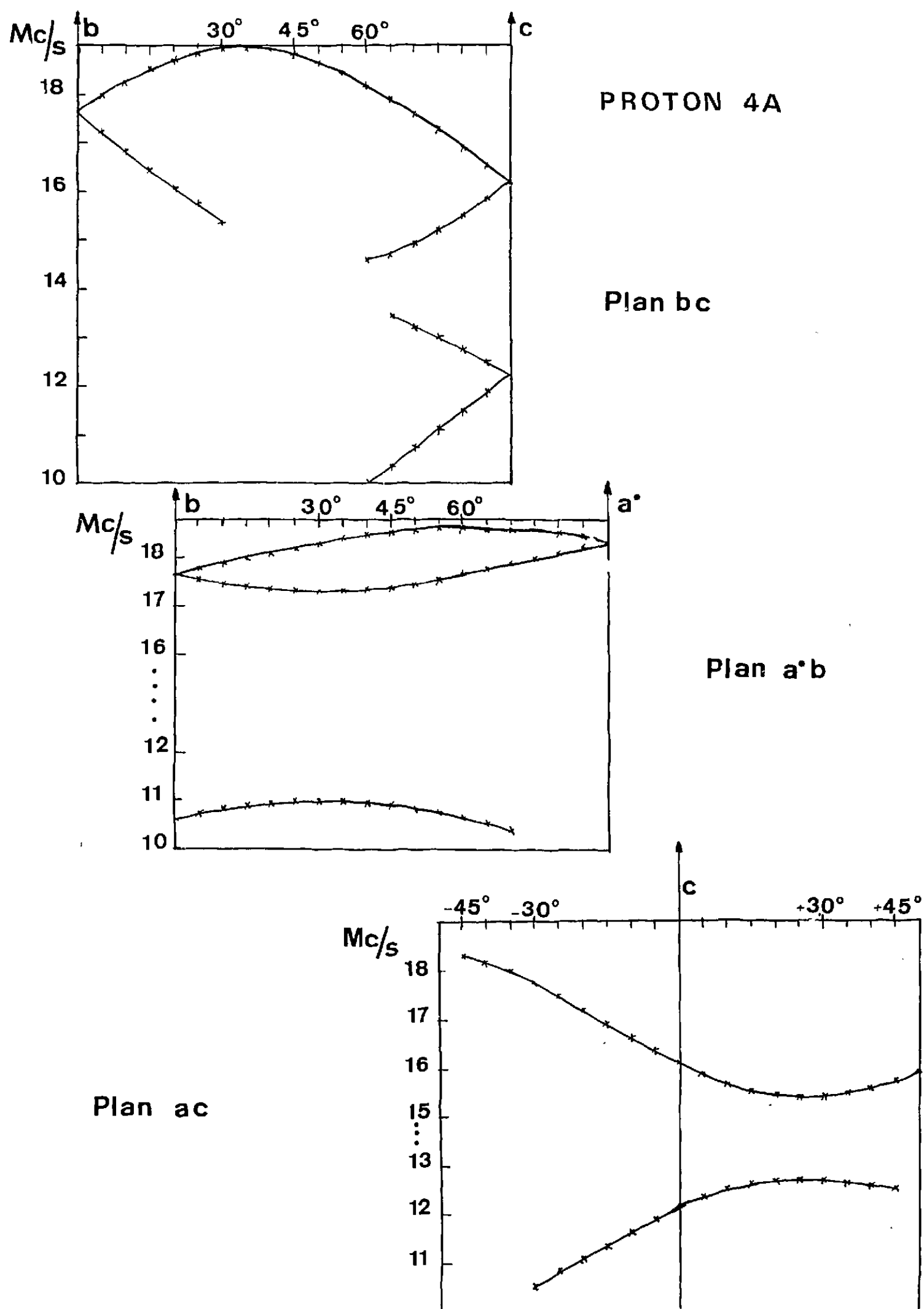


FIGURE 28 PROTON 4A

Courbes de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.R.
appartenant à chaque proton du Radical A, dans les trois plans
composant le repère de référence

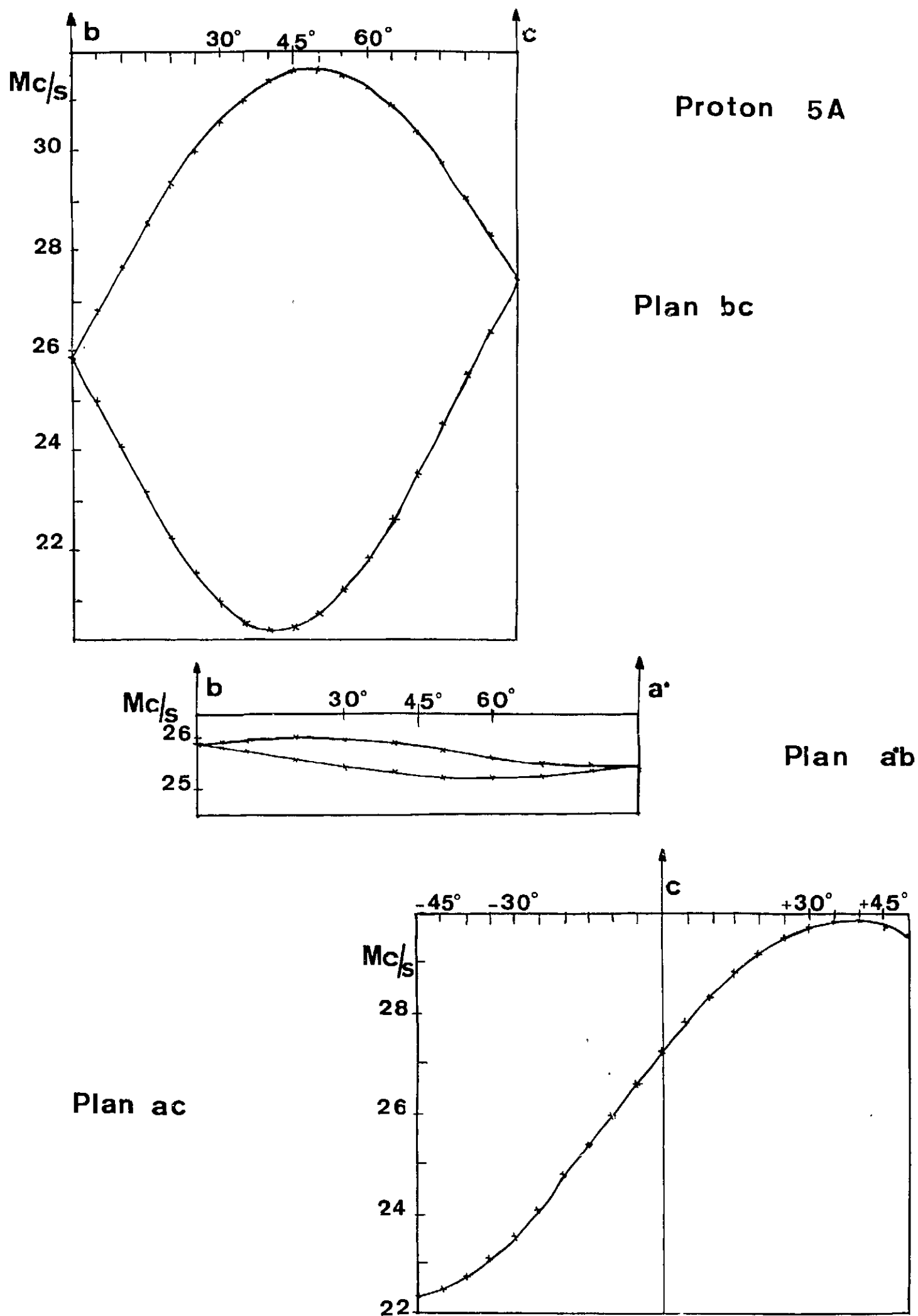


FIGURE 29 PROTON 5A

Courbes de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.P. appartenant à chaque proton du Radical A, dans les trois plans composant le repère de référence

Elles montrent que les deux protons sont inéquivalents : l'un appelé proton 2A, donne des raies E.N.D.O.R. entre 55 et 60 Mc/s, et le second, le proton 2'A entre 52 et 47 Mc/s.

- Proton 2A

Nous voyons que les deux sites sont confondus dans le plan bc, ce qui donne $T_{yz} = 0$.

- Tenseur dans a*, b, c

Ici les éléments diagonaux de tenseurs sont grands par rapport à ν_n et peu anisotropes. Les approximations [20] sont alors justifiées, ce qui donne :

$$T_{ij} = \frac{m_A^2 - m_B^2}{2\nu_n + \frac{T_{ii} + T_{jj}}{2}} \quad [38]$$

où m_A et m_B sont les mesures des fréquences d'une transition E.N.D.O.R. relative aux deux sites A et B, et où $T_{ii} = 2(m_{-}(ii) + \nu_n)$.

Les signes des T_{ii} doivent être positifs, d'après le modèle théorique (paragraphe II.3.2.a). De plus, par suite de la valeur importante des T_{ii} , nous devons effectuer une nette correction du second ordre de perturbation, qui vient des termes $S_+ I_- + S_- I_+$. Dans ce cas quasi-isotrope, il suffit d'ajouter simplement un terme en

$$\frac{T_{ii}^2}{2\nu_n}$$

Nous obtenons pour le couplage isotrope :

$$a_{H_2} = +144,090 \text{ Mc/s} \quad [39]$$

et pour le tenseur dipolaire :

$$\begin{vmatrix} + 3,602 & + 3,635 & + 0,138 \\ 3,635 & - 2,207 & 0 \\ + 0,138 & 0 & - 1,395 \end{vmatrix} \text{ Mc/s}$$

La valeur de T_{xz} est faible et il n'est pas possible de déterminer son signe par rapport à celui de T_{yz} .

- Tenseur dipolaire diagonal

Valeurs propres	+ 5,353 Mc/s	- 1,396 Mc/s	- 3,957 Mc/s
Cosinus directeurs :			
(a*)	$\bar{+} 0,9011$	$\bar{+} 0,0065$	$\bar{+} 0,4336$
(b)	$\bar{+} 0,4333$	$\bar{+} 0,0290$	$\bar{+} 0,9008$
(c)	$\bar{+} 0,0184$	$\bar{+} 0,9995$	$\bar{+} 0,0234$

|40|

La seconde valeur propre correspond à une direction très proche de l'axe c , qui doit donc (figure 12 a) être perpendiculaire au plan $H_2 C_2 H_{2'}$.

- Proton 2'A

- Courbes

Elles indiquent que le système d'axes a^* , b, c, est proche du repère qui diagonalise le tenseur : en effet dans les plans bc et a^*b , les deux sites donnent des courbes très voisines, et dans le plan ac la courbe est symétrique par rapport aux axes a^* et c . Les T_{ij} sont donc tous petits.

- Tenseur dans a^* , b, c

Par la méthode déjà utilisée pour 2A nous obtenons : couplage isotrope

$$a_{H_{2'}} = + 127,980 \text{ Mc/s} \quad |41|$$

Tenseur de couplage dipolaire

$\bar{-} 3,823$	$\bar{+} 0,430$	0	Mc/s
$\bar{+} 0,430$	$\bar{+} 5,103$	$\bar{+} 0,395$	
0	$\bar{+} 0,395$	$\bar{-} 1,279$	

Tenseur dipolaire diagonal :

Valeurs propres :	+ 5,148 Mc/s	- 1,303 Mc/s	- 3,844 Mc/s
Cosinus directeurs :			
(a*)	$\bar{+}$ 0,0478	$\bar{+}$ 0,0104	$\bar{+}$ 0,9988
(b)	$\bar{+}$ 0,9970	$\bar{+}$ 0,0608	$\bar{+}$ 0,0483
(c)	$\bar{+}$ 0,0614	$\bar{+}$ 0,9981	$\bar{+}$ 0,0074

[42]

La première valeur propre correspond pratiquement à l'axe b , la seconde à l'axe c et la troisième à l'axe a* .

L'impossibilité, pour les protons 2A et 2'A de déterminer les signes relatifs des T_{ij} conduit à une incertitude sur les signes relatifs des cosinus directeurs des axes de diagonalisation.

2.4 - TENSEUR HYPERFIN DU PROTON 3A (106)

- Courbes

La figure 27 permet d'observer les deux sites des deux transitions A+/2 et A-/2 dans le plan bc . Les sites sont au contraire pratiquement confondus dans le plan a* b . Comme le maximum de couplage a lieu pour un axe proche de c , celui-ci doit correspondre à la direction de liaison hydrogène N...H .

- Signes relatifs des T_{ij}

L'utilisation des équations du type [31 - 32] et la comparaison des termes du tenseur appartenant aux deux sites, nous conduit au choix de signes :

+ + - (1er site)
- + + (2ème site)

- Tenseur dans a* , b, c (1er site)

La résolution en ordinateur (meilleur choix sur 16 essais) nous donne :

$$\bar{+} \begin{vmatrix} - 3,649 & + 0,429 & + 1,250 \\ 0,429 & - 3,294 & - 3,153 \\ + 1,250 & - 3,153 & + 6,815 \end{vmatrix} \text{ Mc/s}$$

- Tenseur diagonal (1er site)

Valeurs propres :	$\bar{+}$ 7,821 Mc/s	$\pm$ 3,188 Mc/s	$\pm$ 4,760 Mc/s
Cosinus directeurs :			
(a*)	0,0944	0,7974	- 0,5961
(b)	- 0,2683	0,5970	0,7560
(c)	0,9587	0,0885	0,2704

|43|

La première valeur propre correspond à la direction N...H, proche de c ,
et la seconde est proche de celle de l'orbitale π (voir figure 17).

Le tenseur est de caractère dipolaire dominant ce qui impose (voir paragraphe II. 3.1. a) un signe positif pour la première valeur propre et des signes négatifs pour les deux autres, si la densité de spin est positive en N_3 .

Nous avons dans cette hypothèse :

$(a_H)_{3A}$	- 0,042 $\bar{+}$ 0,015 Mc/s
$(D_{N...H})_{3A}$	+ 7,863 Mc/s
$(D_\pi)_{3A}$	- 3,146 Mc/s
$(D_\perp)_{3A}$	- 4,718 Mc/s

|44|

Nous avons effectué un nombre assez grand de mesures pour déterminer avec la plus grande précision la valeur de $(a_H)_{3A}$ qui est faible, et connaître sans ambiguïté son signe.

Deux causes limitent la précision de cette mesure :

- l'incertitude sur T_{xx} : les transitions E.N.D.O.R. le long de a^* sont très peu intenses, et la précision des mesures est plus faible.

- l'incertitude sur T_{xy} : dans le plan a^*b , les raies appartenant aux deux sites ne se superposent pas parfaitement, sans être pour autant discernables (la largeur des raies résultantes variant simplement).

2.5 - TENSEUR HYPERFIN DU PROTON 4A

- Courbes

La figure 28 montre que ce proton est faiblement couplé, ce qui permet d'observer les transitions $A+2$ et $A-2$.

- Signes relatifs des T_{ij}

Les essais préliminaires utilisant les équations [31 - 32] nous donnent :

+ - + (1er site)
- - - (2ème site)

- Tenseur dans a^*b (1er site)

La résolution en ordinateur (meilleur choix sur 5 essais) nous donne :

$$\bar{+} \quad \begin{vmatrix} + 8,222 & + 1,449 & - 2,749 \\ + 1,449 & + 7,036 & + 4,211 \\ - 2,749 & + 4,211 & + 4,023 \end{vmatrix} \quad \text{Mc/s}$$

- Tenseur diagonal (1er site)

Valeurs propres	$\bar{+}$ 10,175 Mc/s	$\bar{+}$ 9,174 Mc/s	$\pm$ 0,088 Mc/s
Cosinus directeurs :			
(a*)	- 0,3964	0,8495	0,3482
(b)	0,6654	0,5272	- 0,5285
(c)	0,6325	- 0,0220	0,7743

La seconde valeur propre correspond à la direction de l'orbitale π .

On obtient la décomposition suivante :

$(a_H)_{4A}$	$\bar{+} \ 6,420 \text{ Mc/s}$
$(D_?)_{4A}$	$\bar{+} \ 3,755 \text{ Mc/s}$
$(D_\pi)_{4A}$	$\bar{+} \ 2,754 \text{ Mc/s}$
$(D_?)_{4A}$	$\bar{+} \ 6,508 \text{ Mc/s}$

[46]

Ce tenseur diffère assez nettement de celui attendu pour le proton aromatique. Sa discussion sera donnée plus loin lors de l'exposé du modèle quantitatif du radical A .

2.6 - TENSEUR HYPERFIN DU PROTON 5A

- Courbes

La figure 29 nous donne les courbes de variation de la transition de fréquence haute $A+/2$.

- Signes relatifs des T_{ij}

Les essais préliminaires, qui utilisent les équations [31 - 32] nous conduisent :

soit à - + - ou à - + + (1er site)
 + + + + + - (2ème site)

L'hésitation vient de la faible valeur de T_{xy} .

L'examen comparé des résultats des deux sites, pour six résolutions des jeux d'équations [26 - 27] nous conduit à choisir la seconde possibilité.

- Tenseur dans a^* , b, c (1er site)

Nous trouvons (meilleur choix sur six essais) :

$$\bar{+} \quad \left| \begin{array}{ccc} 23,112 & - 1,221 & 7,197 \\ - 1,221 & 22,499 & 11,286 \\ 7,197 & 11,286 & 25,100 \end{array} \right| \quad \text{Mc/s}$$

- Tenseur diagonal (1er site)

Valeurs propres :	$\bar{+}$ 36,838 Mc/s	$\bar{+}$ 24,042 Mc/s	$\bar{+}$ 9,831 Mc/s
Cosinus directeurs :			
(a*)	0,3442	- 0,8423	0,4149
(b)	0,5624	0,5387	0,6272
(c)	0,7518	- 0,0175	- 0,6592

| 47 |

La seconde valeur propre correspond à la direction de l'orbitale π . Le tenseur apparaît avoir la forme classique qui correspond au couplage hyperfin avec un proton aromatique (cf. paragraphe II.2.1.a et b). La troisième valeur propre doit donc correspondre, en accord avec ce modèle, à la direction C - H. Ainsi, le couplage isotrope, trouvé égal à $\bar{+}$ 23,570 Mc/s, doit être pris négatif pour convenir avec le modèle, dans le cas d'une densité de spin positive sur le carbone C5.

D'où sa décomposition :

(a_{H^5A})	- 23,580 Mc/s
(D_{C-H^5A})	+ 13,739 Mc/s
(D_{π^5A})	- 0,472 Mc/s
(D_l^5A)	- 13,268 Mc/s

| 48 |

3°) RETOUR AUX SPECTRES DE R. P. E. - DETERMINATION APPROXIMATIVE DES TENSEURS HYPERFINS DES AZOTES.

Partant de la connaissance précise des tenseurs hyperfins des protons du radical A, que nous venons d'obtenir par l'E. N. D. O. R., il nous est possible de reprendre avec fruit l'examen des spectres de R. P. E. Ainsi, plusieurs reconstitutions de spectres (figures 14b, 14d, 14h, 15f et 16 d) effectuées sur IBM 360 et traceur de courbes BENSON permettent de vérifier l'exactitude des hypothèses faites précédemment ; nous utilisons pour cela les valeurs t_{H_i} des couplages hyperfins relatifs à l'orientation examinée.

De plus, cette nouvelle analyse permet de déduire du spectre total, de manière approximative, par soustraction, les couplages des azotes. En l'absence de transitions interdites, et pour un site déterminé, la largeur totale L d'un spectre, mesurée par l'écart entre ses raies extrêmes, vaut :

$$\begin{aligned} (L)_{IH_4} &= t_{H_2} + t_{H_{2'}} + t_{H_1} + t_{H_5} + 2(t_{N_1} + t_{N_3}) \\ (L)_{ID_2} &= (L)_{IH_4} - t_{H_5} \\ (L)_{ID_4} &= 2(t_{D_2} + t_{D_{2'}}) + 2(t_{N_1} + t_{N_3}) \end{aligned} \quad |49|$$

Nous faisons figurer dans ces formules les couplages qui sont apparents, donc nettement supérieurs à la largeur de raie, ce qui exclut t_{H_3} et t_{H_4} , et ceux dûs à H_1 , H_5 , N_1 , N_3 qui seraient petits pour l'orientation particulière examinée.

