



HAL
open science

Mesure d'un champ électrique hyperfréquence par résonance rotatoire de l'oxyde nitrique

Jean-Claude Chardon, Mohamed Ferhat

► **To cite this version:**

Jean-Claude Chardon, Mohamed Ferhat. Mesure d'un champ électrique hyperfréquence par résonance rotatoire de l'oxyde nitrique. *Journal de Physique*, 1969, 30 (10), pp.803-806. 10.1051/jphys:019690030010080300 . jpa-00206843

HAL Id: jpa-00206843

<https://hal.science/jpa-00206843>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MESURE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE HYPERFRÉQUENCE PAR RÉSONANCE ROTATOIRE DE L'OXYDE NITRIQUE

Par JEAN-CLAUDE CHARDON et MOHAMED FERHAT ⁽¹⁾,

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Faculté des Sciences, La Bouloie, 25-Besançon.

(Reçu le 27 mars 1969.)

Résumé. — On décrit une expérience permettant de mesurer un champ électrique hyperfréquence par résonance rotatoire sur les transitions dipolaires électriques entre niveaux Zeeman de l'oxyde nitrique NO placé dans un champ magnétique. On établit la condition de résonance rotatoire en se plaçant dans un système de coordonnées tournant à la vitesse angulaire du champ hyperfréquence induisant la transition.

L'expérience est faite en observant le premier harmonique $V_{1,1}$ de la composante absorption du signal de résonance électronique en phase avec le champ magnétique de modulation produisant la résonance rotatoire.

Abstract. — We describe a technique to measure a microwave electric field by rotary resonance on electric dipole transitions between Zeeman levels of nitric oxide submitted to a static magnetic field. We derive the condition of rotary resonance by studying the system in a frame rotating with the hyperfrequency field inducing the transition.

The experiment is performed by observing the first harmonic $V_{1,1}$ of the electronic resonance signal (absorption) in phase with the magnetic modulation field inducing rotary resonance.

1. **Principe de la méthode.** — Considérons des spins S de rapport gyromagnétique γ placés dans un champ magnétique directeur \mathbf{H}_0 et soumis à un champ \mathbf{H}_1 , perpendiculaire à \mathbf{H}_0 , tournant à la pulsation ω . Dans un référentiel tournant à la vitesse ω ,

le champ efficace \mathbf{H}_e est $\left(\mathbf{H}_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) + \mathbf{H}_1$. Un champ de modulation \mathbf{H}_m de pulsation ω_m dirigé suivant \mathbf{H}_0 peut induire des transitions dans le référentiel tournant

si $\mathbf{H}_e = \frac{\omega_m}{\gamma}$ [1], [2], [3], [4]. J. M. Muller [2] a

donné des expressions simples des diverses composantes de l'aimantation que l'on peut observer en résonance rotatoire. L'expérience peut être faite par exemple en observant le premier harmonique $V_{1,1}$ de la composante absorption d'un signal de résonance électronique en phase avec \mathbf{H}_m . Ce signal « ressemble » approximativement à la dérivée d'un signal d'absorption classique. Cette expérience permet de mesurer de façon précise le champ magnétique hyperfréquence dans la cavité de résonance.

Nous avons transposé cette expérience au cas du champ électrique hyperfréquence dans une cavité en

réalisant l'expérience sur les transitions dipolaires électriques induites entre niveaux Zeeman de l'oxyde nitrique NO dans l'état ${}^2\pi_{3/2}J = 3/2$, transitions permises par suite du fort couplage entre le moment magnétique et le moment électrique de NO [5].

2. **Établissement de la condition de résonance rotatoire** [6], [7]. — Soit un système qui, placé dans un champ magnétique continu \mathbf{H}_0 , possède quatre niveaux Zeeman électronique définis par le nombre quantique M , M pouvant prendre, comme c'est le cas pour l'oxyde nitrique [5] dans son état ${}^2\pi_{3/2}J = 3/2$, les valeurs $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. En présence d'une perturbation due à un champ tournant dans un plan perpendiculaire à \mathbf{H}_0 à la pulsation ω , l'équation de Schrödinger de ce système s'écrit :

$$i\hbar\dot{\psi} = - \left[\mu_0 H_0 A_z + \frac{G}{2} (\mu_+ e^{-i\omega t} + \mu_- e^{i\omega t}) \right] \psi \quad (1)$$

μ_0 est le moment magnétique effectif de NO qui est relié au magnéton de Bohr par la relation :

$$-\mu_0 = \frac{\Omega(\Lambda + 2\Sigma)}{J(J+1)} \beta = g\beta$$

dans laquelle g est le facteur de décomposition spectrale de la molécule NO, J le moment angulaire électronique, Λ et Σ respectivement les projections du moment orbital et du spin de l'électron célibataire de NO sur l'axe de la molécule, $\Omega = \Lambda + \Sigma$. A_z est la projection

⁽¹⁾ Cet article recouvre en partie les matières contenues dans la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de Mohamed Ferhat, enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro A.O. 3055.

de l'opérateur moment angulaire total (à l'exclusion du spin nucléaire) sur le champ magnétique \mathbf{H}_0 ; μ est l'opérateur moment dipolaire électrique ou magnétique suivant que la transition induite par le champ tournant G est d'origine électrique ou magnétique.