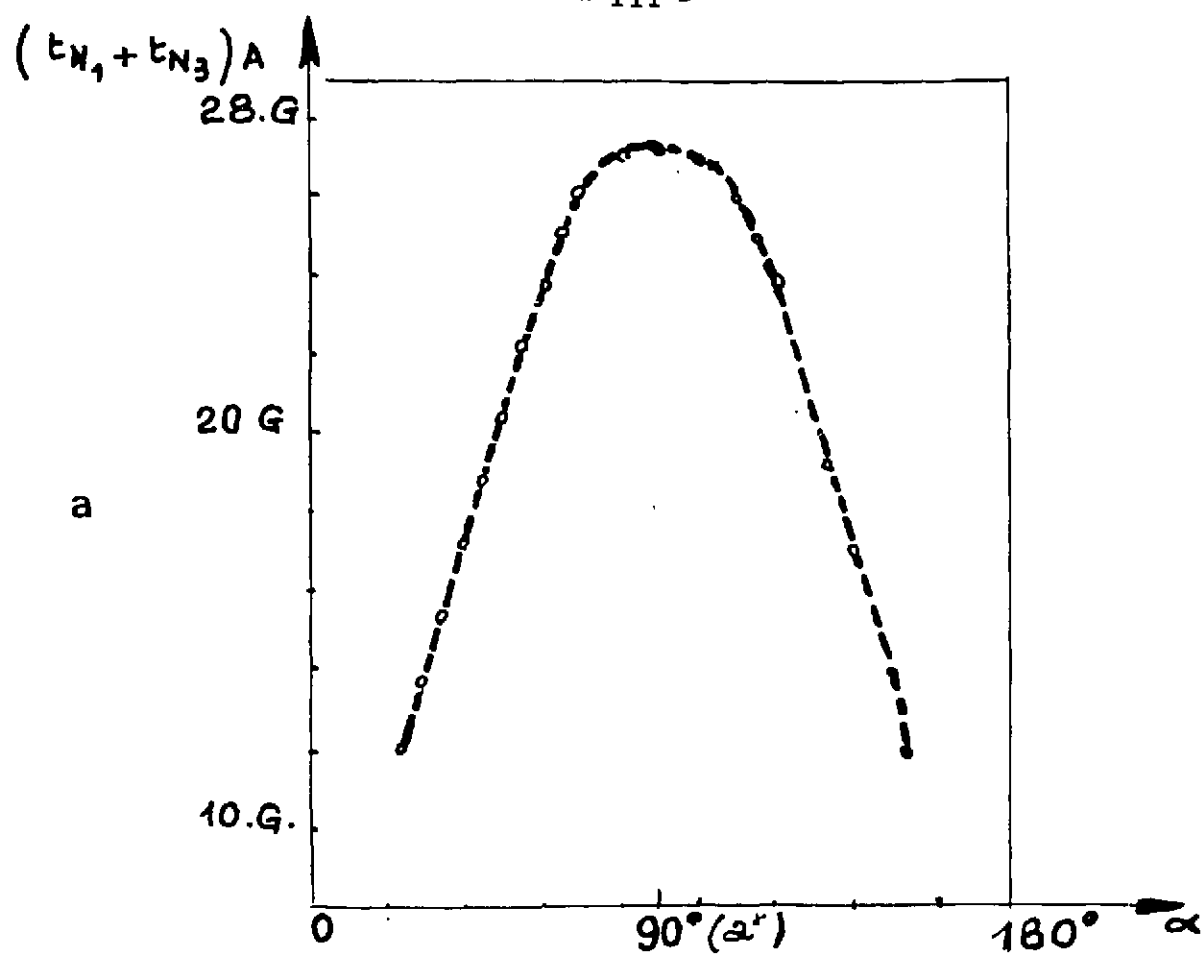
Par cette voie, il est donc possible de déduire les valeurs de $t_{N_1} + t_{N_3}$. Nous avons tracé (figure 30a), en fonction de l'orientation dans le plan ac , la courbe de variation de $t_{N_1} + t_{N_3}$ qui, selon qu'elle est déduite des spectres de ID_4 , ID_2 ou IH_4 , apparaît pratiquement identique. Elle présente un maximum pour a^* , et elle est à peu près symétrique par rapport à cet axe. La cristallographie et les résultats précédents sur les protons, permettent de penser que les axes des orbitales $2p_z$ des deux azotes sont sans doute sensiblement parallèles. Pour obtenir les tenseurs individuels de N_1 et N_3 , il nous est indispensable, en l'absence d'éléments expérimentaux complémentaires, de supposer de plus que ces tenseurs sont de forme identique, c'est-à-dire que :

$$\left(\frac{\text{couplage dipolaire}}{\text{couplage de contact}} \right)_{N_1} = \left(\frac{\text{couplage dipolaire}}{\text{couplage de contact}} \right)_{N_3} \quad |50|$$

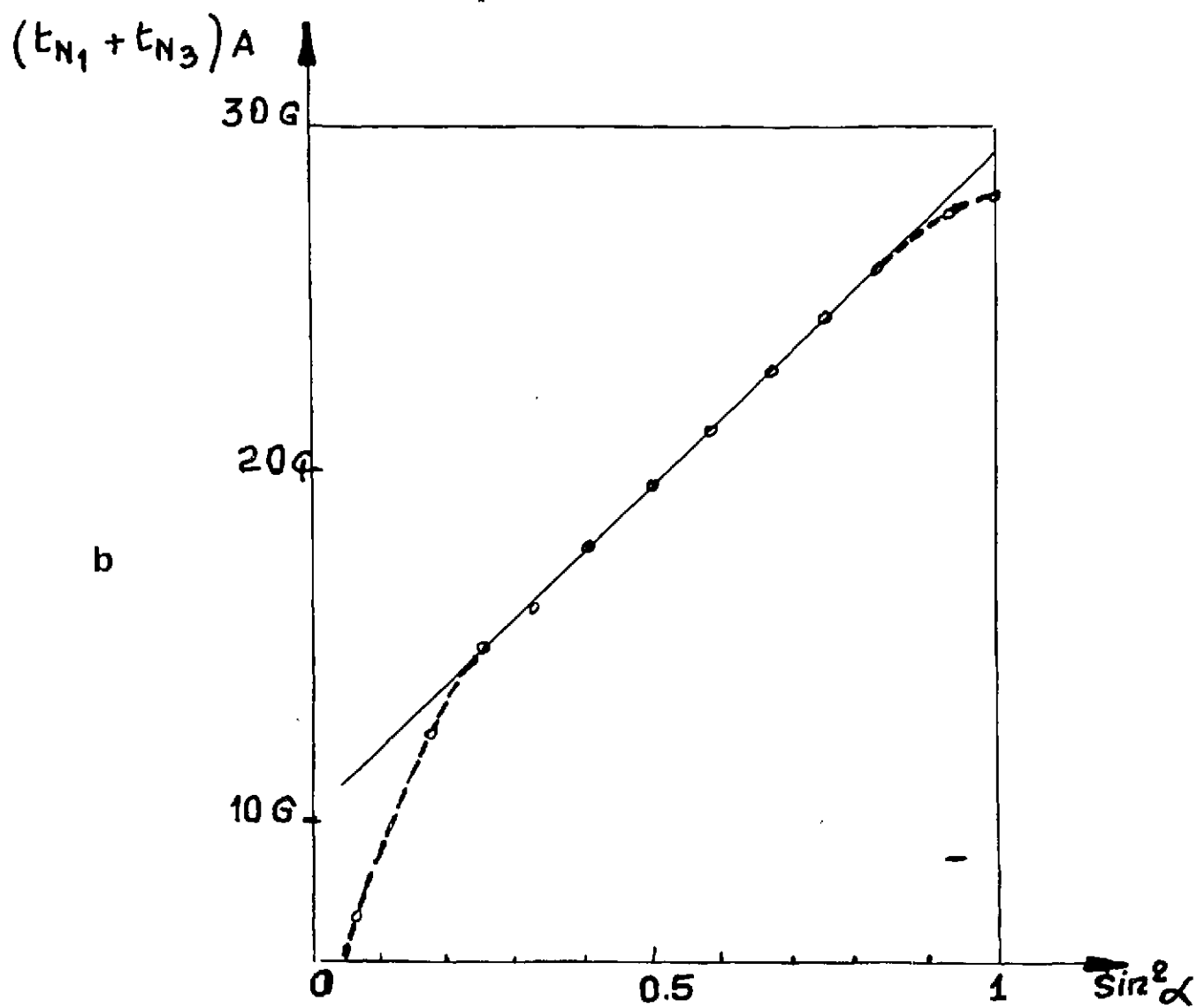
Dans ces conditions, nous avons essayé de déterminer le rapport t_{N_3}/t_{N_1} , pour les spectres relatifs à l'axe a^* , où l'inégalité de ces deux termes apparaît le plus clairement. Pour cette orientation, à 300°K, on a :

$$t_{N_1} + t_{N_3} = 26 \pm 2 \text{ gauss}$$

Nous avons tracé en BENSON une série de reconstitutions théoriques hypothétiques de ce spectre pour ID_4 , ID_2 et IH_4 , avec des rapports t_{N_3}/t_{N_1} variant entre 1,25 et 2,5. Nous avons choisi $t_{N_3} > t_{N_1}$, ce qui est en accord avec les formules mésomères du radical A qui prévoient une forte densité de spin à la position 3, et correspond également bien aux densités de spin aux positions 1 et 3, déduites de l'étude des tenseurs hyperfins des protons 1A et 3A.



a : Variation angulaire dans le plan ac de la somme des couplages dus aux deux azotes $t_{N_1} + t_{N_3}$ en fonction de l'angle α (angle de la direction du champ h avec celle de l'axe c).



b : Variation dans le plan ac de $t_{N_1} + t_{N_3}$ en fonction de $\sin^2 \alpha$.

Les valeurs :

$$1,4 < \frac{t_{N_3}}{t_{N_1}} < 1,6$$

donnent des reconstitutions qui apparaissent les plus proches des spectres expérimentaux. Cependant, un accord parfait n'a pas été possible, ce qui vient du fait que, pour cette orientation, le radical A donne des spectres relativement peu intenses, et que les raies du radical B, présent à plus faible concentration, les perturbent de manière évidente. Nous pouvons alors obtenir de manière assez grossière, les tenseurs hyperfins des deux azotes, par deux approches différentes.

3.1 - HYPOTHESE DES TENSEURS AXIAUX

Dans ce cas, le couplage hyperfin d'un azote est exprimé par :

$$t_N = a_N + \frac{D_\pi}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

où

a_N est le couplage de contact

D_π le couplage dipolaire le long de l'orbitale π

et θ l'angle entre la direction du champ $\vec{h}$ et celle de l'axe de l'orbitale π .

Le couplage t_N peut être exprimé en fonction des angles :

α qui représente la variation de la direction de $\vec{h}$ avec celle de c (figure 30 a)

ψ angle de l'orbitale π avec l'axe a^*

car : $\cos \theta = \cos \psi \cdot \sin \alpha$.

Nous pouvons alors tracer (figure 30 b) $t_{N_1} + t_{N_3}$ en fonction de $\sin^2 \alpha$. Sur sa plus grande longueur, cette courbe s'approche par une droite. Sa pente, et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer

$$a_{N_1} + a_{N_3} \text{ et } (D_\pi)_{N_1 + N_3} \text{ avec } \psi \sim 30^\circ.$$

En prenant de plus $t_{N_3}/t_{N_1} = 1,5$ nous obtenons les tenseurs :

Azote N_1

$$a_{N_1} = +7,2 \text{ gauss}$$

$$\text{Tenseur dipolaire} \quad \begin{vmatrix} -3,6 & . & . \\ . & +7,1 & . \\ . & . & -3,6 \end{vmatrix} \quad \text{gauss} \quad |51|$$

Azote $\underline{\underline{N_3}}$

$$a_{N_3} = +10,7 \text{ gauss}$$

$$\text{Tenseur dipolaire} \quad \begin{vmatrix} -5,3 & . & . \\ . & +10,7 & . \\ . & . & -5,3 \end{vmatrix} \quad \text{gauss} \quad |52|$$

Les signes des couplages sont choisis en accord avec ceux des modèles théoriques (paragraphe II. 3. 3. a et b).

3. 2 - HYPOTHESE DES TENSEURS NON AXIAUX

Les extrémités de la courbe de la figure 30 b montrent que l'hypothèse précédente est relativement inexacte. Elle conduirait en effet à des couplages de 3,6 et 5,4 gauss pour les deux azotes, le long de l'axe c, alors que ce spectre montre qu'ils sont tous deux inférieurs ou égaux à 3 gauss. Nous avons recherché les deux tenseurs en prenant les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{llll} \text{axe } a^* & t_{N_1} + t_{N_3} & = & 27 \text{ gauss} \\ \text{axe } b & t_{N_1} + t_{N_3} & = & 18,3 \text{ gauss} \\ \text{axe } c & t_{N_1} + t_{N_3} & = & 4 \text{ gauss} \end{array} \quad t_{N_3} / t_{N_1} = 1,5$$

Nous avons choisi, à priori, comme axes de diagonalisation l'axe c et l'axe de l'orbitale π , tel qu'il résulte des mesures d'E. N. D. O. R. Nous obtenons :

Azote $\underline{\underline{N_1}}$

$$a_{N_1} = +6,6 \text{ gauss}$$

$$\text{Tenseur dipolaire} \quad \begin{vmatrix} -1 & . & . \\ . & +6 & . \\ . & . & -5 \end{vmatrix} \quad \text{gauss} \quad |53|$$

Azote $\underline{\underline{N_3}}$

$$a_{N_3} = +9,8 \text{ gauss}$$

$$\text{Tenseur dipolaire} \quad \begin{vmatrix} -1,5 & . & . \\ . & +9 & . \\ . & . & -7,5 \end{vmatrix} \quad \text{gauss} \quad |54|$$

La dernière valeur propre, pour les deux azotes, correspond à la direction de l'axe c .

Il est clair, cependant que ces déterminations sont relativement inexactes : en effet, le long de l'axe b , la première approche donnerait $t_{N_1} = 6,3$ gauss, $t_{N_3} = 9,4$ gauss et la seconde $t_{N_1} = 7,4$ gauss, $t_{N_3} = 11$ gauss. Or, le spectre 14 g nous montre que pour cette orientation, t_{N_1} et t_{N_3} paraissent égaux. Plusieurs reconstitutions théoriques nous donnent des spectres analogues au spectre expérimental tant que $t_{N_3} - t_{N_1} < 2,5$ gauss. L'écart venant des approches précédentes est donc plus grand. L'hypothèse simplificatrice que nous avons été obligé de faire et qui suppose les deux tenseurs de forme identique (formule [50]), paraît donc relativement grossière.

4°) EFFETS DE LA TEMPERATURE

Les spectres de R. P. E. à 77°K sont légèrement différents de ceux obtenus à 300°K. Ils correspondent à des changements relativement minimes de chaque couplage. Le plus apparent est observé pour le spectre de IH_4 suivant l'axe c (figures 14 a et 14 c). Les reconstitutions (figures 14 b et 14 d) montrent qu'à basse température les deux protons du groupement méthylène ont des couplages un peu plus grands et légèrement plus écartés qu'à 300°K. De même, nous trouvons que $t_{N_1} + t_{N_3} = 29 \pm 2$ gauss, soit environ 2 gauss de plus à 77°K qu'à la température ambiante. Ces variations sont réversibles. Elles correspondent à de petits changements d'orientation des axes diagonaux des tenseurs hyperfins par rapport au trièdre de référence a^* , b, c, qui sont dûs au phénomène de contraction - dilatation du cristal. Ainsi, l'effet observé sur les azotes provient d'une diminution de quelques degrés, avec l'abaissement de la température, de l'angle que fait le plan moléculaire avec l'axe b .

5°) EXAMEN DETAILLE' DU SITE D'ADDITION DE L'ATOME D'HYDROGENE EN POSITION 2

5.1 - DOUBLE RESONANCE E. N. D. O. R. DES NOYAUX DE DEUTERIUM 2A ET 2'A (107)

Nous avons étudié en E. N. D. O. R. un cristal irradié d'Imidazole deutérié (ID_4). Dans la plage de fréquence de 6 à 20 Mc/s où nous avons pu effectuer un examen précis, seules les transitions relatives aux deutériums 2A et 2'A nous sont apparues, à l'exclusion là encore de toute transition due aux noyaux d'azote (les transitions dues aux autres deutériums couplés du radical A n'apparaîtraient pour leur part qu'à des fréquences inférieures à 5 Mc/s).

Pour une orientation déterminée et un site particulier, il y a 8 raies E.N.D.O.R., 4 relatives au deutérium 2A, 4 au deutérium 2'A. Pour un deutérium ($I_D = 1$), les 4 raies proviennent des transitions haute et basse fréquence (du type $A+/2$ et $A-/2$) entre six niveaux d'énergie qui sont inégalement écartés à cause de l'interaction quadrupolaire avec le deutérium et des termes de second ordre dus à l'interaction hyperfine. L'hamiltonien de spin de ce système s'écrit, le long d'un axe principal du tenseur quadrupolaire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S &= \overset{(1)}{\nu_e H_z \cdot S_z} - \overset{(2)}{\nu_n H_z \cdot I_z} + \overset{(3)}{a S_z \cdot I_z} \\ &+ \frac{a}{2} (S_+ I_- + S_- I_+) + \frac{e^2 q Q}{4h} (3 I_z^2 - I^2) \end{aligned} \quad \begin{matrix} (4) & (5) \end{matrix}$$

où a dépend légèrement de l'orientation.

Dans le cas d'un spin 1 le couplage quadrupolaire s'écrit :

$$P = \frac{3 e^2 q Q}{2h} \quad (\text{Mc/s})$$

La figure 31 donne les niveaux d'énergie du système dans le cas où les contributions énergétiques des termes (1) - (5) se classent dans l'ordre :

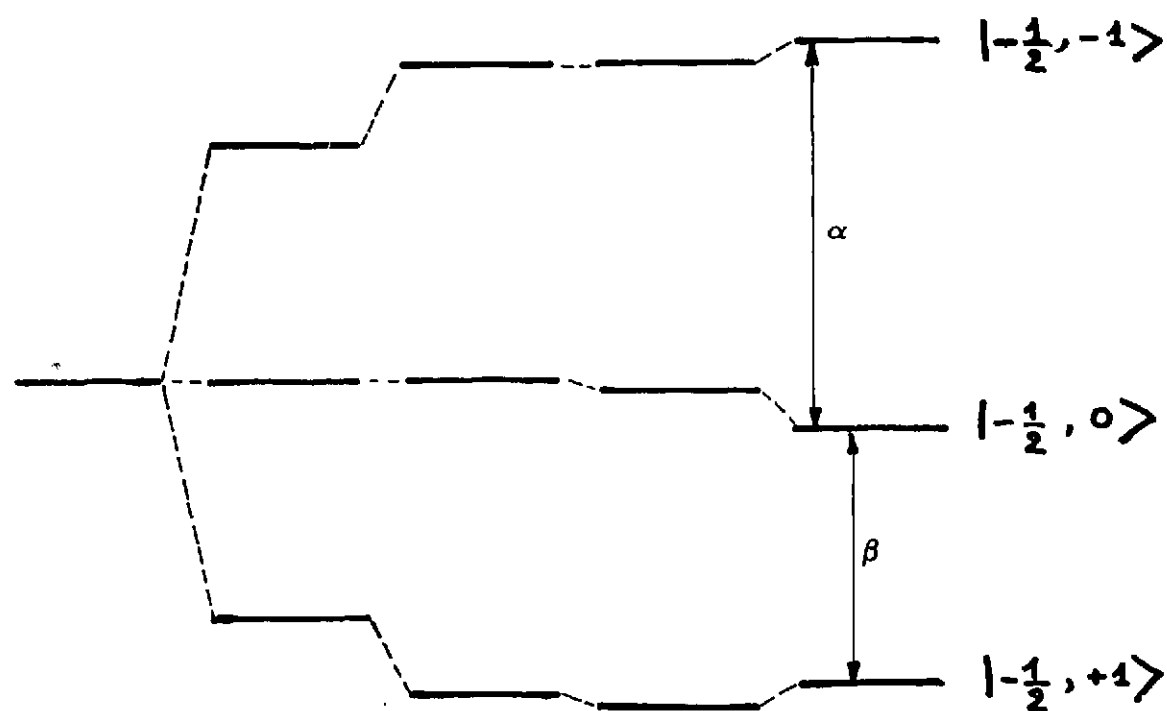
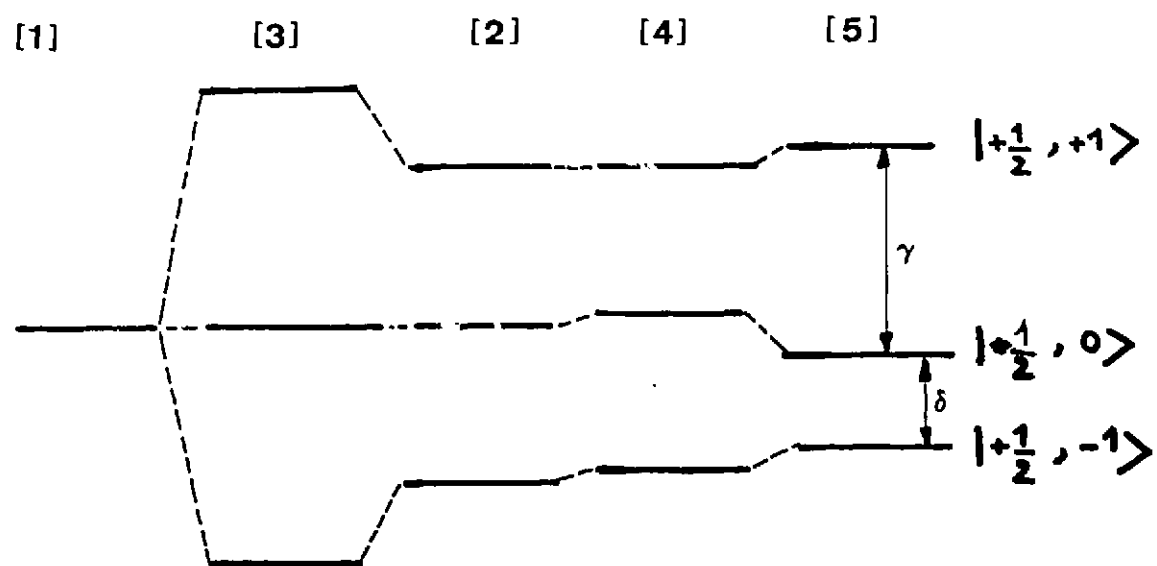
$$(1) \gg (3) \gg (2) \gg (5) > (4)$$

qui correspond au cas physique étudié.

Nous pouvons déduire de la mesure des fréquences de ces transitions les valeurs de a_D , ν_n et P .

La comparaison de l'effet des termes P et $a^2/2\nu_e$ (venant de (4)) sur les spectres E.N.D.O.R. permet de déduire avec certitude le signe du couplage quadrupolaire relatif à l'orientation considérée. Ainsi, par exemple, pour l'axe b on a les huit raies suivantes :

12,876 Mc/s	que nous attribuons aux transitions :	$(\beta)_{D2}$
12,775 Mc/s		$(\alpha)_{D2}$
12,300 Mc/s		$(\alpha)_{D2'}$
12,078 Mc/s		$(\beta)_{D2'}$
8,608 Mc/s		$(\delta)_{D2}$
8,467 Mc/s		$(\gamma)_{D2}$
7,990 Mc/s		$(\gamma)_{D2'}$
7,806 Mc/s		$(\delta)_{D2'}$



$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{a}{2} + \nu_n + \frac{P}{2} + \frac{a^2}{2\nu_e} \\ \beta &= \frac{a}{2} + \nu_n - \frac{P}{2} \\ \gamma &= \frac{a}{2} - \nu_n + \frac{P}{2} - \frac{a^2}{2\nu_e} \\ \delta &= \frac{a}{2} - \nu_n - \frac{P}{2}\end{aligned}$$

FIGURE 31

Interprétation des transitions E.N.D.O.R. dues aux deutériums

- Niveaux d'énergie d'un système de spins $S = \frac{1}{2}$ $l=1$ dans un champ magnétique H_0 .

Cas où $\nu_e \gg \frac{a}{2} \gg \nu_n \gg P > \frac{a^2}{2\nu_e}$ et $P > c$

On en déduit :

Deutérium 2A

$$a_{D2} = 21,363 \pm 0,005 \text{ Mc/s}$$

$$\frac{a^2}{2v_e} = 26 \text{ Kc/s}$$

$$v_D = 2,130 \text{ Mc/s}$$

$$P(\vec{h} // b) = -121 \pm 5 \text{ Kc/s}$$

Deutérium 2'A

$$a_{D2} = 20,087 \pm 0,05 \text{ Mc/s}$$

$$\frac{a^2}{2v_e} = 23 \text{ Kc/s}$$

$$v_D = 2,134 \text{ Mc/s}$$

$$P(\vec{h} // b) = +203 \pm 5 \text{ Kc/s}$$

Ces transitions ont été enregistrées pour plusieurs directions dans les plans a^*b et bc , et pour les trois axes a^* , b , c . Nous avons vérifié que la variation angulaire des couplages hyperfins des deutériums 2A et 2'A était la même, aux erreurs de mesure près, que celle des protons correspondants.

Nous avons obtenu les résultats suivants, le long des trois axes :

Deutérium 2A	Couplage quadrupolaire P	Couplage hyperfine * expérimental	Couplage hyperfine ** théorique	Différence th - exp.
a^*	$+248 \pm 4 \text{ Kc/s}$	22,240 Mc/s	22,672 Mc/s	0,432 Mc/s
b	$+121 \pm 4 \text{ Kc/s}$	21,363 Mc/s	21,781 Mc/s	0,418 Mc/s
c	$-121 \pm 4 \text{ Kc/s}$	21,480 Mc/s	21,905 Mc/s	0,425 Mc/s

* Dédit de ces mesures

** Dédit de [39] et [41] par la formule [33]

Deutérium 2'A	Couplage quadrupolaire P	Couplage hyperfine * expérimental	Couplage hyperfine ** théorique	Différence th - exp.
a*	- 89 ± 3 Kc/s	18,705 Mc/s	19,059 Mc/s	0,354 Mc/s
b	+ 206 ± 3 Kc/s	20,087 Mc/s	20,429 Mc/s	0,342 Mc/s
c	- 117 ± 3 Kc/s	19,109 Mc/s	19,449 Mc/s	0,340 Mc/s

|56|

- Diagonalisation du couplage quadrupolaire P de D₂A :

Valeurs propres	+ 234 Kc/s	- 117 Kc/s	- 117 Kc/s
Cosinus directeurs			
(a*)	+ 0,959	+ 0,283	0,0
(b)	+ 0,283	+ 0,959	0,0
(c)	0,00	0,00	1,0

|57|

Le tenseur quadrupolaire de D₂A est donc, aux erreurs de mesure près, diagonal dans le système d'axes a*, b, c.

- Analyse des tenseurs quadrupolaires

Orientation des axes

Pour un site déterminé, l'axe a* et l'axe (0,959 ; - 0,283 ; 0) correspondent aux directions C - D des deutériums 2A et 2'A ; ils font un angle de 106° qui est très proche de 109°, valeur théorique correspondant à une hybridation sp³ pure.

Gradient de champ

Le tableau suivant, qui compare nos résultats à quelques autres mesures, montre comment varie le gradient de champ en fonction de l'état d'hybridation.

* Dédit de ces mesures

** Dédit de |39| et |41| par la formule |33|

Etat d'hybridation	Couplage quadrupolaire le long de l'axe C - D	Références
sp^3	$234 \pm 3 \text{ Kc/s}$ $245 \pm 4 \text{ Kc/s}$	(*)
sp^2	$256 \pm 5 \text{ Kc/s}$ (formaldehyde $D_2C = O$) $272 \pm 5 \text{ Kc/s}$ (anthracène $C_{14}D_{10}$)	(108) (109)
sp	$300 \pm 15 \text{ Kc/s}$ (acétylène C_2D_2) $340 \pm 25 \text{ Kc/s}$ (Cl - C = C - D)	(110) (111)

- Asymétrie des tenseurs quadrupolaires

Aux erreurs expérimentales près, nous trouvons que nos tenseurs sont axiaux ; cela est cohérent avec la symétrie environnante C_{3v} de la distribution électronique. Au contraire, pour l'anthracène en hybridation sp^2 , ELLIS et BJORKSTAM obtiennent (109) :

$$\begin{aligned}
 &+ 272 \text{ Kc/s (C - D)} \\
 &- 144 \text{ Kc/s (}\pi\text{)} \\
 &- 128 \text{ Kc/s (}\perp\text{)}
 \end{aligned}$$

ce qui est cohérent avec l'environnement de symétrie C_{2v} .

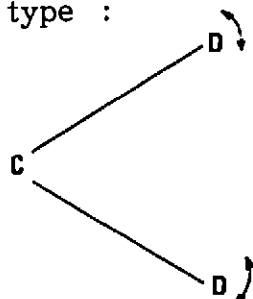
REMARQUE

Par rapport aux autres déterminations de couplages quadrupolaires déjà effectuées sur le deutérium en résonance nucléaire ou en résonance quadrupolaire, cette mesure par E.N.D.O.R. présente l'avantage d'une sensibilité et d'une précision accrues.

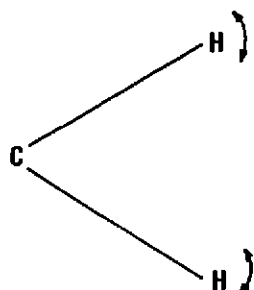
- Analyse des couplages hyperfins : effet isotopique

L'explication de la petite diminution des couplages hyperfins dus aux deutériums, notée en [55 - 56] , n'est pas évidente. Il est possible cependant de suggérer une interprétation qualitative, basée sur l'amplitude plus faible des mouvements vibrationnels

des noyaux de deutérium, par rapport à ceux d'hydrogène, plus légers. Par exemple, des mouvements oscillatoires du type :



seront moins amples et plus harmoniques que ceux dus à :

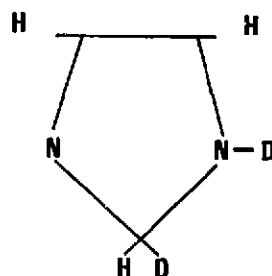


Les seconds peuvent conduire à une diminution apparente de l'ordre du degré, de l'angle moyen θ de C - H avec l'axe de l'orbitale π voisine, ce qui donne une augmentation correspondante du couplage, qui est proportionnel à $\cos^2 \theta$.

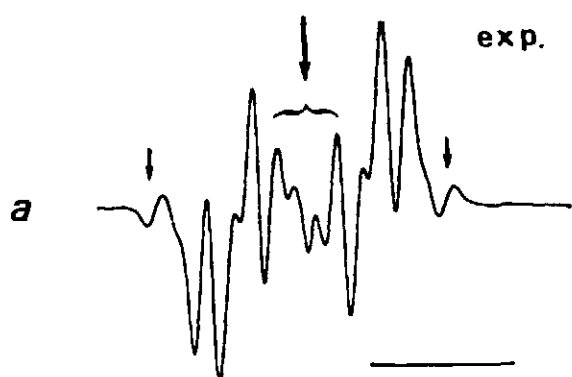
5.2 - ORIGINE ET POSITION DE L'ATOME D'HYDROGENE AJOUTE

La figure 32 a montre le spectre de R. P. E. relatif à l'axe c du cristal d'Imidazole ID₁ irradié. Ce spectre est composé de raies intenses et de raies satellites (marquées de flèches) disposées au centre et aux extrémités du spectre.

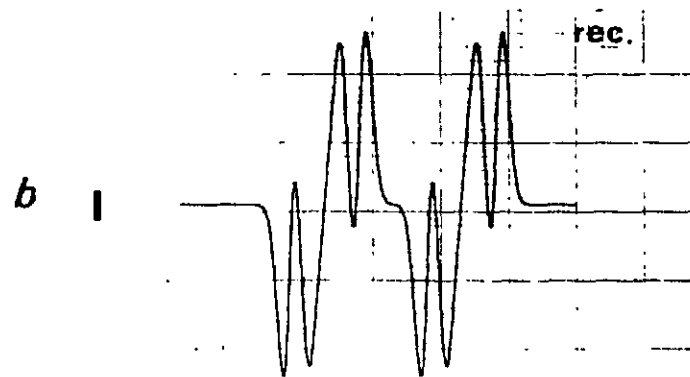
- Les raies intenses proviennent clairement d'un radical A où l'électron est couplé avec le proton en position 5 et avec les noyaux d'un groupement méthylène qui comprend un proton et un deutérium. Cela signifie que le deutérium ajouté en position 2 provient d'une molécule ou d'un radical où ce deutérium était primitivement lié à l'azote en position 1. Les reconstitutions (figures 32 b à d) d'un radical du type :



confirment ce résultat. Elles montrent également, (le spectre théorique 32 d étant le plus semblable au spectre expérimental 32 a), que le site, 2A ou 2'A, d'addition du deutérium est indifférent.



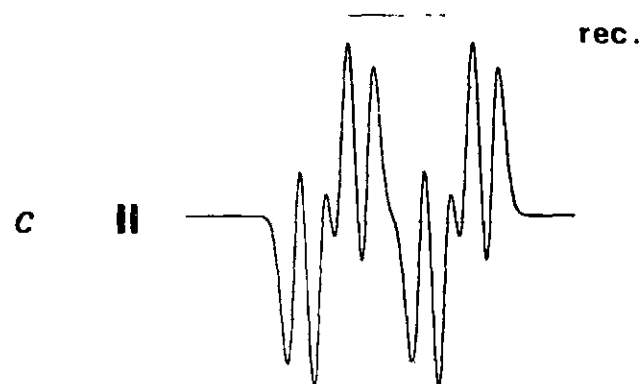
Spectre expérimental



Hypothèse où le deutérium est fixé en position 2'

Reconstitution théorique avec les valeurs déduites de la figure 14b :

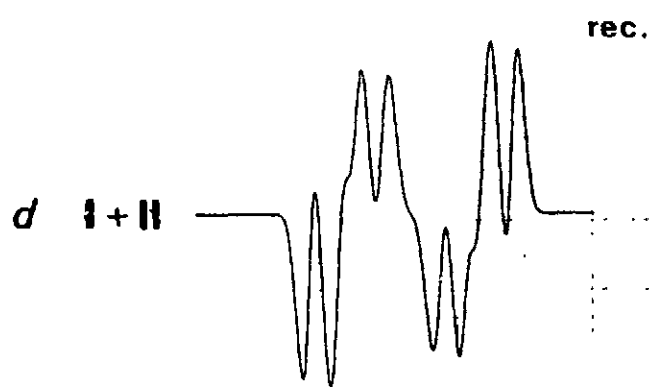
$$a_{H2'} = 49,0 \text{ Gauss} \quad a_{D2'} = 6,8 \text{ Gauss} \\ a_{H5} = 10,5 \text{ Gauss}$$



Hypothèse où le deutérium est fixé en position 3

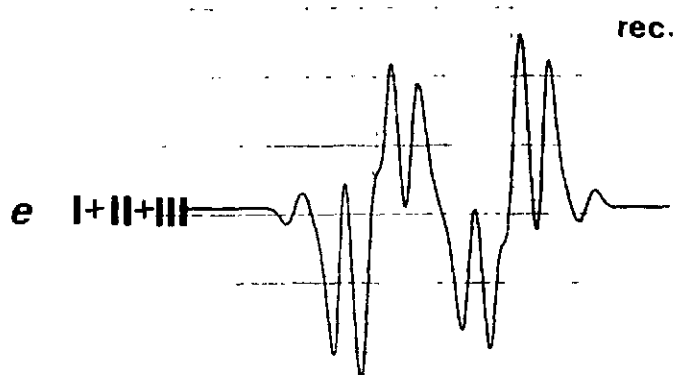
Reconstitution théorique avec :

$$a_{H2} = 44,5 \text{ Gauss} \quad a_{D2} = 7,5 \text{ Gauss} \\ a_{H5} = 10,5 \text{ Gauss}$$



Hypothèse où la position d'addition du deutérium est indifférente

Cette reconstitution correspond à la superposition des figures 32c et 32d.



Reconstitution totale, à comparer à la figure 32a

Ce spectre reconstitué est la superposition de la figure 32d et d'un petit spectre identique à 14b

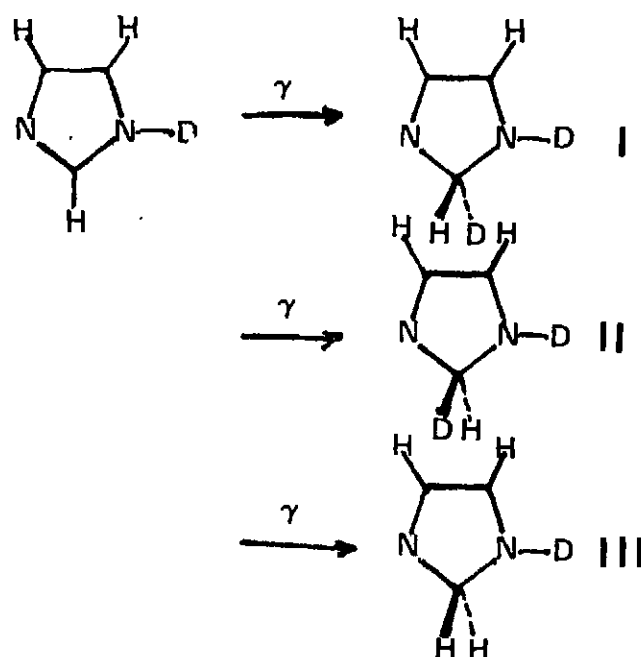


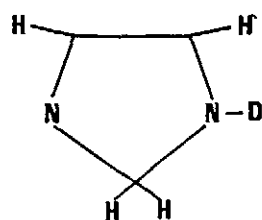
FIGURE 32

Comparaison du spectre de R.P.E. d'un cristal d'Imidozale ID_1 irradié, orienté selon l'axe c, et de plusieurs tentatives de reconstitutions théotiques

Nota : La forme des raies utilisées pour ces reconstitutions est une gaussienne dont la largeur est égale à 5,8 Gauss.

Ce résultat est confirmé par le spectre d'E.N.D.O.R. (figure 33) d'un cristal d' ID_1 irradié, où les raies dues aux protons 2A et 2'A sont également présentes. Le rapport d'intensité entre ces deux raies est sensiblement égal à celui trouvé, pour la même orientation, pour un cristal d' IH_4 .

- Les raies satellites latérales sont dues à un radical du type :



Nous évaluons, à l'aide de la figure de reconstitution totale 32 e, sa concentration à $(10 \pm 5) \%$ du radical précédent.

- Il est possible que les raies satellites centrales proviennent de radicaux portant deux deutériums sur le groupement méthylène, la position 2 ayant pu être légèrement deutériée, lors de l'élaboration du cristal.

L'existence de ces raies satellites, et la perte relative de résolution due au caractère indifférent du mode d'addition de l'atome d'hydrogène, rendent en général les spectres d' ID_1 et ID_3 mal interprétables. C'est pourquoi nous ne les avons pas fait figurer au paragraphe 1.1.

En conclusion, nous voyons que l'atome d'hydrogène (ou de deutérium) ajouté en position 2 pour former le radical A est un atome qui, à 85 % au moins, était lié primitivement dans le cristal aux azotes de positions 1 et 3. De plus, la réaction d'addition est le caractère non stéréospécifique.

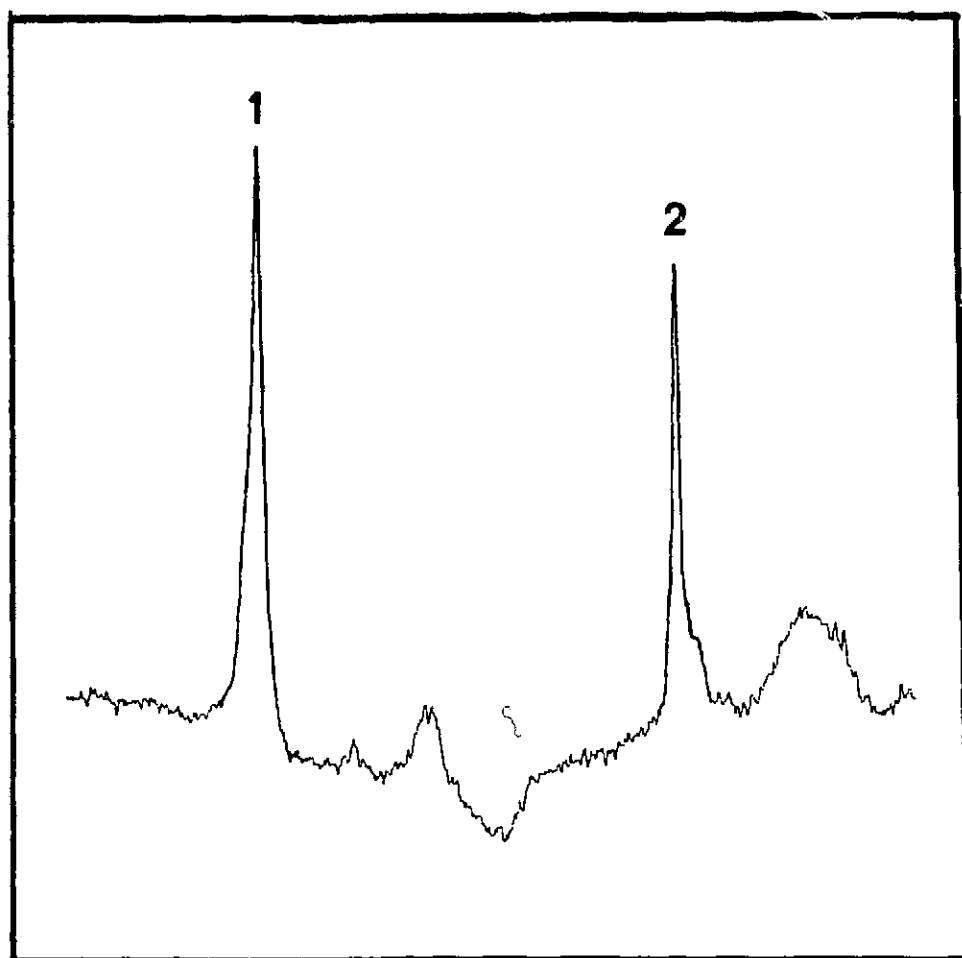


FIGURE 33

Démonstration à l'aide de l'E.N.D.O.R. du mode indifférent
d'addition du deutérium aux positions 2 et 2'

Examen d'un cristal d'Imidazole ID_1 irradié, dans le plan a^*b , à 30° de b .

- Transition 1 relative au proton 2A à 58,7 Mc/s
- Transition 2 relative au proton 2'A à 51,4 Mc/s

Remarque :

Le mauvais rapport signal sur bruit de la figure montre que ces raies larges sont données par un cristal de mauvaise qualité. Il paraît donc possible de pouvoir détecter des transitions E.N.D.O.R. en phase polycristalline, tout au moins pour des tenseurs hyper-fins peu anisotropes tels que ceux de groupements méthylènes ou méthyles.

124

VII - ETUDE EXPERIMENTALE DU RADICAL B (112)

1°) SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE

A propos des spectres obtenus pour a^* , et aussi pour les raies satellites des figures 16 a et 16 c, nous avons évoqué au cours du chapitre précédent l'existence d'un second radical nommé B, qui donne des spectres sous-jacents à ceux du radical A.

La figure 34 permet de le mettre clairement en évidence. Le spectre 34 b montre en effet que les raies satellites qui existent sur 34 a, ne sont pas dues à des transitions interdites, mais à un second radical dont le spectre est décalé par suite d'un tenseur g différent.

Il semble que les spectres de ce second radical sont à peu près de même étendue que ceux de A. Cela suggère que le radical B est très semblable au radical A ; il peut donc correspondre à l'addition d'un atome d'hydrogène en une autre position.

Toute étude par la R.P.E. étant évidemment impossible, la confirmation de cette hypothèse, l'identification puis l'étude structurale de ce radical, ont été faites par l'E.N.D.O.R. La qualité des résultats obtenus par cette technique sur un radical qui apparaît à peine sur les spectres de R.P.E. est une illustration de la richesse des possibilités offertes par cette méthode spectroscopique.

2°) RESULTATS DE L'ETUDE d'E. N. D. O. R. DU RADICAL B

Les raies relatives à ce radical sont de quatre à dix fois moins intenses que celles dues au radical A (voir les figures 23 et 24). C'est pourquoi, en certaines régions des plans $a-b$, bc et ac que nous avons exploré, il n'est pas possible de suivre ces raies :

- soit parce que leur rapport signal sur bruit devient inférieur ou égal à 1, ce qui se produit en particulier vers l'axe a^* .
- soit parce qu'elles sont cachées par les raies plus intenses du radical A, ce qui advient surtout entre 16 et 12 Mc/s.

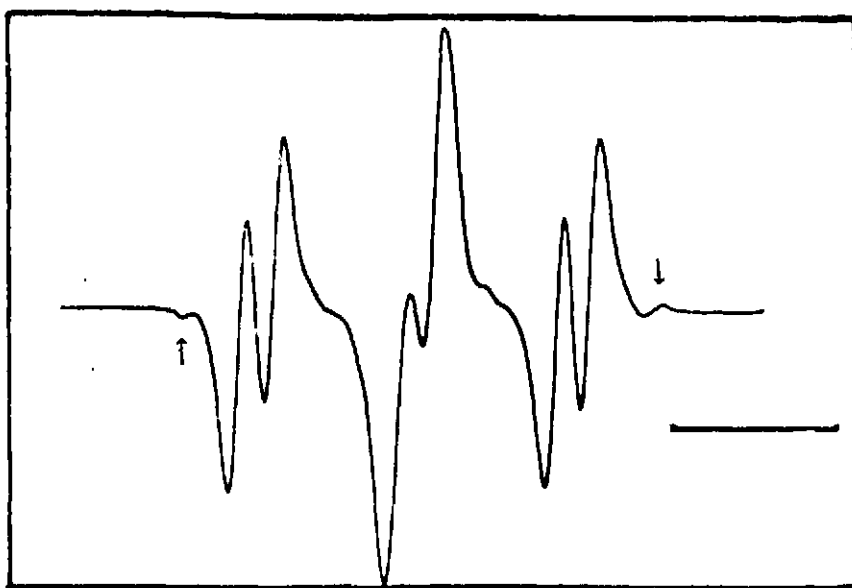
Par contre, nous avons pu suivre et identifier les transitions qui sont dues à 5 protons :

- les transitions $A+2$ des protons 1B, 2B, 4B.

AXE C IH_4

9 Gc/s

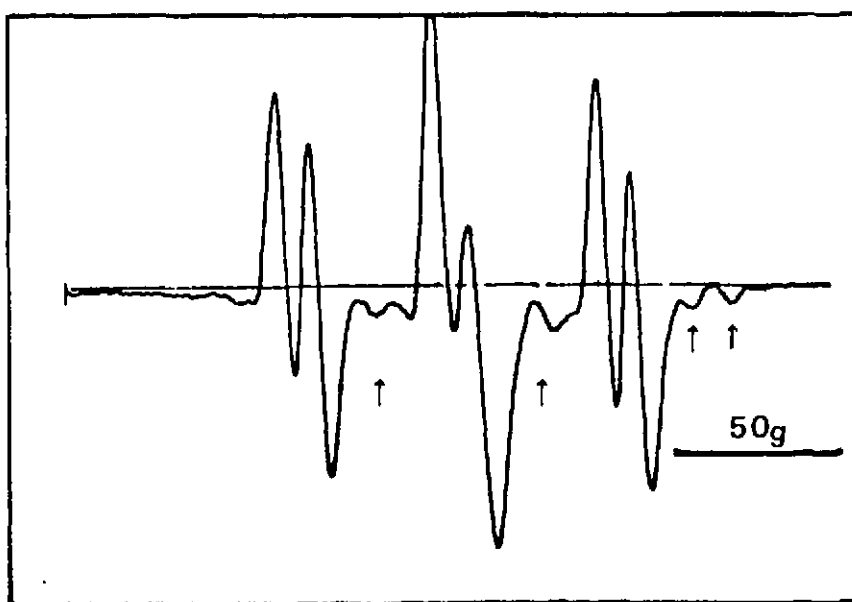
a



Spectre observé à 9,2 Gc/s

35 Gc/s

b



Spectre observé à 35 Gc/s

(les flèches indiquent les raies qui appartiennent au radical B).

FIGURE 34

Mise en évidence par R. P. E. du radical B

Cristal d'Imidazole IH_4 irradié orienté selon l'axe c

- les transitions $A-/2$ de deux protons d'un groupement méthylène 5B et 5'B.

(la dénomination des protons est faite de manière analogue à celle de radical A).

2.1 - TENSEUR HYPERFIN DU PROTON 1B

- Courbes

La figure 35 donne les portions de courbes $A+/2$ obtenues pour ce proton. Nous observons la grande similitude entre ces courbes et celles relatives au proton 1A, ce qui est également visible sur la figure 20. L'extrapolation de la courbe relative au plan bc conduit à placer aux environs de 14 Mc/s la transition relative à l'axe C. Nous n'avons pas pu obtenir, pour les raisons énoncées ci-dessus, les transitions relatives au plan ac .

- Tenseur dans a^* , b, c

Nous avons extrait les éléments de ce tenseur à l'aide des formules approximatives [20] et [37] et de la comparaison avec son homologue 1A. Nous obtenons :

$$\bar{+} \quad \begin{vmatrix} 12,7 & 1,4 & ? \\ 1,4 & 13,8 & 6,6 \\ ? & 6,6 & (-0,2) \end{vmatrix} \quad \text{Mc/s}$$

Ce tenseur est incomplet, ce qui ne permet pas de le diagonaliser. Son couplage isotrope vaut, si ρ_{N_1} est positif :

$$(a_H)_{1B} = -8,8 \bar{+} 0,3 \text{ Mc/s} \quad [58]$$

Cependant, la forme de son tenseur dipolaire est certainement très voisine de celle de 1A.