La transformation $\psi = \exp(-i\omega A_z t) \psi_e$ appliquée à (1) conduit à l'équation de Schrödinger dans le référentiel tournant [8] à la vitesse angulaire ω :

$$i\hbar \dot{\psi}_e = -[(\mu_0 H_0 + \hbar\omega) A_z + G\mu_x] \psi_e = \mathcal{H}_e \psi_e \quad (2)$$

\mathcal{H}_e est l'hamiltonien dans le référentiel tournant, il est indépendant du temps. Des transitions de résonance rotatoire sont induites entre les niveaux d'énergie définis par \mathcal{H}_e lorsque la fréquence $\omega_m/2\pi$ du champ de résonance rotatoire (champ de modulation) est égale à la séparation de ces niveaux.

a) Lorsque les 4 niveaux Zeeman dans le référentiel fixe sont équidistants de $\hbar\omega_0 = g\beta H_0$, la matrice représentative de \mathcal{H}_e s'écrit dans la base formée par les fonctions propres φ_M de l'hamiltonien non perturbé par le champ tournant :

$$|\mathcal{H}_e| = \begin{vmatrix} 3/2 \delta & x & 0 & 0 \\ x & 1/2 \delta & y & 0 \\ 0 & y & -1/2 \delta & x \\ 0 & 0 & x & -3/2 \delta \end{vmatrix}.$$

On aurait par exemple, si les niveaux Zeeman électroniques de NO étaient équidistants :

$$3/2 \delta = -(\mu_0 H_0 + \hbar\omega) \langle \varphi_{3/2} | A_z | \varphi_{3/2} \rangle = g\beta \Delta M$$

Δ étant l'écart à la résonance classique exprimé en gauss. L'opérateur μ_x a des éléments de matrice non nuls entre des états tels que le nombre quantique magnétique M diffère de ± 1 , et on a :

$$\langle \varphi_M | \mu_x | \varphi_{M-1} \rangle = \frac{\mu_{NO}}{(J+M)(J-M+1)^{1/2}}$$

D'où, pour l'état considéré :

$$\begin{aligned} x &= -G \langle \varphi_{3/2} | \mu_x | \varphi_{1/2} \rangle \\ &= -G \langle \varphi_{-1/2} | \mu_x | \varphi_{-3/2} \rangle = -G \mu_{NO} \frac{\sqrt{3}}{5} \\ y &= -G \langle \varphi_{1/2} | \mu_x | \varphi_{-1/2} \rangle = -G \mu_{NO} \frac{2}{5} \end{aligned}$$

μ_{NO} est le moment dipolaire électrique ou magnétique de la molécule NO.

Les valeurs propres de la matrice sont :

$$\pm \frac{3}{2} \sqrt{\delta^2 + \left[\frac{\mu_{NO} \Omega}{J(J+1)} \right]^2} G^2$$

et :

$$\pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + \left[\frac{\mu_{NO} \Omega}{J(J+1)} \right]^2} G^2.$$

Les 4 niveaux sont donc équidistants dans le référentiel tournant et la condition de résonance rotatoire s'écrit :

$$\hbar^2 \omega_m^2 = \hbar^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \left[\frac{\mu_{NO} \Omega}{J(J+1)} \right]^2 G^2. \quad (3)$$

Cette relation est équivalente à la relation classique :

$$\omega_m^2 = (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 \quad (4)$$

valable dans le cas de spins quelconques subissant les transitions dipolaires magnétiques entre niveaux Zeeman équidistants [1], [4].