2.2 - TENSEUR HYPERFIN DU PROTON 2B

- Courbes

La figure 36 donne les courbes de variation des transitions $A+/2$ du proton 2B. Celles relatives aux plans bc et ac montrent qu'un axe de diagonalisation est certainement très voisin de c , et que, par conséquent, T_{yz} et T_{xz} sont petits.

- Tenseur dans a^* , b, c

Malgré 8 essais en ordinateur, nous ne sommes pas parvenus à choisir, à cause de la faible valeur des éléments précédents, les signes relatifs des termes non diagonaux.

Nous obtenons :

$$\bar{+} \begin{vmatrix} 18,630 & \bar{+} 4,810 & \bar{+} 0,332 \\ \bar{+} 4,810 & 12,191 & \bar{+} 0,325 \\ \bar{+} 0,332 & \bar{+} 0,325 & 32,790 \end{vmatrix} \text{ Mc/s}$$

- Tenseur diagonal

Valeurs propres	$\bar{+} 32,808 \text{ Mc/s}$	$\bar{+} 21,181 \text{ Mc/s}$	$\bar{+} 9,622 \text{ Mc/s}$
Cosinus directeurs			
(a*)	$\bar{+} 0,312$	$\bar{+} 0,8817$	$\bar{+} 0,4709$
(b)	$\bar{+} 0,0230$	$\bar{+} 0,4703$	$\bar{+} 0,8822$
(c)	$\bar{+} 0,9992$	$\bar{+} 0,0384$	$\bar{+} 0,0056$

| 59 |

Le premier vecteur propre correspond presque à la direction de l'axe c . Le second est très proche de la direction attribuée à l'orbitale π définie par la cristallographie, et le troisième coïncide pratiquement avec la trace dans le plan a^*b de la direction du plan moléculaire. Ce tenseur hyperfin appartient donc certainement au proton en position 2. Ainsi, $\bar{+} 9,622 \text{ Mc/s}$ correspond à la direction C - H₂, $\bar{+} 21,181 \text{ Mc/s}$ à la direction π , et $\bar{+} 32,808 \text{ Mc/s}$ à la direction perpendiculaire aux deux précédentes qui, d'après les figures 12a et 12b, doit être effectivement très proche de l'axe c . Cela nous donne un tenseur qui est en bon accord avec le modèle classique du proton aromatique ; dans le cas où $P_C(2B)$ est positif, nous obtenons les valeurs suivantes :

(a_{H^2B})	- 21,204 Mc/s
(D_{C-H^2B})	+ 11,582 Mc/s
(D_{π^2B})	+ 0,023 Mc/s
$(D_{\perp^2B})$	- 11,604 Mc/s

| 60 |

2.3 - TENSEUR HYPERFIN DU PROTON 4B

- Courbes

La figure 37 représente la variation angulaire des transitions $A+2$ dues à ce proton. Faute de sensibilité, nous n'avons pas pu obtenir les transitions proches de l'axe a^* ; seule la valeur relative à l'axe a^* a pu, avec difficulté, être mesurée.

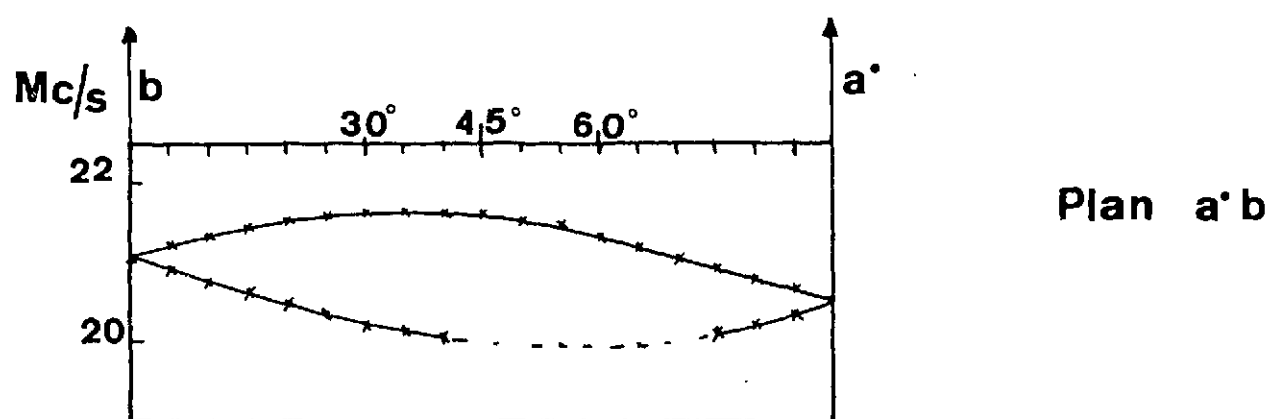
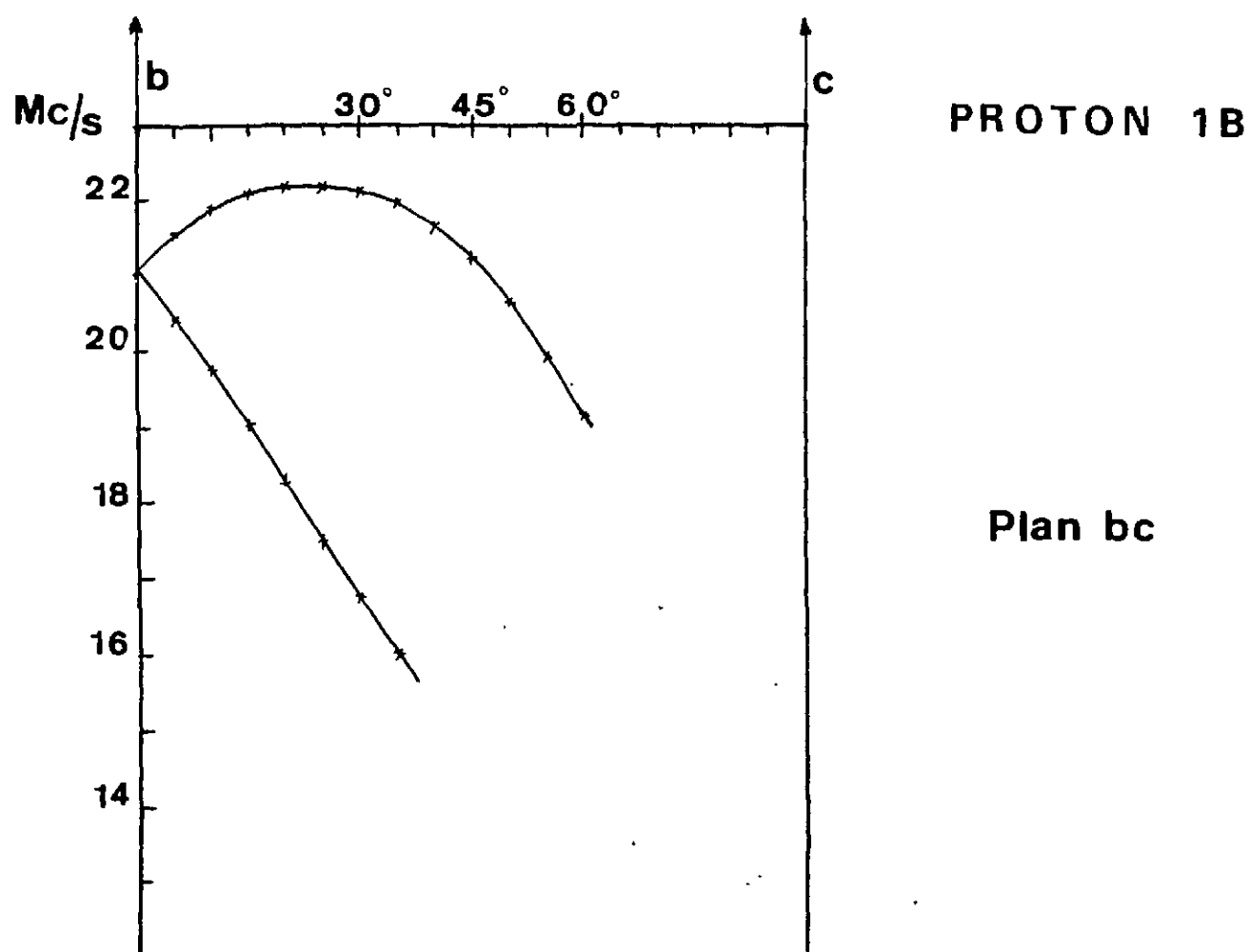


FIGURE 35 Proton 1B

Courbe de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.R.
appartenant à chaque proton du Radical B, dans les trois plans
composant le repère de référence

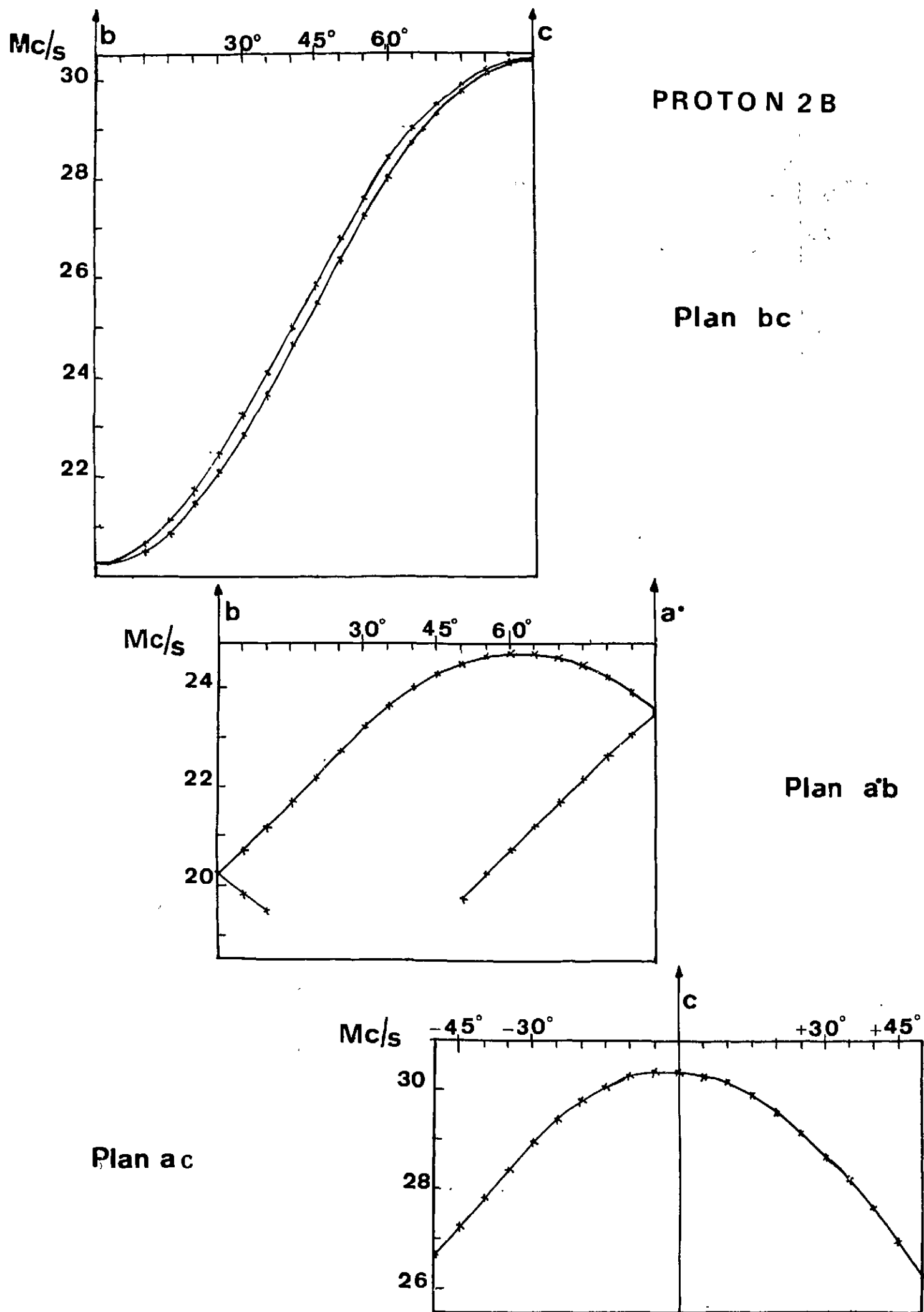


FIGURE 36 Proton 2B

Courbe de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.R.
appartenant à chaque proton du Radical B, dans les trois plans
composant le repère de référence

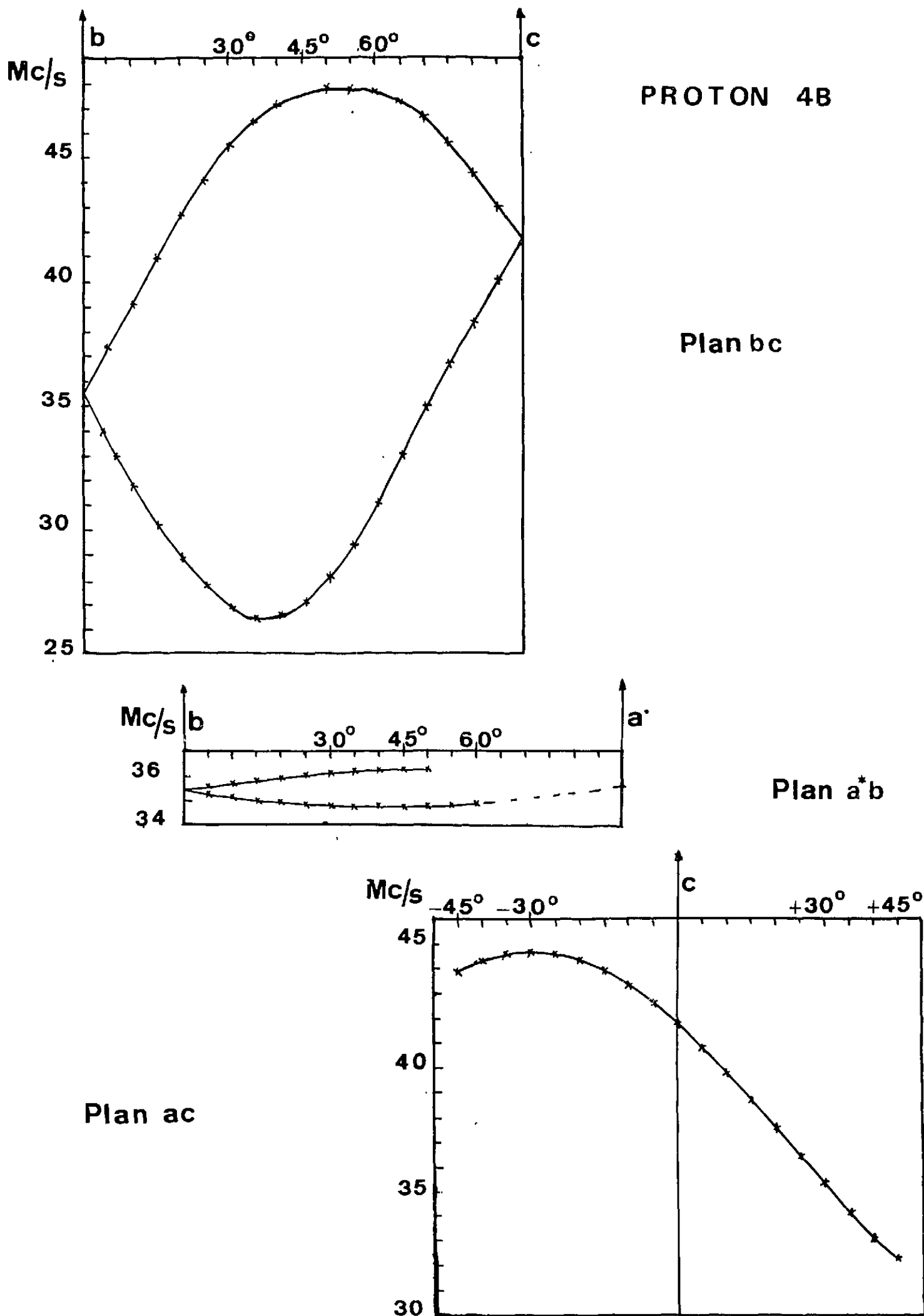


FIGURE 37 Proton 4B

Courbe de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.R.
appartenant à chaque proton du Radical B, dans les trois plans
composant le repère de référence

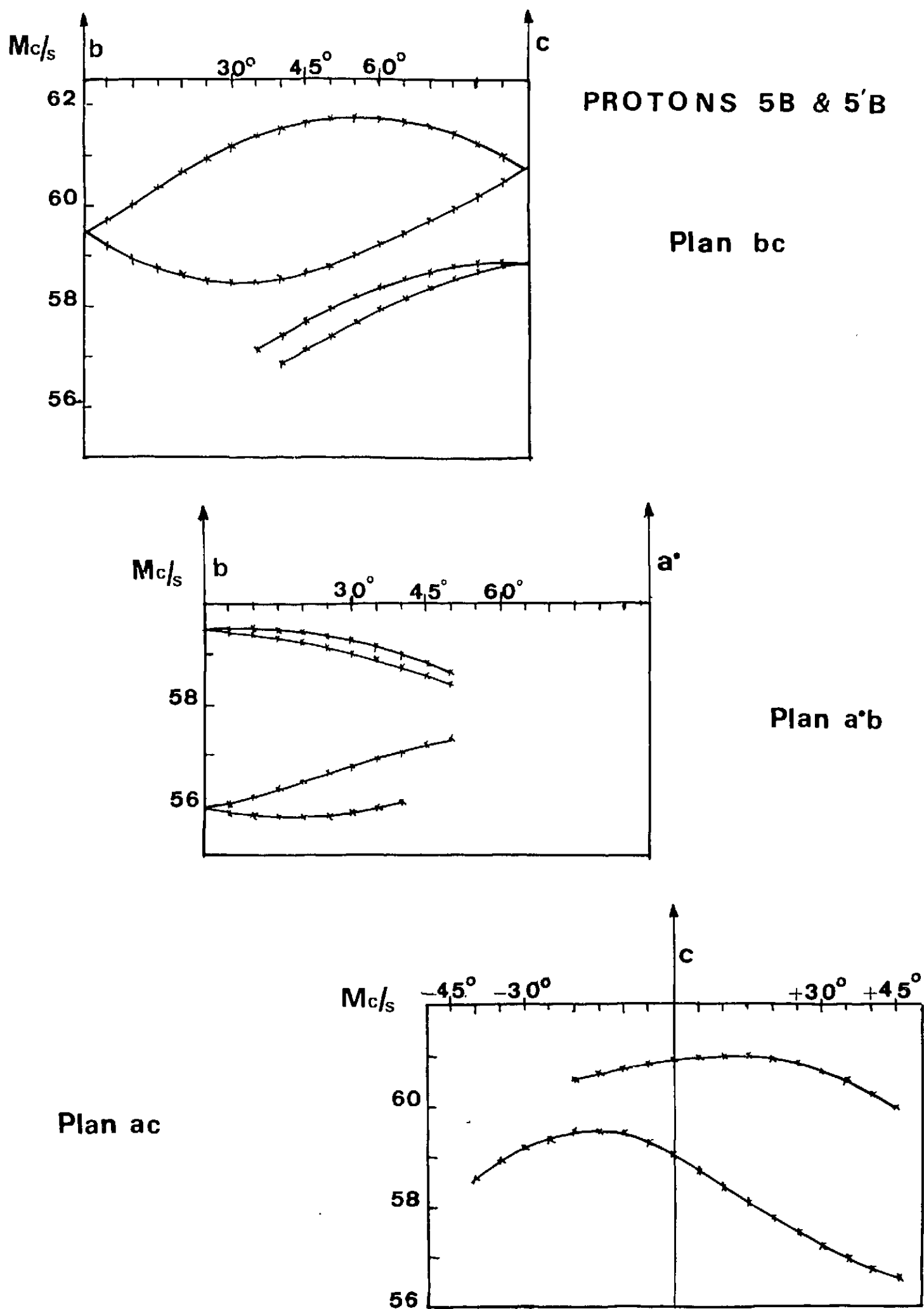


FIGURE 38 Proton 5B, 5'B

Courbe de variation angulaire des transitions d'E.N.D.O.R.
appartenant à chaque proton du Radical E, dans les trois plans
composant le repère de référence

- Signes relatifs des T_{ij}

La méthode qui emploie les équations [31 - 32] nous conduit à deux possibilités entre lesquelles, à ce stade, il n'est pas possible de choisir :

$$\begin{array}{ccc} + & + & + \\ - & + & - \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ccc} - & + & + \\ + & + & - \end{array}$$

Cette ambiguïté vient de la faible valeur de T_{xy} (figure 37, plan a^*b).

- Tenseur dans a^*, b, c

Les calculs par ordinateur (4 essais) nous conduisent à un choix de deux tenseurs :

Cas (+++) :	$\bar{+}$	$\begin{vmatrix} 42,78 & 0,29 & 11,19 \\ 0,29 & 39,74 & 20,85 \\ 11,19 & 20,85 & 51,61 \end{vmatrix}$	Mc/s
Cas (-++) :	$\bar{+}$	$\begin{vmatrix} 42,59 & - 3,79 & 11,79 \\ - 3,79 & 39,51 & + 21,23 \\ 11,79 & + 21,23 & 51,42 \end{vmatrix}$	Mc/s

REMARQUE : Il serait en principe justifié, pour ce tenseur de couplage dont les éléments sont assez grands, de tenir compte du second ordre de perturbation venant des termes en $S_+ I_- + S_- I_+$, qui apporterait des corrections de l'ordre de 0,03 à 0,1 Mc/s. Cependant, dans ce cas où le tenseur est anisotrope et non axial, leur expression exacte est très compliquée, et comme ici, nous avons à la fois une ambiguïté, et une moindre précision sur les mesures, nous n'avons pas jugé utile de faire cette amélioration de calcul.

- Tenseur diagonal

Les deux tenseurs précédents donnent respectivement :

	Valeurs propres :	$\bar{+} 70,75 \text{ Mc/s}$	$\bar{+} 41,90 \text{ Mc/s}$	$\bar{+} 21,78 \text{ Mc/s}$
<u>Cas +++</u>	Cosinus directeurs			
	(a*)	0,322	0,891	0,321
	(b)	0,534	- 0,451	0,715
	(c)	0,782	- 0,069	- 0,621
	Valeurs propres :	$\bar{+} 69,56 \text{ Mc/s}$	$\bar{+} 45,09 \text{ Mc/s}$	$\bar{+} 18,87 \text{ Mc/s}$
<u>Cas -++</u>	Cosinus directeurs			
	(a*)	0,276	0,870	0,408
	(b)	0,531	- 0,491	0,690
	(c)	0,801	0,026	- 0,598

[61]

La comparaison avec [34] montre que la seconde valeur propre correspond à la direction de l'orbitale π . Ce tenseur a une forme en accord avec le modèle théorique du proton aromatique. La troisième valeur propre correspond donc sûrement à la direction de la liaison C - H. La comparaison des cosinus directeurs de la direction du troisième vecteur propre, avec ceux des liaisons C - H des protons 4 et 5 obtenus par l'analyse cristallographique (77) démontre sans aucune ambiguïté que ce tenseur doit être attribué au proton en position 4. Nous en déduisons les valeurs de couplages, la densité (ρ_{C4B}) étant sûrement positive :

	+++	-++
$(a_H)_{4B}$	- 44,91 Mc/s	- 44,50 Mc/s
$(D_{C-H})_{4B}$	+ 22,93 Mc/s	+ 25,64 Mc/s
$(D_\pi)_{4B}$	+ 2,81 Mc/s	- 0,58 Mc/s
$(D_\perp)_{4B}$	- 25,74 Mc/s	- 25,05 Mc/s

[62]

2.4 - TENSEURS HYPERFINS DES PROTONS 5B ET 5'B

- Courbes

Les courbes de la figure 38 sont relatives à la transition A-/2. Elles montrent que les deux protons du groupement méthylène ont un couplage un peu plus grand que

ceux du radical A , et qu'ils sont plus proches de l'équivalence, ce qui signifie que leur disposition par rapport au plan moléculaire doit être plus symétrique. La raie du proton 2'A dissimule nos raies pour une partie des plans a^*b et bc . Il nous manque les transitions relatives à l'axe a^* ; nous les avons déduites par extrapolation dans le plan a^*b , en supposant les courbes sinusoïdales. Les portions de courbes trouvées dans le plan ac nous paraissent quelque peu douteuses, ce qui donne une incertitude sur les valeurs des T_{xz} .

Proton 5B

- Tenseur dans a^* , b , c

La méthode adoptée pour les protons 2A et 2'A (équations |20| et |37|), nous donne, après correction de deuxième ordre :

$$\begin{vmatrix} (143,6) & \bar{+} & 0,3 & (\bar{+} & 0,4) \\ \bar{+} & 0,3 & & 148,0 & \bar{+} & 3,0 \\ (\bar{+} & 0,4) & \bar{+} & 3,0 & & 150,7 \end{vmatrix} \quad \text{Mc/s}$$

Nous en déduisons le couplage isotrope :

$$\underline{(a_H)_{5B} = +147,4 \text{ Mc/s}} \quad |63|$$

Proton 5'B

Par la même méthode, nous obtenons :

$$\begin{vmatrix} (144,2) & \bar{+} & 1,0 & (\bar{+} & 1,8) \\ \bar{+} & 1,0 & & 140,9 & \bar{+} & 0,6 \\ (\bar{+} & 1,8) & \bar{+} & 0,6 & & 146,8 \end{vmatrix} \quad \text{Mc/s}$$

et le couplage isotrope

$$\underline{(a_H)_{5'B} = +144,0 \text{ Mc/s}} \quad |64|$$

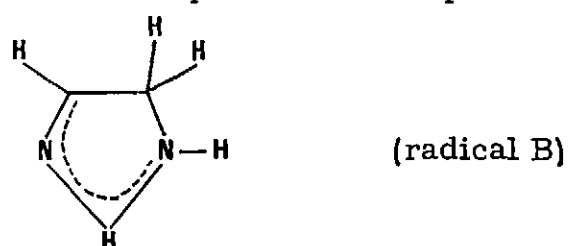
L'incertitude qui existe sur les termes T_{xx} et T_{xz} rend inutile l'examen des tenseurs dipolaires de 5B et 5'B.

3°) NATURE DU RADICAL B

Ces résultats montrent sans aucune ambiguïté que le radical B est le produit de l'addition d'un atome d'hydrogène en position 5, sur la molécule d'Imidazole. Ceci est en

accord avec la prédiction de la figure 17 qui indique d'une part que ce radical est plus probable que celui qui résulterait de l'addition en position 4, et d'autre part que, comme nous le trouvons, les régions de forte densité de spin doivent se trouver sur les carbones 2 et 4.

Le radical B est donc un radical π qui contient cinq électrons π , de formule :



Son squelette $N_1 C_2 N_3 C_4$ est plan et les hydrogènes 5B et 5'B sont disposés quasi symétriquement par rapport à ce plan.

ANNEXE AUX CHAPITRES VI ET VII

PROBLEMES POSES PAR L'INTENSITE ET LE SIGNE DES RAIES D'E. N. D. O. R.

Cette étude présente un caractère essentiellement spectroscopique. Ainsi, pour ce qui concerne l'E. N. D. O. R., nous avons surtout cherché, dans la mesure du possible, à obtenir les raies les plus fines et les plus intenses, sans étudier en détail le mécanisme par lequel elles apparaissent, mécanisme qui reste actuellement très obscur pour les auteurs qui ont déjà abordé ce problème (cf. Chapitre III, paragraphe 4.2). Cependant, plusieurs observations déjà consignées dans ce texte ont attiré notre attention (signaux d'E. N. D. O. R. qui correspondent à une diminution de la raie de R. P. E., non observation de toute transition E. N. D. O. R. liée aux spins des azotes) et elles appellent ici quelques commentaires préliminaires.

1°) DETECTION ET MESURE DES RAIES D'E. N. D. O. R.

Avant d'aborder ces derniers points, nous allons examiner brièvement quelles sont les conditions préalables, de nature expérimentale ou physique, qui sont requises, pour détecter avec la meilleure sensibilité, et mesurer au plus précis, les transitions d'E. N. D. O. R.

1.1 - CONDITIONS PROPRES AU CRISTAL ET A SON ORIENTATION

La résolution, qui est cent fois plus élevée en E. N. D. O. R. qu'en R. P. E. rend évidentes les imperfections de nombre de nos cristaux. Il apparaît, pour beaucoup d'entre eux, des raies d'E. N. D. O. R. larges et informes, qui montrent que le "cristal" est constitué d'un assemblage en mosaïque de cristallites désorientés de quelques degrés. Ce fait, imperceptible en R. P. E., mais catastrophique en E. N. D. O. R., nous conduit à sélectionner par E. N. D. O. R. les cristaux uniques. Un cristal sur dix environ convient en pratique ; ce critère limite sévèrement notre sensibilité à des cristaux assez petits (2 à 15 mg).

Les mesures des fréquences des transitions doivent être faites pour des orientations exactement définies dans les plans bc , a^*b et ac . Le repérage des axes a^* , b et c a été fait par E. N. D. O. R., de préférence sur des signaux fortement anisotropes, en recher-

chant une coïncidence parfaite des raies dues aux deux sites inéquivalents (voir figure 22). L'incertitude propre à ce repérage est en général inférieure ou égale au demi-degré.

1. 2 - CONDITIONS DE TEMPERATURE

L'intensité d'un signal d'E. N. D. O. R. croît avec l'abaissement de la température, par le jeu de la loi de BOLTZMANN. Dans le cadre de notre montage expérimental, 90°K représente la température de régime la meilleure, compatible à la fois avec les impératifs de sensibilité et ceux d'une consommation raisonnable d'azote liquide et gazeux. De plus, nous avons observé des variations de fréquence des transitions E. N. D. O. R. (donc des couplages hyperfins) avec la température. Les mesures qui conduisent à la détermination de chacun des tenseurs hyperfins étudiés dans les deux chapitres précédents ne peuvent être toutes faites en un temps limité. Il faut donc assurer d'un jour, d'une semaine à l'autre, la reproductibilité de la température. Nous avons utilisé à cette fin une raie E. N. D. O. R. sensible au facteur température comme thermomètre : la régulation et le débit d'azote gazeux ont été fixés de telle façon que la raie $A+1/2$ du proton 1A le long de l'axe b soit toujours à $27,100 \pm 0,010$ Mc/s.

1. 3 - CONDITIONS PROPRES A LA PUISSANCE DES HYPERFREQUENCES ET AUX TEMPS DE RELAXATION

En accord avec d'autres résultats expérimentaux (74) nous constatons que les conditions d'obtention d'un signal d'E. N. D. O. R. d'intensité maximum coïncident approximativement avec celles relatives au signal de R. P. E. Cela nous conduit à choisir une modulation de champ (à 100 Kc/s) de 4 gauss, à peu près égale à la largeur des raies de R. P. E. Cela nous conduit aussi à utiliser (à 90°K) une puissance hyperfréquence de 20 mWatts, pour laquelle le signal de R. P. E. culmine en intensité et perd pratiquement sa résolution ; compte tenu de l'inhomogénéité des raies la relation :

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \sim 1$$

est alors à peu près vérifiée, avec des temps de relaxation qui doivent être de l'ordre de grandeur de :

$$\begin{aligned} T_1 &\sim 10^{-5} \text{ à } 10^{-6} \text{ sec} \\ T_2 &\sim 10^{-6} \text{ à } 10^{-7} \text{ sec.} \end{aligned}$$

En résumé, avec des cristaux de 2 à 15 mg irradiés à une dose de 40 à 100 Mrad, les signaux de R. P. E. ont un rapport signal sur bruit (avec une constante de temps de 0,3 ou 1 sec) qui va de $2 \cdot 10^4$ à $5 \cdot 10^2$ selon l'orientation du nombre de centres paramagnétiques contenus dans l'échantillon. Compte tenu des optimisations précédentes, les signaux d'E. N. D. O. R. re-

présentent une variation de $3 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-4} du signal de R. P. E. (mis à part la raie des protons distants qui correspond à 20 % du signal de R. P. E.). Le rapport signal sur bruit des raies E. N. D. O. R. va donc de 500 à 1 selon les raies examinées, l'orientation et le cristal. Leur largeur est, pour les protons, de 100 Kc/s environ, ce qui conduit à une précision moyenne de 10 Kc/s sur la mesure de la fréquence.

2°) SENS ET INTENSITE DES RAIES D'E. N. D. O. R.

2.1 - OBSERVATIONS COMPLEMENTAIRES

Nous avons étudié le comportement de quelques raies E. N. D. O. R. liées aux spins des protons, en fonction des puissances de radiofréquence et d'hyperfréquence, et de la température.

Le signal d'E. N. D. O. R. décroît de manière monotone, lorsqu'on abaisse le champ de radiofréquence, à partir de la valeur maximum qui correspond au point de fonctionnement usuel.

L'effet de la puissance hyperfréquence est plus intéressant : nous observons, en allant vers des puissances supérieures à 20 mW, que la raie d'E. N. D. O. R. s'élargit légèrement sans augmenter beaucoup d'intensité. Si, au contraire, nous diminuons la puissance, nous observons une inversion de cette raie qui croît ensuite dans l'autre sens, et correspond donc, aux basses puissances, à une augmentation du signal de R. P. E.

Une puissance P_i dont la valeur est très critique, correspond à cette inversion ; elle donne une très petite raie E. N. D. O. R. ayant la forme d'une dérivée de signal. Cette puissance P_i dépend :

- de la température (elle est plus grande si la température est plus haute)
- de l'orientation, de la grandeur et de la forme du tenseur hyperfin lié aux spins étudiés.

Nous pensons que ces effets viennent de la variation des temps de relaxation T_1 et T_x (figure 8) avec la température et l'orientation.

L'étude des transitions E. N. D. O. R. dues aux noyaux de deutérium présente plusieurs points intéressants :

- les meilleures conditions de détection des signaux sont obtenues pour une puissance de 0,7 mWatts environ, où ce signal n'est pratiquement pas saturé.

- les raies sont plus fines (20 kc/s) et moins intenses que pour les protons.
- le sens des signaux observés est extrêmement variable. Il dépend de la raie du spectre de R. P. E. sur laquelle nous sommes placés (dépendance en fonction de m_I), de la transition E. N. D. O. R. qui est considérée (α , β , γ , ou δ de la figure 31), et de l'orientation.

2.2 - COMMENTAIRES

L'existence de raies d'E. N. D. O. R. qui correspondent à une diminution du signal, alors que toutes les théories simples prévoient une augmentation, a déjà été notée par plusieurs auteurs, en particulier dans le rubis et l'acide sulfurique irradié (55) (64) (66) (67). LAMBE, LAURANCE et TERHUNE (66) ont proposé une interprétation qui apporte un accroissement de la composante X'' du signal de R. P. E. et une diminution effective de la composante X' ce qui est en accord avec leurs mesures effectuées sur le rubis. Cependant, cette théorie phénoménologique ne peut convenir dans notre cas, où la composante de dispersion X' du signal de R. P. E. est radicalement éliminée par le Contrôle Automatique de Fréquence (C. A. F.) du klystron.

Les points soulevés ici, pour être compris, devraient faire l'objet d'une étude plus systématique. Il nous semble par exemple que l'étude des signes des transitions E. N. D. O. R. des deutériums en fonction du m_I , de la puissance et de l'orientation, mériterait d'être reprise de façon approfondie. Cela nécessiterait une amélioration expérimentale, pour se placer au centre des raies de R. P. E., et non comme ici sur leurs flancs parce que nous travaillons en première dérivée.

L'absence totale de raies dues aux azotes s'explique peut-être par la relaxation liée aux couplages quadrupolaires avec les noyaux d'azote ($P \sim 3$ à 4 Mc/s), ce qui pourrait court-circuiter les transitions E. N. D. O. R. et donc diminuer leur intensité. Il serait très intéressant de pouvoir effectuer ces mêmes mesures à la température de l'hélium liquide, pour diminuer cette relaxation et chercher à nouveau ces transitions.

VIII - STRUCTURES ET MODELES DES RADICAUX A ET B

Notre but principal, dans ce chapitre, est de parvenir à déterminer la distribution de densité de spin dans les radicaux A et B à partir de la discussion et de la synthèse des résultats expérimentaux exposés précédemment.

Cela nécessite d'abord l'examen attentif de chaque tenseur hyperfin, à la lumière des modèles théoriques fragmentaires exposés au Chapitre II, pour obtenir la densité de spin sur l'atome correspondant. Comme les radicaux A et B ont une structure semblable, et que plusieurs tenseurs de l'un ou de l'autre ont une forme analogue, il paraît légitime de les étudier ensemble. Pour bâtir nos modèles le plus rigoureusement possible, nous avons dû examiner les tenseurs expérimentaux suivant un ordre qui peut paraître sinueux, mais qui, en fait, veut respecter une logique de construction, l'analyse des tenseurs de forme classique servant à étayer ensuite la compréhension de ceux qui posent des problèmes d'interprétation.

1°) DENSITES DE SPIN LOCALES ET TENSEURS HYPERFINS

1.1 - ANALYSE DES TENSEURS HYPERFINS DES PROTONS DE CARACTERE AROMATIQUE

a) Densité de spin sur les carbones 2B, 4B et 5A

Les tenseurs hyperfins des trois protons 2B, 4B et 5A nous paraissent en très bon accord avec les modèles théoriques donnés pour le proton de caractère aromatique (paragraphes II. 3.1 a et b). Pour passer des valeurs de couplages aux densités de spin, nous avons trouvé que les coefficients de proportionnalité qui s'ajustent le mieux à l'ensemble de nos résultats sont :

- pour le couplage de contact : $Q_{CH}^H = - 73 \text{ Mc/s}$

- pour le couplage dipolaire, grâce à l'évaluation faite à partir des valeurs 11 et 12 :

$$\left[D_{C-H} + |D_{\perp}| \right]_{\rho=1} = + 86 \text{ Mc/s}$$

cette dernière expression pouvant représenter ici une mesure de l'anisotropie.

Ces ajustements sont nécessaires, car il est clair que les valeurs proposées par les modèles théoriques sont beaucoup plus imprécises (par deux ordres de grandeur) que

nos résultats de mesure. Cela nous conduit aux densités de spin suivantes :

$$\begin{array}{rcl} (P_C)_{2B} & = & 0,28 \\ \hline (P_C)_{4B} & = & 0,60 \\ \hline (P_C)_{5A} & = & 0,32 \\ \hline \end{array}$$

En accord avec nos résultats expérimentaux, les modèles (voir paragraphe II.3.1.b et la figure 5) attribuent à D_π une valeur nulle (courbe e de la figure 5) ou négative et petite devant les deux autres composantes principales du tenseur dipolaire.

En ce qui concerne le proton 4B, ce critère nous conduit donc à choisir comme tenseur expérimental le plus probable, celui qui correspond au jeu de signes :

$$\begin{array}{ccc} - & + & + \\ + & + & - \end{array} \quad (\text{voir le tableau 62})$$

b) Densité de spin sur l'azote 3A

L'interaction dipolaire avec le proton 3A qui appartient à la molécule voisine, et qui est simplement liée par liaison hydrogène à l'azote N_3 , permet de déterminer très correctement la densité de spin sur cet atome d'azote. La distance du pont hydrogène N N étant de 2,86 Å, et la distance N - H de l'ordre de 1,05 Å, nous pouvons utiliser le modèle de McCONNELL et STRATHDEE (formules $|10x|$, $|10y|$, $|10z|$) avec $R = 1,81$ Å, et $Z_{\text{eff}} = 3,8$ pour le noyau d'azote (113).

Il nous donne :

$$\begin{array}{rcl} D_{N \dots H} & = & 21 \quad P_{\pi\pi} + 84 \quad P_{\sigma\sigma} \\ D_\pi & = & -9,1 \quad P_{\pi\pi} - 43,3 \quad P_{\sigma\sigma} \\ D_\perp & = & -11,9 \quad P_{\pi\pi} - 40,6 \quad P_{\sigma\sigma} \end{array}$$

La comparaison avec les valeurs expérimentales montre que ce modèle reproduit très bien l'amplitude relative des trois composantes du tenseur dipolaire. Il permet de déduire la densité en N_3

$$\underline{P_{N_3} = 0,37}$$

Cette valeur est en bon accord avec le tenseur de couplage dû à l'azote N_3 tel que nous l'avons déterminé en VI. 3.1 et 2. Cela donnerait au paramètre Q_N d'interaction $\sigma - \pi$ la valeur de 28 gauss.

c) Valeur et signe de la densité de spin sur le carbone $4A$

La valeur du couplage de contact dû à ce proton, avec $Q_{CH}^H = -26$ gauss, conduit à une densité de spin de 0,09 sur le carbone C_4 . Cette valeur est faible ; la théorie et l'expérience ont montré que, dans un certain nombre de radicaux, dont l'ion radical du péri-naphtène, il peut exister des densités de spin négatives sur certains atomes où elle serait calculée petite ou nulle par un traitement qui ne tient pas compte de la corrélation inter-électronique. Cela correspond simplement à une magnétisation locale de sens inverse à la magnétisation globale du radical.

Nous allons voir que l'étude des composantes principales dipolaires de ce tenseur hyperfin permet de déterminer avec certitude le signe de la densité de spin en C_4 . Nous avons noté en effet, lors de la détermination expérimentale de ce tenseur, que ses composantes sont en mauvais accord avec le modèle de McCONNELL et STRATHDEE. Cela provient du fait que le couplage dipolaire entre le proton H_4 et l'importante densité de spin sur les voisins N_3 et C_5 est du même ordre de grandeur que les composantes petites dues au carbone C_4 .

Nous avons calculé l'influence de ces voisins à l'aide des formules $|10x|$ $|10y|$ et $|10z|$. Nous avons pris un modèle légèrement simplifié, où les densités de spin sur les deux voisins sont égales, afin de ne pas modifier la direction des axes principaux. Les distances N_3H_4 et C_5H_4 sont prises égales à 2,16 Å et les angles entre C_4H_4 et ces deux directions sont trouvés égaux à 34°.

La contribution des voisins vaut alors :

$$\begin{aligned} (D_{C-H})_{\text{voisins}} &= 6,3 \sum \rho_{\text{(voisins)}} \quad (\text{Mc/s}) \\ (D_{\pi})_{\text{voisins}} &= -5,3 \sum \rho_{\text{(voisins)}} \quad (\text{Mc/s}) \\ (D_I)_{\text{voisins}} &= -1,0 \sum \rho_{\text{(voisins)}} \quad (\text{Mc/s}) \end{aligned}$$

D'après les paragraphes précédents, nous avons :

$$\sum \rho_v = \rho_{N_3} + \rho_{C_5} = 0,69$$

Si nous appelons D° les composantes principales du tenseur dipolaire dues uniquement à la densité de spin sur l'atome C_4 , nous avons :

$$(D_{C-H})_{\text{exp}} = (D_{C-H}^\circ) + (D_{C-H})_v,$$

etc ...

d'où pratiquement, avec les deux signes possibles :

$$\begin{aligned} + 6,50 &= D_{C-H}^\circ & - 4,35 \\ + 2,75 &= D_\pi^\circ & + 3,65 \\ + 3,75 &= D_l^\circ & + 0,70 \end{aligned}$$

Le seul cas de signe qui convient correspond à une valeur positive de $(D_{C-H}^\circ)_{4A}$, donc à une valeur négative de $(a_H)_{4A}$, c'est-à-dire une densité de spin positive sur le carbone C_4 .

Nous en déduisons les valeurs approximatives suivantes :

$$\begin{aligned} (D_{C-H}^\circ)_{4A} &= + 2,15 \text{ Mc/s} \\ (D_\pi^\circ)_{4A} &= + 0,90 \text{ Mc/s} \\ (D_l^\circ)_{4A} &= - 3,05 \text{ Mc/s} \end{aligned}$$

et

$$(\rho_c)_{4A} = + 0,09$$

d) Densité de spin sur les azotes 1A et 1B

Le fait marquant du tenseur du proton 1A est sa forte anisotropie. Elle tient certainement à la valeur plus élevée qu'il faut prendre pour la charge due à l'atome d'azote ($Z_{\text{eff}} = 3,8$ d'après COULSON (113)). Les formules $|10x, y, z|$ donnent, avec $R = 1,05 \text{ \AA}$:

$$\begin{aligned} D_{N-H} &= 63,4 \quad \rho_\pi & + 299 \quad \rho_\sigma & \text{ (Mc/s)} \\ D_\pi &= - 15,3 \quad \rho_\pi & - 166 \quad \rho_\sigma & \text{ (Mc/s)} \\ D_l &= - 48,1 \quad \rho_\pi & - 133 \quad \rho_\sigma & \text{ (Mc/s)} \end{aligned}$$

Ce résultat de calcul est en accord avec la valeur relativement un peu plus grande qu'ailleurs, trouvée expérimentalement pour la composante D_π . Avec ce modèle, le tenseur dipolaire nous donne une densité de spin $(\rho_N)_{1A} = 0,27$. Ce chiffre nous conduirait à prendre des valeurs

de Q_{N-H}^N et Q_{NC}^N trop petites par rapport à celles que proposent les modèles. En particulier il faudrait, d'après le paragraphe VI. 3 que :

$$1,4 < \frac{(P_N)_{3A}}{(P_N)_{1A}} < 1,6$$

Ces remarques nous font constater un certain désaccord entre la densité de spin en N_1 , issue du tenseur dipolaire dû au proton H_1 , et celle que l'on obtient par les autres voies. Pour en tenir compte, nous ramenons la valeur de densité à :

$$(P_N)_{1A} = 0,24$$

Le tenseur du proton 1B ayant une forme exactement analogue au précédent, son analyse se ferait de la même façon, et nous déduisons par proportionnalité la densité sur l'azote 1B :

$$(P_N)_{1B} = 0,135$$

- Remarques sur les tenseurs des atomes impliqués dans la liaison hydrogène

On ne sait actuellement que très peu de choses sur la structure électronique de la liaison hydrogène, aussi toute approche qui peut apporter des éléments nouveaux possède en soi un grand intérêt. La détermination des tenseurs hyperfins des atomes impliqués dans ces liaisons est de celles-là, et nous avons vu que la spectroscopie d'E. N. D. O. R. permettait de les atteindre parfaitement. Ainsi, le petit couplage isotrope et de signe négatif, avec le proton H_3 , au travers de la liaison hydrogène, montre qu'il existe un léger recouvrement des orbitales $1s$ de l'hydrogène et σ de l'azote, et que le mécanisme de polarisation de spin est le même que celui décrit paragraphe II. 3. 1. a).

Cependant, il est clair que les effets possibles dus à la liaison hydrogène sont assez petits, ce qui est en accord avec l'énergie faible qu'elle possède, relativement à toute liaison covalente. Nous ne savons pas en particulier si nous devons lui attribuer l'excès d'anisotropie dû au proton 1A, ou bien si l'on peut rendre compte de celui-ci en augmentant la contribution de la densité de spin σ (ce qui serait cependant en contradiction avec la nécessité de prendre une petite valeur pour Q_{N-H}^H).