b) Lorsque les diverses transitions sont bien séparées (cas des niveaux Zeeman non équidistants) et que la fréquence $\omega/2\pi$ est voisine d'une fréquence de résonance, la partie dépendant du temps de (1) ne couple que les deux niveaux intéressés par la transition. C'est ce qui se produit pour l'oxyde nitrique où les niveaux Zeeman ne sont pas équidistants et les divers intervalles différents d'environ 1 % ; on peut donc raisonner sur les deux seuls niveaux intéressés. Il suffit donc de considérer le bloc diagonal de la matrice de l'hamiltonien \mathcal{H}_e dans la base formée par les deux fonctions propres relatives aux niveaux. Par exemple, pour la transition $3/2 \leftrightarrow 1/2$, on a :

$$\begin{vmatrix} 3/2 \delta & x \\ x & 1/2 \delta \end{vmatrix}.$$

Les valeurs propres sont :

$$E = \delta \pm \sqrt{1/4 \delta^2 + x^2}.$$

La différence d'énergie entre les deux niveaux considérés dans le référentiel tournant est :

$$\hbar\omega_m = \sqrt{\delta^2 + 4x^2}$$

et la condition de résonance s'écrit :

$$\hbar^2 \omega_m^2 = \hbar^2 (\omega_0 - \omega)^2 + (2\mu_x G)^2. \quad (5)$$

Dans le cas de l'oxyde nitrique pour les transitions dipolaires électriques $3/2 \leftrightarrow 1/2$ et $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, $\mu_x = \mu_{NO} \sqrt{3/5}$, pour les transitions dipolaires électriques $1/2 \leftrightarrow -1/2$, $\mu_x = \mu_{NO} 2/5$. Lorsque les expériences sont faites dans un champ magnétique directeur fort, la présence d'une structure hyperfine éventuelle ne modifie pas les résultats précédents car les transitions observées ne correspondent pas à des changements du nombre quantique Zeeman nucléaire.

3. Réalisation de l'expérience de résonance rotatoire sur les transitions dipolaires électriques en résonance électronique de l'oxyde nitrique. — La résonance électrique de NO est observée [9] à l'aide d'un spectromètre R.P.E. à réflexion et coupleur directif. Le champ directeur est d'environ 8 500 gauss. Dans un tel champ, le spectre de résonance électronique de NO dans l'état ${}^2\pi_{3/2} J = 3/2$ (transitions dipolaires électriques [5]) se compose de 9 doublets dont on ne peut guère réduire la demi-largeur $1/\gamma T$ des composantes

à moins de 0,40 gauss. Comme on devra moduler de telle façon que $\omega_m T > 1$ en observant le premier harmonique de l'absorption en phase avec le champ de modulation, cela fixe une fréquence de modulation supérieure à 0,5 MHz. Nous avons pris :

$$\omega_m/2\pi = 0,945 \text{ MHz} \quad \text{et} \quad 2H_m = 0,15 \text{ gauss.}$$

On ne cherchera pas par ailleurs à augmenter cette fréquence par suite de la décroissance des signaux lorsque ω_m croît [2]. Les résonances rotatoires se produisent à des distances $\pm \omega_m$ de la résonance classique ou, puisqu'on maintient la fréquence $\omega/2\pi$ du champ G fixe et qu'on fait varier le champ directeur pour enregistrer les signaux, à des champs de résonance différents du champ de résonance classique, tels que :

$$\Delta = \pm \frac{1}{g\beta} \sqrt{\hbar^2 \omega_m^2 - (2\mu_x G)^2}$$

C'est dire que le signal fourni par chaque raie s'étendra sur au moins 2 MHz ou, puisqu'on fait varier le champ magnétique, sur environ 2 gauss compte tenu du facteur g de NO dans l'état ${}^2\pi_{3/2} J = 3/2$; l'intervalle séparant deux composantes d'un doublet de résonance de NO étant de 1,3 à 2 gauss, il faudra l'augmenter pour avoir une résolution suffisante des signaux fournis par les composantes d'un doublet. On peut y arriver en utilisant l'effet Stark mis en évidence dans une publication récente [9] et qui consiste en l'augmentation de l'intervalle de chaque doublet lorsqu'on applique un champ électrique continu parallèle au champ H_0 servant à observer la résonance.

Le dispositif expérimental est le suivant : l'oxyde nitrique NO est enfermé sous une pression de 65μ de mercure dans une cavité cylindrique TM_{010} . Dans cette cavité, le champ électrique hyperfréquence est parallèle à l'axe. Il suffit donc de disposer la cavité de façon que son axe soit perpendiculaire au champ H_0 produit par un aimant pour observer les transitions dipolaires électriques entre niveaux Zeeman. La cavité est formée d'un cylindre de quartz (épaisseur 1 mm, diamètre 24,2 mm, longueur 100 mm) dont les parois sont recouvertes de deux feuilles de papier métallisé. Ces feuilles forment d'une part les parois métalliques de la cavité, fendue suivant deux génératrices opposées, d'autre part les armatures du condensateur formé de deux demi-cylindres servant à appliquer un champ électrique continu. On pourra produire sur l'axe de la cavité un champ électrique E parallèle à H_0 . La faible épaisseur de métal déposé sur le papier permet de moduler le champ magnétique dans la cavité à l'aide de bobines extérieures à celles-ci. On utilise un système de détection synchrone accordé à la fréquence de modulation. La cavité est excitée par un klystron V 58 asservi en fréquence sur celle-ci.