Nous pensons que ce genre d'étude mériterait d'être prolongé :

- en cherchant, dans le cas de l'Imidazole, à obtenir par l'E. N. D. O. R. à 4,2 °K, les tenseurs hyperfins (et quadrupolaires) des noyaux d'azote, afin de préciser la configuration électronique au voisinage de la liaison N - H ... N.

- en reprenant ce type d'étude dans des composés à liaison hydrogène très fortes, et où, par exemple, les axes des orbitales π de deux molécules voisines sont parallèles (et non séparés comme ici par 60° environ). Dans ces composés, on peut espérer que l'effet sur les tenseurs hyperfins dus à la liaison H, seraient supérieurs à l'incertitude due à l'interprétation de tenseurs, liée à l'imprécision des modèles.

1.2 - ANALYSE DES TENSEURS HYPERFINS DES PROTONS DE CARACTERE ALIPHATIQUE

a) Densité de spin sur les protons 2A et 2'A

La somme des couplages isotropes conduit à une densité s totale sur les deux protons égale à

$$\frac{144,09 + 127,98}{1\,420,6}$$

soit :

$$\frac{(\rho)_{H_2 + H_{2'}}}{\phantom{H_2 + H_{2'}}} = 0,132$$

Les tenseurs de couplage dipolaire correspondent à l'interaction avec le moment nucléaire des protons de la densité de spin π présent sur les atomes N_1 et N_3 .

En prenant $\rho_{N_1} + \rho_{N_3}$ égal à 0,61 nous obtenons des résultats en assez bon accord avec le modèle de DERBYSHIRE (formule [14]). Seule la composante de tenseur la plus petite en valeur absolue possède le mauvais signe, mais il faut remarquer que ce signe dépend de manière critique de l'angle β , et que le modèle de cet auteur est symétrique (figure 3b), la densité de spin dans l'orbitale π étant située uniquement sur l'un des deux voisins.

De plus, nous pensons que la valeur plus grande des composantes dipolaires liées au proton 2A, et aussi l'effet isotopique plus grand noté pour ce proton (tableau 55), pourraient s'expliquer par une légère inclinaison du plan $H_2C_2H_2'$ par rapport à la perpendiculaire au plan moléculaire, pour rapprocher le proton H_2 de l'azote N_3 , qui des deux voisins, porte la plus grande densité de spin.

b) Densité de spin sur les protons 5B et 5'B

La somme des couplages isotropes conduit à une densité ls sur les deux atomes, égale à :

$$(P)_{H_5} + H_{5'} = 0,205$$

2°) DISTRIBUTION EXPERIMENTALE DE LA DENSITE DE SPIN ET RESULTATS DE CALCUL D'ORBITALES MOLECULAIRES

Nous avons effectué une série de calculs d'orbitales moléculaires simples sur les radicaux A et B, en utilisant la méthode de HUCKEL (cf. page 37) puis la correction apportée par Mc LACHLAN (114), qui permet de tenir compte de la répulsion interélectronique et de repérer la position éventuelle de densités de spin π négatives.

Nous avons choisi les paramètres les plus largement utilisés dans la littérature, et qui ont reçu des justifications indépendantes de ces mesures. Dans le cadre de la méthode de HUCKEL nous prenons :

- pour l'azote N_1 qui est très électronégatif car il apporte deux électrons π :

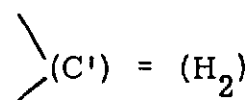
$$\alpha_{N_1} = \alpha_C + 1,5 \beta_{C-C}$$

- pour l'azote N_3 moins électronégatif :

$$\alpha_{N_3} = \alpha_C + 0,5 \beta_{C-C}$$

$$\begin{aligned} \beta_{C_i-N_j} &= \beta_{C_i-C_j} = 1 && \text{si les atomes } i \text{ et } j \text{ sont voisins immédiats} \\ &= 0 && \text{s'ils ne le sont pas.} \end{aligned}$$

Nous avons utilisé pour décrire le groupement méthylène la méthode (voir page 37) qui le considère comme constitué de deux hétéatomes



dont les paramètres valent, d'après COULSON et CRAWFORD (115) :

$$\alpha_{C'} = \alpha_C - 0,1 \quad \beta_{C-C}$$

$$\alpha_{(H_2)} = \alpha_C - 0,5 \quad \beta_{C-C}$$

$$\beta_{C=H_2} = 2,5 \quad \beta_{C-C}$$

Les tableaux suivants nous donnent les résultats de ces calculs, en comparaison des valeurs déduites des mesures expérimentales.

Radical A	ρ_{N_1}	$\rho(H_2 + H_{2'})$	ρ_{N_3}	ρ_{C_4}	ρ_{C_5}
Calcul HÜCKEL	0,136	0,143	0,334	0,092	0,293
Calcul McLACHLAN	0,074	0,154	0,469	- 0,014	0,351
Exp.	0,24	0,192	0,37	+ 0,09	0,32

| 65 |

Radical B	ρ_{N_1}	ρ_{C_2}	ρ_{N_3}	ρ_{C_4}	$\rho(H_5 + H_{5'})$
Calcul HUCKEL	0,100	0,285	0,026	0,437	0,151
Calcul Mc LACHLAN	0,035	0,354	- 0,118	0,615	0,155
Exp.	0,13	0,28	-	0,60	0,205

| 66 |

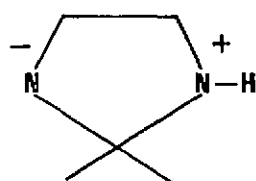
Les valeurs données par le calcul sont, surtout pour le radical B, en bon accord avec nos résultats de mesure. Cette comparaison appelle cependant plusieurs remarques :

- a - Les densités de spin sur l'azote N_1 des radicaux A et B sont nettement sous évaluées par les calculs.
- b - Ceux-ci prévoient avec quelque certitude une densité de spin négative sur l'azote N_3 du radical B et également, avec moins de sûreté, car la valeur calculée est très faible, sur le proton C_4 du radical A. Or, nous avons démontré que ce dernier porte une densité de spin positive.
- c - Les densités de spin calculées sur les autres noyaux du squelette moléculaire sont en assez bon accord avec les valeurs déduites des mesures.
- d - Il est possible d'obtenir un meilleur accord global, surtout pour les densités en $(N_1)_A$ et $(N_1)_B$, et un signe positif pour $(\rho_{C_4})_A$ si, dans nos calculs nous choisissons un jeu de

paramètres qui diminuent l'écart d'électro-négativité qui existe entre les azotes N_1 et N_3 :
Nous prendrons par exemple

$$\begin{array}{ccc} \alpha + 1,3\beta & & \alpha + 1,5\beta \\ & \text{au lieu de} & \\ \text{et } \alpha + 0,7\beta & & \text{et } \alpha + 0,5\beta \end{array}$$

Cela revient à admettre la contribution de la formule ionique



que MARTINEZ-CARRERA estime importante d'après ses mesures de longueurs de liaisons.

e - Les calculs sous-estiment les densités de spin sur les protons des groupements méthylène, mais par contre, ils indiquent leur bon ordre de grandeur relatif, les couplages avec $5B$ et $5'B$ étant plus grands que ceux avec $2A$ et $2'A$.

f - Nous devons constater que : $\sum \rho_{\text{exp}} > 1$

pour le radical B il est loisible d'estimer que la compensation est apportée par une densité négative en N_3 .

au contraire, pour le radical A, il n'existe pas à notre avis d'échappatoire.

Cela provient sans doute de ce que nous accédons aux mesures de densités sur les carbones aromatiques et sur les protons aliphatiques, par des voies complètement différentes et hétérogènes. On peut y voir la marque des défauts qu'offre toute méthode d'estimation fragmentaire et non unifiée des densités de spin.

Par ailleurs, nous avons calculé l'énergie totale des radicaux A, B et (C), ce dernier correspondant à l'addition d'un atome d'hydrogène en position 4. Nous trouvons :

Radical A : énergie totale : $11,918\beta$

Radical B : énergie totale : $11,880\beta$

Radical (C) : énergie totale : $11,722\beta$

(avec $\beta = 2$ à $2,5$ e.v.)

Ce résultat est en accord avec le fait que nous n'avons pas détecté la présence du radical (C) après irradiation, que le radical B n'existe qu'à faible concentration, et que le radical A (qui se forme en majorité) est le plus stable.

L'ensemble de cette étude confirme et précise donc les résultats (voir figures 18 et 19) moins complets, relatifs à la guanine (Réf. 98 à 100), l'adénine (Réf. 98 à 102) et l'histidine (Réf. 92 et 93) qui indiquaient que la position 2 du noyau d'Imidazole correspondait au site d'addition de l'atome d'hydrogène le plus probable, et à la formation du radical le plus stable.

3°) CONFIGURATION SPATIALE DES RADICAUX A et B DANS LE CRISTAL

Afin de déterminer avec précision quelle place exacte occupent les radicaux dans le cristal, nous avons repris les directions principales liées aux différents tenseurs hyperfins, pour les comparer entre elles, et avec les directions de liaisons ou d'orbitales déduites de l'analyse cristallographique. Cela nous a conduit à discuter de la position effective des hydrogènes liés aux azotes des radicaux, par rapport à la position des mêmes hydrogènes dans les molécules qui constituent le cristal.

3.1 - ANALYSE DES DIRECTIONS DES AXES DES ORBITALES π

Tous les axes relatifs au radical A, liés aux composantes D_{π} des différents tenseurs, sont parallèles à 2° près (sauf celui du proton 3A qui s'écarte de 7°). Il en est de même dans le radical B. Nous observons de plus que les axes moyens dus aux deux radicaux, font un angle de 5° environ. Ce décalage des plans moléculaires des deux radicaux peut venir soit du réarrangement local de l'empilement moléculaire après l'addition de l'atome d'hydrogène en 2 ou 5, soit d'une association des radicaux formés à des défauts spécifiques et différents du réseau cristallin.

3.2 - ANALYSE DES DIRECTIONS DES AXES C-H ET N-H

La comparaison des cosinus directeurs des bissectrices de $\widehat{N_3C_4C_5}$ et $\widehat{C_4C_5N_1}$ avec les directions C-H attachées aux protons 4 et 5 nous a permis de mettre en évidence le fait important suivant : Dans le cristal, les radicaux A et B occupent des positions "tête bêche" l'un par rapport à l'autre. Cela signifie que, s'ils appartiennent à une même chaîne alignée le long de l'axe c, le radical A aura par exemple sa direction N-H qui pointera vers la droite et que, dans le radical B, celle-ci pointera vers la gauche.

En effet, pour le radical B, nous trouvons que la direction C-H déduite du proton dit "4B" coïncide à 2,5° près avec la bissectrice de $\widehat{N_3C_4C_5}$. Au contraire, pour le radical A, il y a une inversion : la direction de $(D_{C-H})_{5A}$ correspond (à 7,5° près) à la bissectrice de $\widehat{N_3C_4C_5}$ et celle de $(D_{C-H})_{4A}$ correspond (à 14° près) à la bissectrice de $\widehat{C_4C_5N_1}$. Cela signifie que si l'on veut conserver la numérotation de nomenclature chimique donnée au

radical A, sa structure électronique et la répartition des densités de spin qui lui sont maintenant attachées, ce qui nous paraît légitime, il faut considérer que la numérotation de la position des atomes du radical dans le cristal (figures 12 et 13) est maintenant changée ; ceci revient à dire pour le radical A que le proton de liaison hydrogène, dans le cristal est lié par covalence à l'atome d'azote "de coordonnées atomiques N_3 ". Cette inversion due à la possible tautomérie des protons de liaisons hydrogène dans le cristal, ne modifie en rien notre analyse de la distribution des densités de spin dans les radicaux. Elle indique simplement la position relative des deux radicaux.

En ce qui concerne les axes des liaisons N-H et N...H du radical A, nous trouvons, compte tenu des conclusions précédentes, que leurs directions sont intermédiaires entre les axes des bissectrices des angles C - N - C, et la direction N,N joignant les deux azotes du pont hydrogène. Cela montre que les trois atomes constituant la liaison hydrogène ne sont pas alignés (angle de 166°).

4°) CONCLUSION RELATIVE A L'EVENTUALITE DE L'EFFET TUNNEL DES HYDROGENES DANS LES LIAISONS H

Les distributions de densités de spin dans le radical A déduites de nos mesures ($|65|$) sont en désaccord avec l'existence de tout mouvement des protons dans leurs liaisons H. En effet, un mouvement rapide ($\nu > 100$ Mc/s) ferait apparaître égales les densités sur les azotes 1 et 3 d'une part, sur les carbones 4 et 5 d'autre part. Ceci serait entièrement contraire à nos résultats, qui distinguent clairement le proton vu par le spin électronique au travers de la liaison hydrogène, de celui qui est lié par covalence à l'autre atome d'azote. Un mouvement lent ($\nu > 1$ Mc/s) ne conviendrait pas mieux car il conduirait à observer une moyenne statistique des protons placés sur l'un ou l'autre des azotes, ce qui doublerait le nombre de sites inéquivalents.

Comme le radical A et la molécule d'Imidazole possèdent des formules également symétriques par rapport à cet éventuel mécanisme d'échange, nous pensons qu'on peut extrapoler le résultat relatif au radical, et dire qu'il n'existe pas dans le cristal d'Imidazole de mouvement des hydrogènes entre les deux noyaux d'azote dans la liaison H. Cette preuve indirecte de l'absence d'effet tunnel est cohérente avec les analyses de spectres infra-rouge données par MARECHAL et WITKOWSKI (86) et BELLOCQ (72) et contredit les travaux de ZIMMERMANN (80) (81) (83-85). Les spectres de R.M.N. de l'Imidazole à l'état liquide peuvent s'expliquer, à notre avis, non par un effet tunnel des protons à l'intérieur des associés, mais par une très grande vitesse de coupure et de réassociation des petites chaînes dans le liquide. Cela permettrait de rendre également compte de l'équivalence des déplacements chimiques des protons 4 et 5.

IX - ETUDE DU RADICAL PRINCIPAL CREE PAR IRRADIATION A BASSE TEMPERATURE (77°K) (116)

L'irradiation à 77°K d'un cristal d'Imidazole fait apparaître une coloration vert sombre dont l'intensité croît avec la dose reçue, et qui disparaît brusquement si l'on réchauffe le cristal.

1°) ANALYSE DES SPECTRES DE R. P. E.

Les spectres de l'Imidazole IH_4 et de ses dérivés diversement deutériés ID_1 , ID_2 , ID_3 et ID_4 , ont été étudiés dans les trois plans ab^* , bc et ac , à la température de l'azote liquide, en utilisant les techniques expérimentales décrites en IV.2.2.

Les figures 39 et 40 reproduisent les spectres les plus significatifs, qui permettent d'étudier la structure du ou des radicaux formés.

La plupart des spectres (voir les figures 39 a, b, c et 40 c, d) correspondent à deux paquets, distants d'une trentaine de gauss, composés de cinq raies dont l'intensité se rapproche du rapport 1 - 2 - 3 - 2 - 1. Ceci correspond au couplage du spin électronique du radical avec un proton (couplage fort) et avec deux noyaux d'azote sensiblement ou complètement équivalents.

L'examen des spectres des cristaux de molécules deutériées irradiées (figures 39 c, e, g, et 40 b, d, f) prouve que le proton (ou le deutérium) qui donne ce fort couplage, ne peut être que celui lié au carbone C_2 , la comparaison des figures 39 b et 39 e avec 39 a et 39 g excluant les positions 1, 4 et 5. Il prouve également la concordance avec l'interprétation qui vient d'être donnée des cristaux d'Imidazole IH_4 irradié.

Cependant, le spectre de la figure 39 c présente une difficulté : bien que sa largeur totale, et son allure générale soient en bon accord avec notre interprétation, nous voyons qu'il possède huit raies (marquées par des points sur le spectre) dont six sont bien résolues, qui ne peuvent qu'appartenir à un autre radical, dont le spectre est sous-jacent à celui que nous étudions ici.

La comparaison des spectres 39 e et 39 g avec leurs reconstitutions théoriques respectives 39 f et 39 h, montre également l'existence de raies supplémentaires au centre des spectres (elles sont indiquées par la flèche en 39 e), qui doivent être attribuées à ce radical

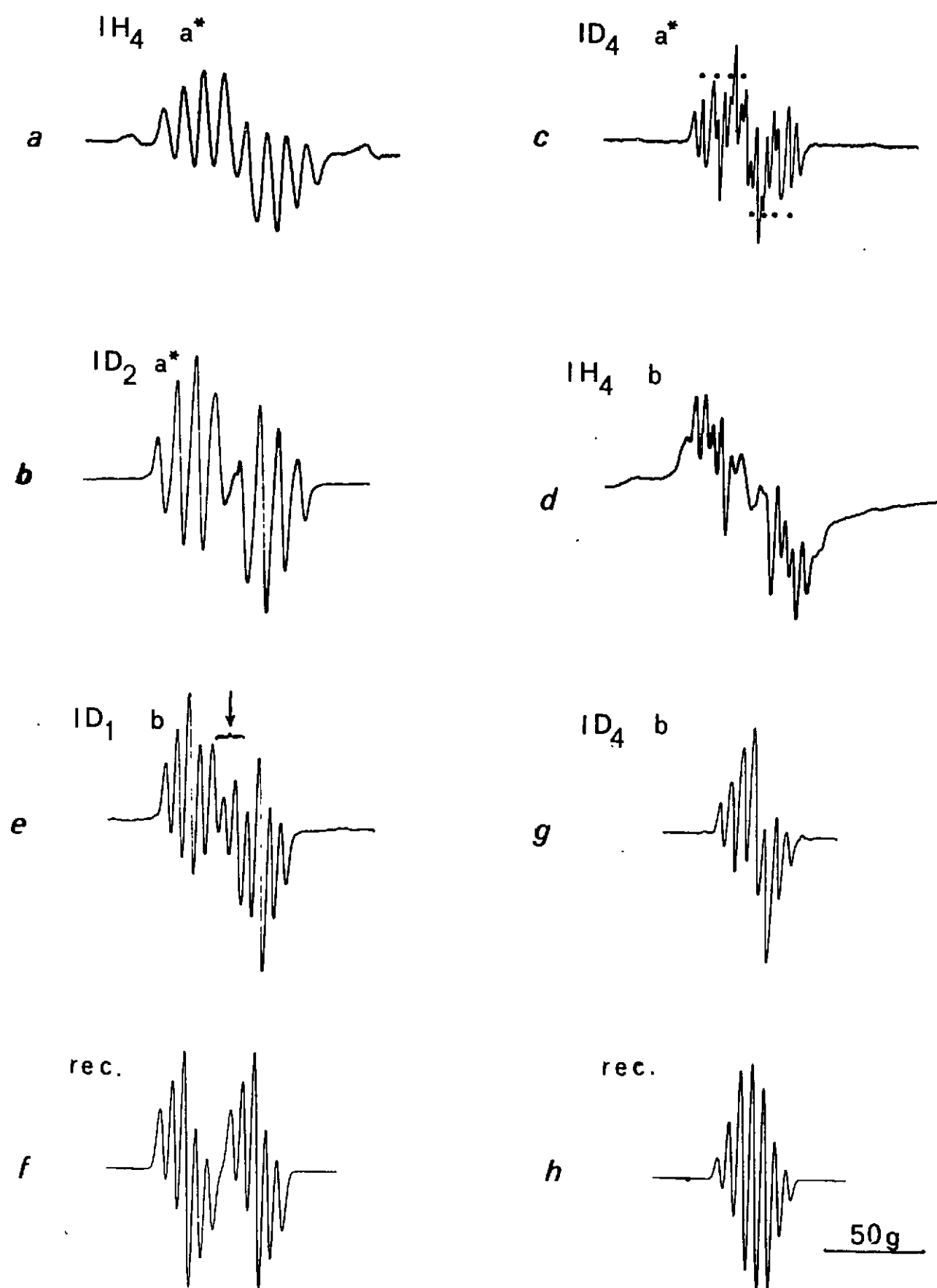


FIGURE 39

Spectres de R. P. E. du radical créé par l'irradiation à 77°K de l'Imidazole

Axe a :

Spectre 39a : IH_4 irradié (77°K) ; axe a^*

Spectre 39b : ID_2 irradié (77°K) ; axe a^*

Ils correspondent au couplage de l'électron avec un proton ($t_{\text{H}} = 32,9 \text{ G}$) et deux azotes sensiblement équivalents ($t_{\text{N}} = 9,8 \text{ G}$).

Spectre 39c : ID_4 irradié (77°K) ; axe a^* . La largeur du spectre ($L = 51,2 \text{ G}$) et sa forme générale valident l'interprétation donnée aux spectres 39a et b. Des raies supplémentaires indiquées par des points montrent la présence d'un autre radical sous-jacent .

Axe b

Spectre 39d : IH_4 irradié à 77°K ; axe b (le spectre dû à ID_2 axe b, est identique à celui-ci).

Spectre 39e : ID_1 irradié à 77°K ; axe b . Le spectre correspond au couplage de l'électron avec un proton, puis deux azotes équivalents.

Spectre 39f : Reconstitution théorique du spectre 39e avec :

$$t_{\text{H}_2} = 35,7 \text{ G} \quad t_{\text{N}_1} = t_{\text{N}_3} = 5,7 \text{ G} \quad \text{largeur de la gaussienne : } 4,1 \text{ G}.$$

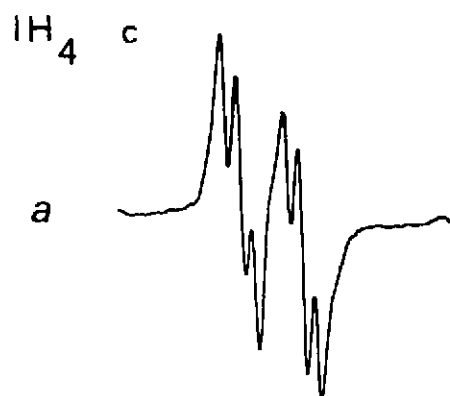
Spectre 39g : ID_4 irradié à 77°K ; axe b .

Spectre 39h : Reconstitution théorique du spectre 39g avec :

$$t_{\text{D}_2} : 5,5 \text{ G} \quad t_{\text{N}_1} = t_{\text{N}_3} = 5,3 \text{ G} \quad \text{largeur de la gaussienne : } 3,7 \text{ G}.$$

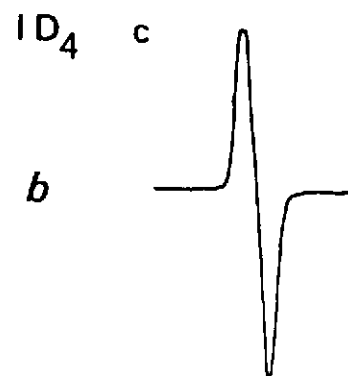
La comparaison des figures 39e et 39f et aussi 39g et 39h, montre l'existence de raies supplémentaires au centre des spectres expérimentaux, qui sont dues au radical sous-jacent déjà évoqué pour le spectre 39c.

Axe c



Spectre 40a : IH_4 irradié à 77°K; axe c.

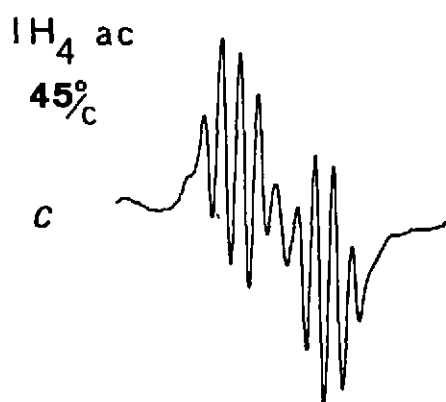
Ce spectre correspond au couplage de 22,4 gauss avec le proton en 2 et 4,6 gauss environ avec deux autres protons sensiblement équivalents.



Spectre 40b : ID_4 irradié à 77°K; axe c.

Spectre cohérent avec l'interprétation précédente. Largeur de raie égale à 11 gauss.

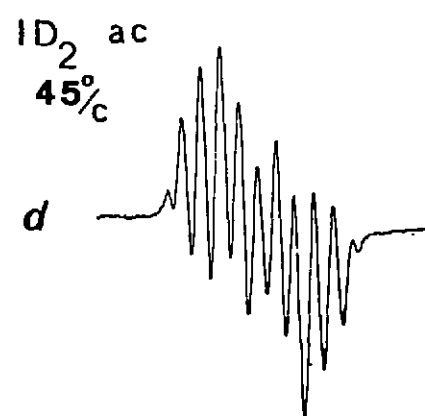
Plan ac



Spectre 40c : IH_4 irradié à 77°K; orientation à $\pm 45^\circ$ de l'axe c.

Nous en déduisons : $t_{\text{H}_2} = 27,6$ gauss;

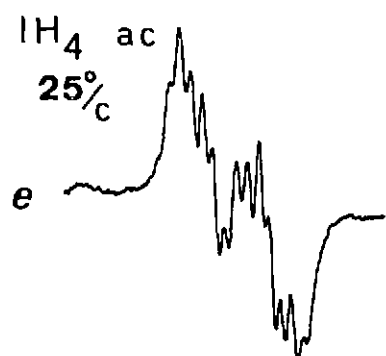
$$t_{\text{N}_1} \text{ et } t_{\text{N}_3} = 6,6 \text{ G}$$



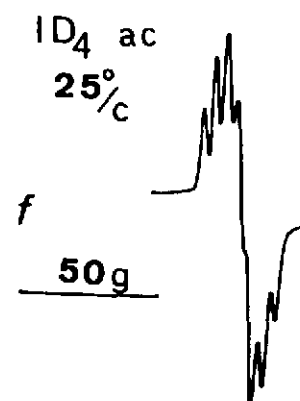
Spectre 40d : ID_2 irradié à 77°K; orientation à $\pm 45^\circ$ de l'axe c.

Nous en déduisons : $t_{\text{H}_2} = 27,1$ G

$$t_{\text{N}_1} \text{ et } t_{\text{N}_3} = 7,1 \text{ G}$$



Spectre 40e : IH_4 irradié à 77°K; orientation à $\pm 25^\circ$ de l'axe c.



Spectre 40f : ID_4 irradié à 77°K; orientation à $\pm 25^\circ$ de l'axe c.

Ces deux derniers spectres nous donnent : $t_{\text{H}_2} \simeq 25 \text{ G}$ $t_{\text{D}_2} \simeq 4,2 \text{ G}$ $T_{\text{N}_1} \simeq T_{\text{N}_3} \simeq 4,2 \text{ G}$

FIGURE 40

Spectres de R. P. E. du radical créé par l'irradiation à 77°K de l'Imidazole (fin)

sous-jacent. Les raies satellites vues sur les flancs des spectres 40 c et 40 d, peuvent sans doute aussi lui être attribuées. Cependant il est visible que l'intensité des raies dues à ce radical est insuffisante pour compromettre l'étude du radical principal examiné ici.

D'autres couplages que ceux dus au proton 2 et aux azotes, apparaissent sur quelques spectres, tel celui de l'axe c. La mauvaise résolution du spectre 39 d pourrait venir de leur contribution (à moins qu'elle ne soit l'effet du radical sous-jacent).

Les spectres qui proviennent des plans a^*b et bc ne peuvent pas être analysés car ils correspondent à la superposition indistincte des spectres dus aux deux sites inéquivalents.

Dans la plus grande partie du plan ac , il est possible de suivre les couplages du proton 2 et des deux azotes qui paraissent toujours équivalents (figures 40 c, d, e, f). La figure 41 a montre que la courbe de variation des couplages des azotes est, à la précision de nos mesures ($\pm 3^\circ$), symétrique par rapport à l'axe a^* , et qu'elle a son maximum pour cet axe.

Les valeurs de couplages qui ont pu être mesurées sont rassemblés sur le tableau suivant :

Couplages	Proton 2	Azotes 1 et 3
a^*	32,9 gauss	9,8 gauss
b	35,7 gauss	5,7 gauss
c	22,1 gauss	$\sim 2,5$ gauss
$ac ; \bar{+} 45^\circ$	27,3 gauss	6,8 gauss
$ac ; \bar{+} 25^\circ$	25 gauss	4,2 gauss

En résumé, les spectres de R. P. E. observés après irradiation de l'Imidazole à 77°K correspondent :

- A un radical principal dont nous pouvons mesurer les couplages hyperfins avec :
 - . le proton en position 2
 - . les azotes N_1 et N_3 sensiblement équivalents
- A un autre radical dont nous pouvons seulement noter l'existence.

2°) ETUDE DES TENSEURS HYPERFINS ACCESSIBLES A LA MESURE

2.1 - TENSEUR DU PROTON EN POSITION 2

L'étude des radicaux A et B nous a montré que ceux-ci sont orientés dans le cristal de manière très analogue à la molécule primitive. Nous pouvons donc, pour calculer le tenseur diagonal lié au proton en position 2, utiliser comme axes de diagonalisation :

- La direction $C_2 - H_2$ issue de l'étude cristallographique, qui est contenue dans le plan a^*b ,
- La direction de l'axe de l'orbitale π , obtenue de la même manière,
- et la direction de l'axe c , perpendiculaire aux deux précédentes.

Dans ces conditions, nous obtenons :

$(a_{H_2})_2$	$\bar{+} \quad 30,4 \text{ gauss}$
$(D_{c-H})_2$	$\bar{+} \quad 7,3 \text{ gauss}$
$(D_{\pi})_2$	$\bar{+} \quad 0,8 \text{ gauss}$
$(D_{\perp})_2$	$\pm \quad 8,0 \text{ gauss}$

2.2 - TENSEURS DES AZOTES N_1 ET N_3

Parmi les orientations dont les spectres peuvent être analysés, celle qui correspond à l'axe a^* donne les plus grandes valeurs de couplage pour les azotes. Il semble donc que l'axe principal de diagonalisation des tenseurs soit proche de la normale au plan moléculaire.

Nous avons déterminé approximativement ces tenseurs en nous servant des deux méthodes d'approche qui ont déjà été utilisées pour obtenir les couplages des azotes dans le radical A.

- Hypothèse des tenseurs axiaux :

A l'aide de la courbe 41 b, nous obtenons :

Couplage isotrope : a_{N_1} et $a_{N_3} \approx \bar{+} 5,5$ gauss

Couplage dipolaire :

$$D_{N_1} \text{ et } D_{N_3} \approx \bar{+} \begin{vmatrix} + 6,6 & . & . \\ . & - 3,3 & . \\ . & . & - 3,3 \end{vmatrix} \text{ gauss}$$

- Hypothèse des tenseurs non axiaux

Nous avons choisi pour cette détermination les valeurs suivantes :

Axe a^* : couplages égaux à 9,8 gauss

Axe b : couplages égaux à 5,6 gauss

Axe c : couplages égaux à 1 gauss environ.

Nous avons pris comme axes de diagonalisation :

- la normale au plan moléculaire,

- l'axe c .

Nous obtenons :

Couplage isotrope : a_{N_1} et $a_{N_3} \approx \bar{+} 5,5$ gauss

Couplage dipolaire :

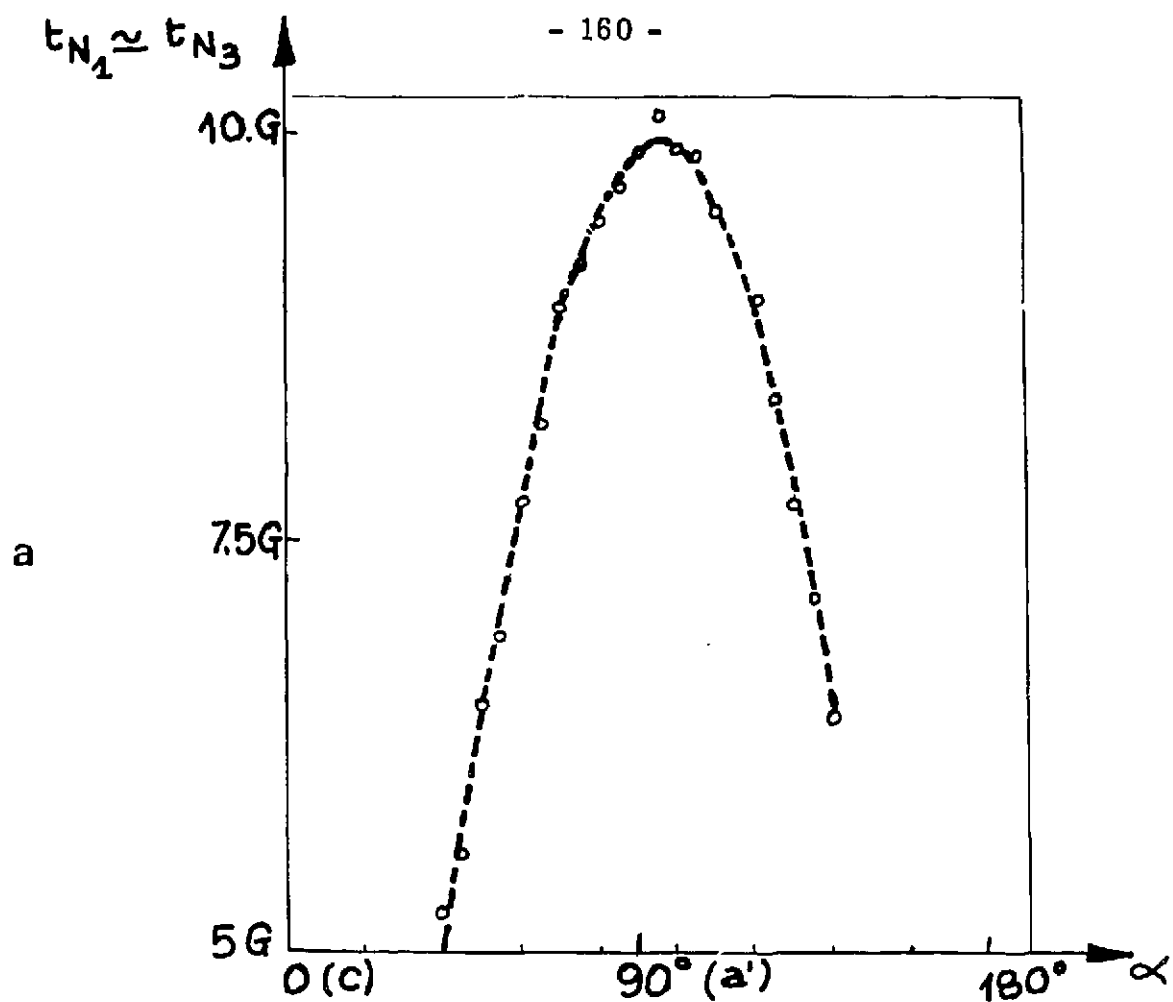
$$D_{N_1} \text{ et } D_{N_3} \approx \bar{+} \begin{vmatrix} + 6,4 & . & . \\ . & - 2 & . \\ . & . & - 4,4 \end{vmatrix} \text{ gauss}$$

La troisième valeur propre correspond à la direction de l'axe c .

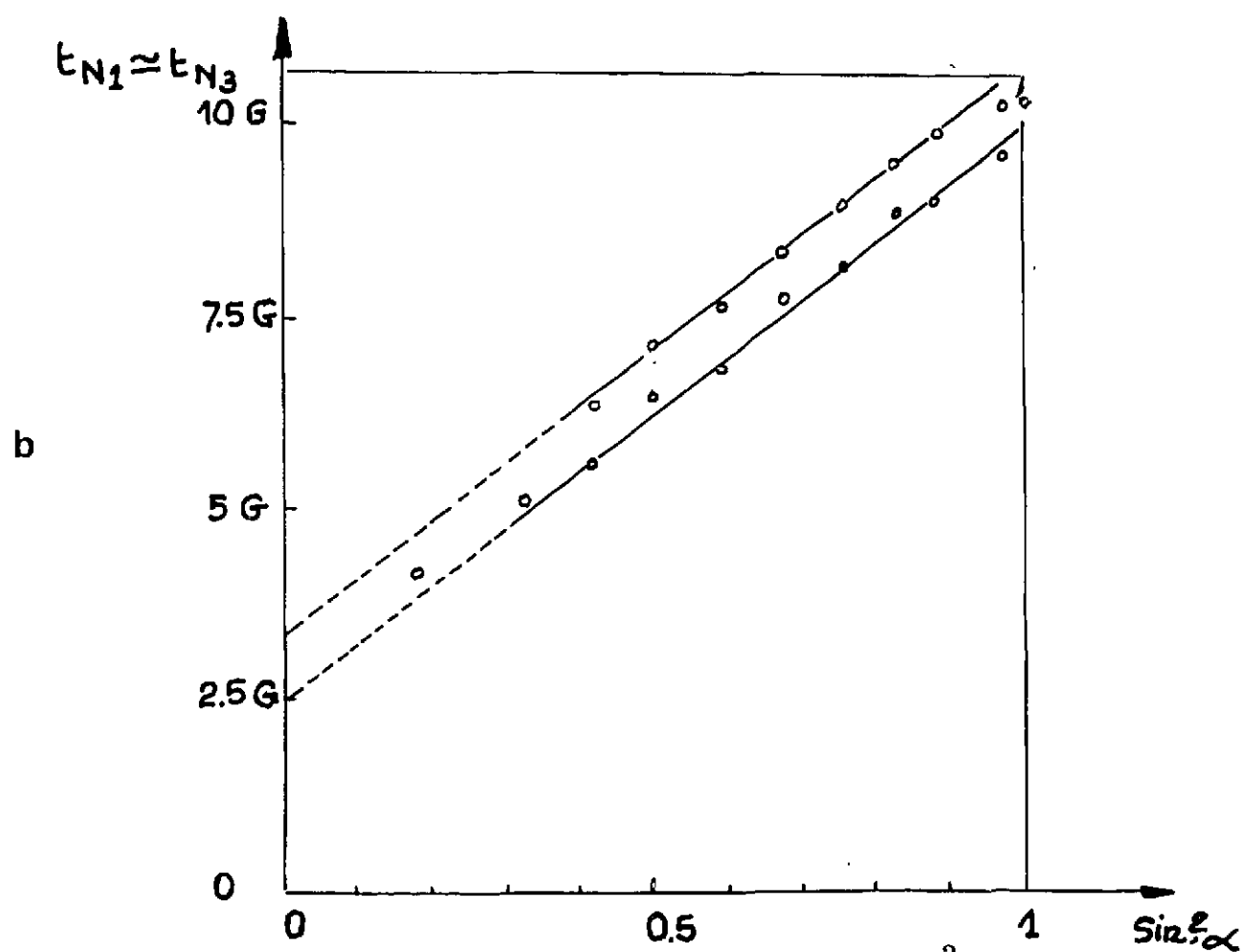
3°) NATURE DU RADICAL - DISCUSSION

Les résultats précédents sont trop incomplets pour que nous puissions, comme pour les radicaux A et B, préciser avec certitude la nature de ce radical. Cependant, l'étude des tenseurs obtenus permet d'avancer un modèle possible.

Il nous semble en effet, si l'on examine le tenseur du proton 2, que celui-ci est incompatible avec le modèle du couplage hyperfin d'un proton aromatique dans un système π .
En effet :



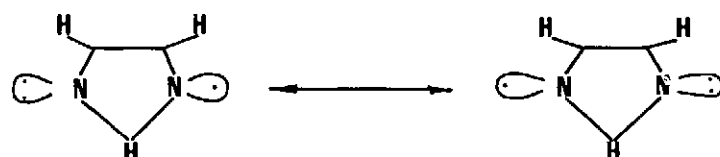
a : Variation angulaire dans le plan ac, des écarts hyperfins t_{N_1} et t_{N_3} attribués aux couplages égaux avec les azotes N_1 et N_3 , en fonction de l'angle α (angle de la direction du champ h avec celle de l'axe c), pour le radical basse température.



b : Variation de $t_{N_1} \approx t_{N_3}$ en fonction de $\sin^2 \alpha$.

- la valeur du couplage isotrope est plus grande que le terme $\left| Q_{CH}^H \right|$
- le rapport entre l'amplitude du couplage dipolaire et le couplage isotrope $\left(\frac{15,3}{30,4} \right)$ est ici nettement plus petit que celui qui est lié au modèle (et aux valeurs expérimentales), que l'on attribue à un proton aromatique, ce dernier donnant des valeurs comprises entre 1,05 et 1,15,
- le signe du couplage $(a_H)_2$ doit, dans ce radical être positif. En effet, tout modèle, comme tout résultat expérimental connu, qu'ils soient relatifs à des radicaux σ ou π , donnent un signe positif à la composante principale D_{C-H} du tenseur dipolaire, si la densité de spin est positive sur le carbone correspondant. Comme nous trouvons que $(a_H)_2$ et $(D_{C-H})_2$ sont de même signe, $(a_H)_2$ doit être positif. Ce signe, inverse de celui que donnerait le modèle de polarisation de spin dans un radical π (paragraphe II. 3.1.a) nous permet de rejeter définitivement cette interprétation

Nous concluons donc que le radical basse température ne peut être qu'un radical σ , le modèle π étant incompatible avec l'analyse de ce tenseur. Comme les couplages avec les noyaux d'azote paraissent équivalents pour l'ensemble des spectres étudiés, nous sommes conduits à proposer comme modèle le radical σ ayant perdu un atome d'hydrogène en position 1, dont la structure serait :



Il est nécessaire de supposer que notre radical correspond à la moyenne de ces deux configurations, pour que les couplages avec les deux azotes soient équivalents.

Nous avons vu au début de ce travail que peu de radicaux de type σ sont connus. D'autre part, pour nous guider dans l'interprétation de la structure des radicaux de ce type, nous ne disposons pas, à l'heure actuelle de modèle théorique valable, tels ceux qui existent pour les radicaux π . C'est pourquoi nous nous contenterons de quelques remarques qualitatives.

A priori, il paraît étonnant que notre modèle puisse fournir de faibles couplages avec les noyaux d'azote qui soient compatibles avec nos valeurs expérimentales. Cependant, plusieurs cas semblables peuvent être cités :

- le radical $HCN^{\cdot -}$ qui présente les couplages suivants :

$$a_H = 137,5 \text{ gauss} \quad \text{et} \quad a_N = 6,5 \text{ gauss} \quad (117)$$

- les radicaux CN et H_2CN qui ont respectivement :

$$a_N = 4,6 \text{ gauss} ; a_H = 87,4 \text{ gauss} ; a_N = 11 \text{ gauss} \quad (118).$$

Il paraît plus étonnant que l'axe de diagonalisation des tenseurs des azotes soit la normale au plan moléculaire, et non axe voisin de c , correspondant à la direction des orbitales vacantes, comme cela a été observé dans les radicaux σ dérivés des oximes (diméthylglyoxime (119) et benzaldoximes (120)).

Alors que nous nous attendrions à trouver que le tenseur dipolaire du proton 2 est axial le long de la direction C-H, nous observons au contraire que la valeur relative de ses composantes principales se rapproche de celle donnée par l'électron placé dans une orbitale $2p_z$ (modèle de McCONNELL et STRATHDEE).

Ces remarques laissent planer un certain degré d'incertitude sur le modèle proposé ; c'est pourquoi nous avons tenté de reprendre cette étude par la double résonance E.N.D.O.R. Cependant, nos cristaux étant plus faiblement irradiés qu'à température ambiante, et non triés (afin d'éliminer l'effet de mosaïque), nous avons seulement observé jusqu'ici la raie due aux protons distants.

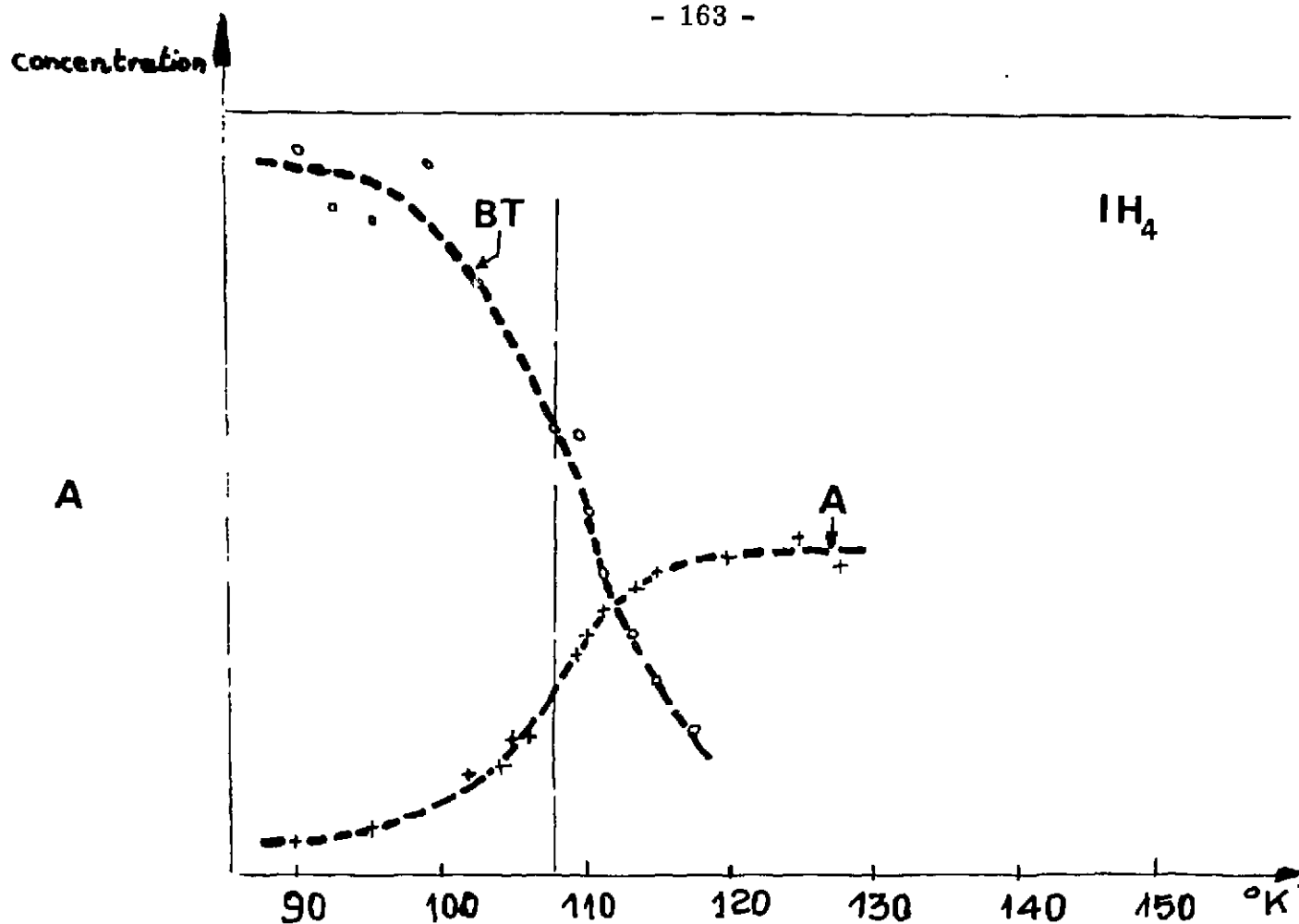
4°) EVOLUTION DES RADICAUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons, pour des cristaux d'Imidazole IH_4 , ID_1 , ID_2 et ID_4 irradiés à 77°K, et observés le long des axes c ou b , effectué des expériences de recuit jusqu'à la température ambiante.

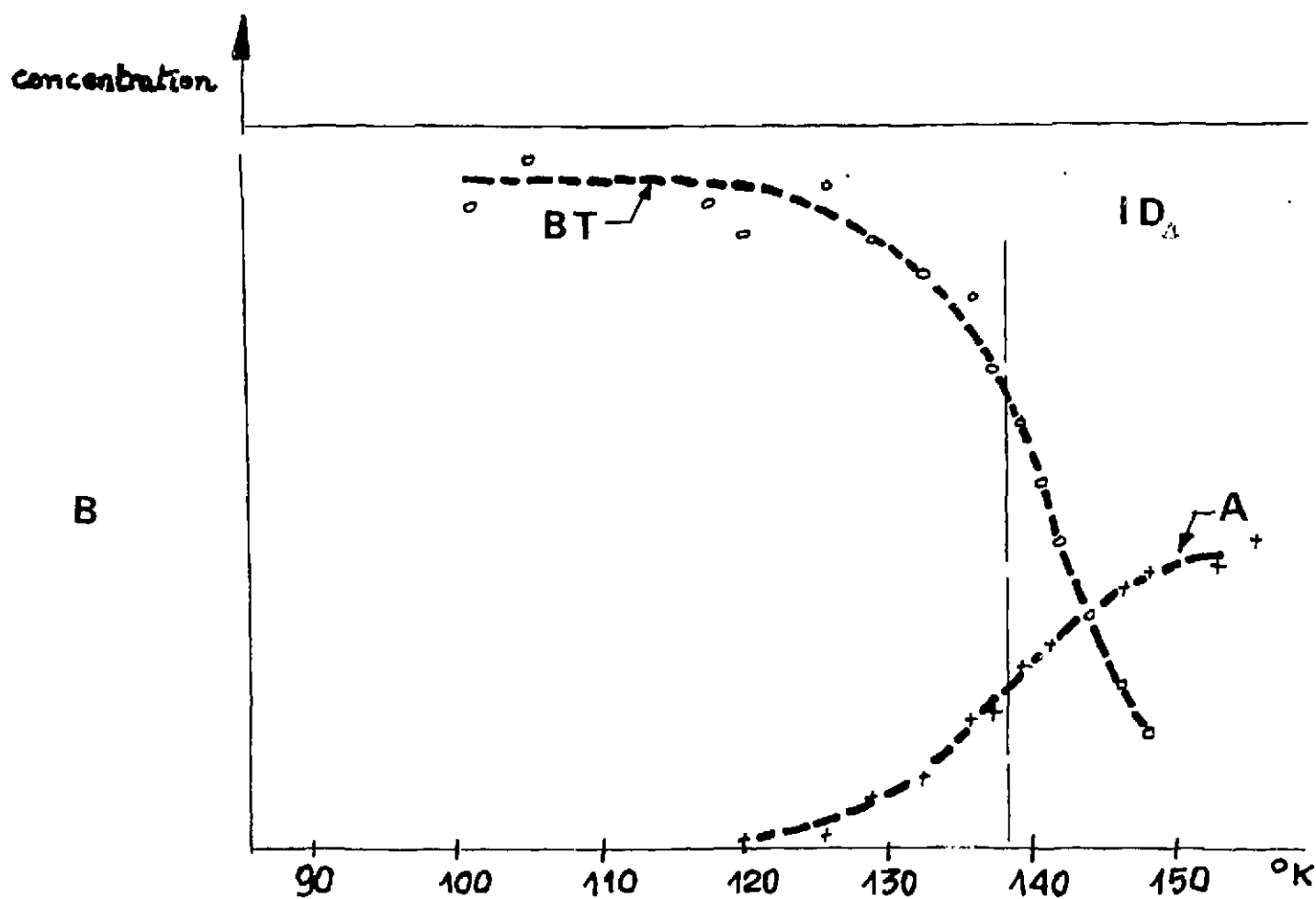
Nous avons observé la diminution puis la disparition du signal de R. P. E. dû au radical B. T. (basse température), et l'apparition simultanée du signal dû au radical A, qui peut facilement être identifié par ses deux paquets de raies latéraux, extérieurs au spectre du radical B. T. Le radical A se forme donc aux dépens du radical B. T.

Nous avons également observé ce mécanisme de disparition et d'apparition simultanées, cette fois à 77°K, en éclairant fortement le cristal irradié, avec la lumière d'une lampe à vapeur de mercure haute pression.

Les courbes 42 a et 42 b donnent les cinétiques de transformation des radicaux en fonction de la température, pour des cristaux de IH_4 et ID_4 irradiés. Nous observons que le point milieu de passage d'un radical à l'autre est différent pour IH_4 et ID_4 ; il est par contre le même pour IH_4 et ID_2 (108°K), et pour ID_1 et ID_4 (138°K). Cela signifie que, dans les mécanismes qui font passer d'un radical à l'autre, le proton de liaison hydrogène joue un rôle prépondérant et que sa substitution par le deutérium modifie nettement l'énergie d'activation propre à ce phénomène.



a : Evolution, en fonction de la température, de l'intensité des radicaux (B.T.) et A, pour un cristal d'Imidazole IH_4 irradié.



b : Evolution, en fonction de la température de l'intensité des radicaux (B.T.) et A, pour un cristal d'Imidazole ID_4 irradié.

FIGURE 42

Cinétique de passage du radical basse-température B.T. au radical A

Cependant, nous trouvons, en tenant compte des corrections de température et de largeur des raies, que lors d'une expérience de recuit, la concentration du radical A issu de B. T. est deux à trois fois plus faible que celle du radical B. T.

De plus, il est difficile de connaître l'évolution de cet autre élément qu'est le radical dont le spectre est superposé à celui du radical B. T.

Il nous semble qu'il est plus stable et qu'il se recuit lentement à température plus élevée, mais il n'est pas possible d'en être sûr, car son spectre est trop mêlé à celui des deux autres radicaux.

Les deux remarques précédentes, jointes à l'incertitude qui subsiste sur la nature exacte du radical principal créé par irradiation à basse température, rendent prématuré l'espoir de bâtir avec certitude le schéma du mécanisme de création et d'évolution des radicaux en fonction de la température.

Cependant, nos résultats apportent plusieurs fois l'évidence que les atomes d'hydrogène qui appartiennent à la liaison hydrogène jouent un rôle prépondérant dans ces mécanismes :

- Ce serait eux qui seraient éjectés à basse température,
- Ce sont eux qui interviennent pour déterminer la température de transformation d'un radical à l'autre,
- Ce sont eux enfin qui s'ajoutent en position 2 pour former le radical A.

Comme nous n'avons pas détecté la présence d'atomes d'hydrogène piégés à basse température, il nous faut imaginer que le passage au radical A s'explique par le don d'un hydrogène qui vient d'autres molécules dans le cristal. Il est en effet impossible d'expliquer le passage du radical B. T. à A par une conversion interne qui porte sur une molécule individuelle, car l'étude du radical A montre la présence des protons 1A et 3A qui appartiennent aux liaisons hydrogène reliant ce radical à la chaîne.

L'existence éventuelle de migrations du radical basse température, qui correspondraient au changement de position des hydrogènes dans leurs liaisons :



nous paraît assez probable. Elles pourraient correspondre à l'un des éléments de la chaîne des réactions qui expliquent l'évolution des radicaux que nous avons étudiés.

X - CONCLUSION

Ce travail contient une analyse détaillée, par le moyen de la résonance magnétique, des radicaux créés par le rayonnement gamma dans des monocristaux d'Imidazole.

Il nous a été possible, au moyen de l'étude de R. P. E., de proposer un modèle qualitatif de type σ , pour le radical principal créé par l'irradiation à basse température (77°K) et de noter, dans ces mêmes conditions l'existence d'un second radical.

Nous avons effectué des expériences de recuit, qui nous ont montré l'évolution du radical "basse température" vers le radical secondaire principal.

Nous avons pu, au moyen de la double résonance E. N. D. O. R., déterminer la nature, et étudier avec une grande précision, les structures géométrique et électronique des deux radicaux secondaires π créés par l'irradiation à température ambiante. Ceux-ci proviennent respectivement de l'addition d'un atome d'hydrogène aux positions 2 (radical A) et 5 (radical B), du noyau d'Imidazole. A partir de la mesure des tenseurs hyperfins de couplage, nous avons déduit, en utilisant les modèles théoriques proposés par la chimie quantique, la répartition de la densité de spin dans ces radicaux. Nous avons trouvé un accord assez satisfaisant entre ces valeurs, et celles que nous obtenons par des calculs d'orbitales moléculaires. Il faut cependant noter la grande disparité qui existe entre la précision de nos mesures et la marge d'incertitude relative à tout modèle théorique.

Nous avons vraiment pu constater les graves limitations qui sont inhérentes à la R. P. E. dans les solides et qui sont dues à la complication des spectres et à leur mauvaise résolution. Par contraste, nous avons pu apprécier toute la valeur de la méthode de double résonance E. N. D. O. R. L'origine de l'abondance, de la diversité des résultats que nous avons obtenus sur le radical A (tenseurs quadrupolaires des deutériums, effet isotopique, etc...), ainsi que de la précision excellente avec laquelle ils sont mesurés, doivent être attribués à la simplicité et à la résolution qu'apporte cette spectroscopie.

Un point particulièrement intéressant, et pratiquement inédit qu'elle nous a permis d'aborder ici, est celui de l'étude des protons qui appartiennent à la liaison hydrogène. Entre autres conclusions, cette étude nous a permis de rejeter l'hypothèse des mouvements des protons dans la liaison hydrogène.

Il serait certainement judicieux de poursuivre par l'E. N. D. O. R. l'étude des protons de liaison hydrogène dans d'autres corps qui présentent, soit l'évidence des mouvements de ces protons (étude dynamique), soit l'existence de liaisons hydrogène très fortes (étude structurale). Dans cette voie, la classe des ferroélectriques à liaisons hydrogène nous paraît particulièrement riche de possibilités.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - KITAIGORODSKII A. I.
" Organic Chemical Cristallography"
Consultants Bureau, New-York
- 2 - "Physics and Chemistry of the Organic Solid State"
Vol. 1 et 2, Interscience.
- 3 - VOEVODSKY V. V.
"Actions Chimiques et Biologiquesdes Radiations"
Sixième série, Masson, Paris, p. 73.
- 4 - BOX H. C. , FREUND H. G. , LILGA K. T.
J. Chem. Phys. , 42, 1471 (1965).
- 5 - SHIDA T. et HAMILL W. H.
J. A. C. S. , 88, 3683 (1966).
- 6 - SRYGLEY F. , GORDY W.
B. A. P. S. , 11, 204 (1966).
- 7 - ROGERS M. T. , KISPERT L. D.
J. Chem. Phys. 46, 3193 (1967).
- 8 - INGRAM D. J. E.
"Free radicals as studied by Electron Spin Resonance", Butterworths.
- 9 - MORTON J. R.
Chem. Reviews, p. 453 (1964).

- 10 - COOK R. J. , ROWLANDS J. R. et WHIFFEN D. H.
Molec. Phys. 7, 57 (1963).
- 11 - EDA B. , COOK R. J. et WHIFFEN D. H.
Trans. Faraday. Soc. 60, 1497 (1964).
- 12 - ALFIMOV M. V. , BUBEN N. Y. , PRITSTUPA A. I. et SHAMSHEV V. N.
Dok. Akad. Nauk. , 156, 630 (1964)
- 13 - BLUM H. , MATTERN P. L. et ARNDT R. A.
Molec. Crystals, 3, 269 (1967).
- 14 - ATHERTON N. M. et HARDING R. S. F.
J. Chem. Soc. (A), 5587 (1964).
- 15 - ATHERTON N. M. et HARDING R. S. F.
J. Chem. Soc. (A), 1490 (1967).
- 16 - SHAKHPARONOV M. I.
Russ. Journal of Phys. Chem. , 38, 137 (1964).
et ANDRES R. J.
Journal of Polymer Science, p. 213 (1967).
- 17 - RIEHL N.
dans "Energy Transfer in Radiation processes"
Philips' Editor - Elsevier, p. 102 (1966).
- 18 - Mc CONNELL H. M.
J. Chem. Phys. 28, 1188 (1958)
- 19 - Mc CONNELL H. M.
J. Chem. Phys. 24, 632 et 764 (1956).
- 20 - WEISSMAN S. I.
J. Chem. Phys. , 23, 890 (1956)
- 21 - JARRETT H. S.
J. Chem. Phys. , 25, 1289 (1956)
- 22 - Mc CONNELL H. M. et CHESTNUT D. B.
J. Chem. Phys. 28, 107 (1958)

- 23 - WEISSMAN S.I., TUTTLE T.R. et de BOER E.
J. Phys. Chem., 61, 28 (1957)
- 24 - HIGUCHI J.
J. Chem. Phys., 39, 3455 (1963).
- 25 - Mc CONNELL H.M. et STRATHDEE J.
Molec. Phys. 2, 129 (1959)
- 26 - ATKINS P.W.
Thèse, Université de Leicester (1966).
- 27 - HIGUCHI J.
J. Chem. Phys., 41, 2084 (1964).
- 28 - Mc CONNELL H.M., HELLER C., COLE T.L. et FESSENDEN R.W.
J. A. C. S., 82, 766 (1960).
- 29 - HELLER C. et Mc CONNELL H.M.
J. Chem. Phys., 32, 1525 (1960).
- 30 - Mc LACHLAN A.D.
Molec. Phys., 1, 233 (1958).
- 31 - LYKOS P.G.
J. Chem. Phys., 32, 625 (1960).
- 32 - COLPA J. P. et de BOER E.
Molec. Phys., 7, 333 (1964).
- 33 - LAZDINS D. et KARPLUS M.
J. Chem. Phys., 44, 1600 (1966).
- 34 - LAZDINS D., KARPLUS M., COLPA J. P. et de BOER E.
J. Chem. Phys., 47, 3098 (1967).
- 35 - STREITWIESER
"Molecular Orbitals for Organic Chemists", Wiley (1962).
- 36 - COOK R. J. et WHIFFEN D. H.
Proc. Phys. Soc., 84, 845 (1964).
- 37 - DERBYSHIRE W.
Molec. Phys., 225 (1962).

- 38 - KARPLUS M. et FRAENKEL G. K.
J. Chem. Phys. 35, 1312 (1961).
- 39 - CARRINGTON A. et Dos SANTOS VEIGA J.
Molec. Phys., 5, 21 (1962).
- 40 - WARD R. L.
J. A. C. S., 83, 3623 (1961)
84, 332 (1962)
- 41 - LITHERTON N. M., GERSON F. et MURELL J. N.
Molec. Phys., 5, 509 (1962)
- 42 - BARTON B. L. et FRAENKEL G. K.
J. Chem. Phys., 41, 1455 (1964).
- 43 - GESKE D. H., RAGLE J. L., BAMBENEK M. A. et BALCH A. L.
J. A. C. S., 86, 987 (1964).
- 44 - HENNING J. C.
J. Chem. Phys., 44, 2139 (1966).
- 45 - TALCOTT C. L. et MYERS R. J.
Mol. Phys. 12, 549 (1967).
- 46 - KOCHANISKY E. et BERTHIER G.
"La structure hyperfine des atomes et des molécules"
Colloque C.N.R.S., Paris (1966).
- 47 - HORSFIELD A., MORTON J. R., ROWLANDS J. R. et WHIFFEN D. H.
Molec. Phys. 5, 241 (1962).
- 48 - ROWLANDS J. R. et WHIFFEN D. H.
Nature, 61, 193 (1962).
- 49 - ROWLANDS J. R.
Molec. Phys., 5, 565 (1962).
- 50 - ABRAGAM A. et PRYCE M. H. L.
Proc. Royal Soc. (A), 205, 135 (1951).
- 51 - STONE A. H.
I Molec. Phys., 6, 509 (1964)
II Molec. Phys., 7, 311 (1964)

- 52 - WEIL J. A. et ANDERSON J. H.
35, 1410 (1961).
- 53 - REXROAD H. N. , HAHN Y. H. et TEMPLE W. J.
J. Cham. Phys. , 42, 324 (1965).
- 54 - MARUANI J. et LEFEBVRE R.
J. Chem. Phys. , 42, 1334 (1965).
- 55 - FEHER G.
Phys. Rev. , 103, 834 (1956).
- 56 - HOLTON W. C. , BLUM H. et SLICHTER C. P.
Phys. Rev. Letters , 5, 197 (1960).
- 57 - COLE T. , HELLER C. et LAMBE J.
J. Chem. Phys. , 34, 1447 (1961).
- 58 - KWIRAM A. L. et HYDE J. S.
J. Chem. Phys. , 42, 791 (1965).
- 59 - COOK R. J. et WHIFFEN D. H.
J. Phys. Chem. , 71, 93 (1967).
- 60 - READ S. F. J. et WHIFFEN D. H.
Molec. Phys. , 12, 159 (1967).
- 61 - WELLS J. W. et BOX H. C.
J. Chem. Phys. , 46, 2935 (1967).

et BOX H. C. , FREUND H. G. et BUDZINSKI E. E.
J. Chem. Phys. , 48, 4470 (1967).
- 62 - HYDE J. S.
J. Chem. Phys. , 43, 1806 (1965).
- 63 - HUTCHINSON C. A. et PEARSON G. A.
J. Chem. Phys. 47, 420 (1967).
- 64 - FEHER G.
Phys. Rev. , 114, 1219 (1959)
- 65 - SEIDEL H.
Z. Für Physik, 165, 239 (1961).

- 66 - LAMBE J. , LAURANCE N. , Mc IRVINE E. C. et TERHUNE R. W.
Phys. Rev. , 122, 1161 (1961).
- 67 - Mc IRVINE E. C. , LAMBE J. , LAURANCE N.
Phys. Rev. , 136, A 467 (1964).
- 68 - GESHWIND S.
"Hyperfine Interactions" Academic Press, New-York, 1967.
- 69 - WHIFFEN D. H.
Molec. Phys. , 10, 595 (1966).
- 70 - GUGLIELMI M. et LAMOTTE B.
Note C. E. A. à paraître.
- 71 - GILLESPIE R. J. et GRIMISON A. , RIDD J. H. et WHITE R. F. M.
J. Chem. Soc. , 3228 (1958).
- 72 - BELLOCQ A. M. , PERCHARD C. , NOVAK A. et JOSIEN M. L.
J. Chim. Phys. , 1334 (1966).
- 73 - WILL G.
Nature, n° 4880, 575 (1963).
- 74 - COOK R. J.
J. Scient. Instr. , 43, 548 (1966).
- 75 - SEIDEL H.
Communication personnelle
- 76 - WILL G.
Z. Krist. , 119, 1 (1963).
- 77 - MARTINEZ-CARRERA S.
Acta Cryst. , 20, 783 (1966).
- 78 - HOFMANN K.
Imidazole and its derivatives
New-York, p. 1 (1953).
- 79 - ANDERSON D. M. W. , DUNCAN J. L. et ROSSOTTI F. J. C.
J. Chem. Soc. , 2165 (1961).

- 80 - JOOP N. et ZIMMERMANN H.
Z. Für Elektrochemie, 66, 541 (1962).
- 81 - JOOP N. et ZIMMERMANN H.
Z. Für Elektrochemie, 66, 441 (1962).
- 82 - REDDY G. S., HOBGOOD R. T. et GOLDSTEIN J. H.
J. A. C. S., 84, 336 (1962).
- 83 - ZIMMERMANN H.
Z. für Elektrochemie, 61, 821 (1961).
- 84 - BRICKMANN J. et ZIMMERMANN H.
Z. Für Elektrochemie, 70, 157 (1965).
- 85 - BRICKMANN J. et ZIMMERMANN H.
J. Für Elektrochemie, 70, 521 (1966).
- 86 - MARECHAL Y.
J. Chem. Phys., à paraître
et Thèse, Faculté des Sciences de Grenoble (1968).
- 87 - TOLKACHEV, MOLIN, CHKEIDZE, BUBEN et VOEVODSKII
Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 141, 911 (1961).
- 88 - FISCHER H.
J. Chem. Phys., 37, 1094 (1962).
- 89 - OHNISHI S., TANEI T., NITTA I.
J. Chem. Phys., 37, 2402 (1962).
- 90 - FESSENDEN R. W. et SCHULER R. H.
J. Chem. Phys., 38, 773 (1963).
- 91 - LEONE J. A. et KOS KI W. S.
J. A. C. S., 88, 656 (1966).
- 92 - DREWS R. E. et ROWLANDS J. R.
J. Chem. Soc., 296 (1966).
- 93 - BOX H. C., FREUND H. G. et LILGA K. T.
J. Chem. Phys., 46, 2130 (1967).

- 94 - HERAK J. N. et GORDY W.
Proc. N. A. S. (U. S. A.), 54, 1287 (1965).
- 95 - HELLER H. C. et COLE T.
Proc. N. A. S. (U. S. A.), 54, 1486 (1965).
- 96 - HERAK J. N. et GORDY W.
J. A. C. S. , 89, 3818 (1967).
- 97 - COOK H. B. , ELLIOTT J. P. et WYARD S. J.
Molec. Phys. , 13, 49 (1967).
- 98 - HERAK J. N. et GORDY W.
Proc. N. A. S. (U. S. A.), 54, 287 (1965).
- 99 - HERAK J. N. et GORDY W.
Proc. N. A. S. (U. S. A.), 55, 698 (1966).
- 100 - ALEXANDER C. et GORDY W.
Proc. N. A. S. (U. S. A.), 56, 1280 (1967)
- 101 -
- 102 - LICHTER J. J. et GORDY W.
B. A. P. S. , p. 619 (DL 7) (1968).
- 103 - LAMOTTE B. et SERVOZ-GAVIN P.
"Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry"
Akademiai Kiado, Budapest 1966.

LAMOTTE B. et GUGLIELMI M.
à paraître
- 104 - LAMOTTE B.
à paraître.
- 105 - SCHEMPP B. et BRAY P. J.
Phys. Letters 25A, 414 (1967).
- 106 - LAMOTTE B.
à paraître.

- 107 - LAMOTTE B.
à paraître.
- 108 - FLYGARE W.H.
J. Chem. Phys., 41, 206 (1964).
- 109 - ELLIS D.M. et BJORKSTAMM J.L.
J. Chem. Phys., 46, 4460 (1967).
- 110 - RAMSEY N.F.
Amer. Scientist. 49, 509 (1961).
- 111 - WEISS V.W., FLYGARE W.H.
J. Chem. Phys., 45, 8, (1966).
- 112 - LAMOTTE B.
à paraître.
- 113 - COULSON C.A.
"Valence", University Press, Oxford (1965).
- 114 - Mc LACHLAN A.D.
Molec. Phys., 3, 233 (1960).
- 115 - COULSON C.A. et CRAWFORD V.A.
U. Chem. Soc., 2053 (1963).
- 116 - LAMOTTE B.
à paraître
- 117 - ROST K.D.J., SYMONS M.C.R. et WEATHERLEY B.C.
Molec. Phys., 11, 161 (1966).
- 118 - COCHRAN E.L., ADRIAN F.J. et BOWERS V.A.
J. Chem. Phys. 36, 1938 (1962).
- 119 - MIYAGAWA Y. et GORDY W.
J. Chem. Phys., 30, 1590 (1959).
- 120 - KASHIWAGI M. et KURITA Y.
J. Phys. Soc. Jap., 21, 558 (1966)

FIN