La figure 1 montre le signal $V_{1,1}$ obtenu avec l'oxyde nitrique pour le doublet H_5 ($E^2 = 2 \times 10^{-4}$ u.e.s.). Une tension continue de 75 V a permis d'améliorer la résolution des deux signaux, chacun des deux signaux

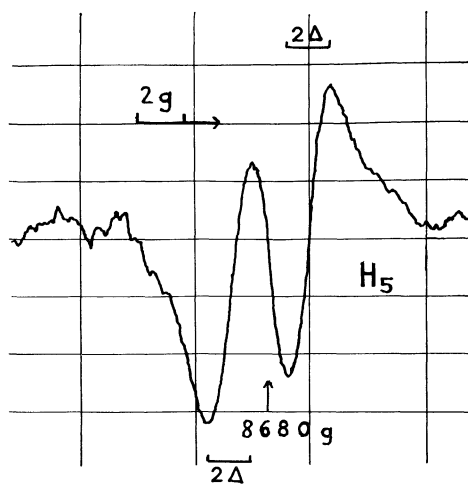


FIG. 1.

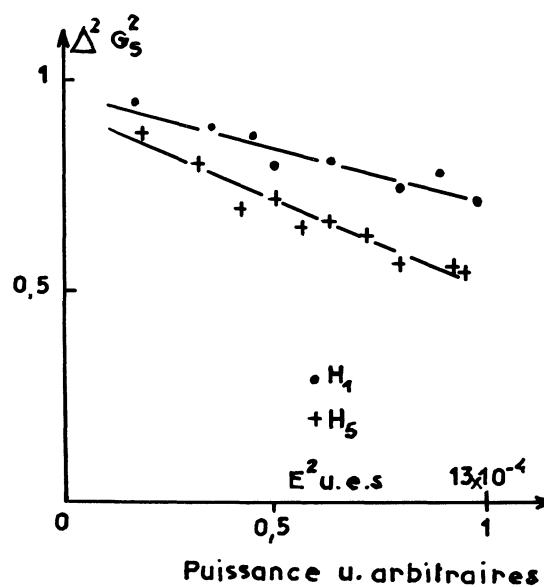


FIG. 2.

étant dû à une composante du doublet de résonance électronique de NO.

La figure 2 donne le carré Δ^2 de la position (en gauss) des maximums de la composante supérieure (en champ) des doublets H_1 et H_5 en fonction de la puissance incidente sur la cavité. On voit en particulier que la pente de la courbe relative à H_5 est plus grande que celle de la courbe relative à H_1 , ce que prévoit la condition de résonance rotatoire. La pente de ces courbes permet de mesurer de façon absolue le champ électrique hyperfréquence et donc de calibrer l'atténuateur du spectromètre en champ électrique hyperfréquence. La précision obtenue est de l'ordre de 5 %.

Remarque 1. — Nous avons supposé que le champ électrique hyperfréquence mesuré est celui qui régné

sur l'axe de la cavité, puisque le signal provient en majorité de molécules situées sur celui-ci du fait de la valeur très grande du champ hyperfréquence à cet endroit. Pour estimer l'erreur faite à la suite de cette hypothèse, nous avons étudié le signal fourni par l'ensemble de la cavité. Pour cela, nous avons découpé la cavité en volumes élémentaires et porté sur un diagramme le signal donné par chacun de ces volumes en tenant compte :

- a) De son amplitude (elle est proportionnelle au carré du champ hyperfréquence);
- b) De sa position, puisque nous avons utilisé l'effet Stark pour agir sur la position du centre des signaux de

résonance et que le champ électrique continu est aussi inhomogène. On détermine alors la position des extréma du signal donné par l'ensemble de la cavité. L'erreur systématique est d'environ + 1 %.

Remarque 2. — Les transitions de résonance rotatoire sont induites par un champ de modulation parallèle à l'axe Oz. Ces transitions sont rendues permises par le mélange des états $|M\rangle$ différents sous l'effet du champ G . Ces transitions peuvent théoriquement être induites par n photons (sauf dans le cas de spins 1/2 et lorsque $\Delta = 0$); elles correspondent alors aux harmoniques d'ordre n observés par certains auteurs [10], [3] en résonance paramagnétique classique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JUNG (P.), VAN CAKENBERGUE (J.) et UEBERSFELD (J.), Colloque Ampère, Pise, 1960, 355.
- [2] MULLER (J. M.), *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 1964, 3^e série, fasc. 2.
- [3] THÉOBALD (G.), Thèse, Besançon, 1967.
- [4] REDFIELD (A. G.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1787.
- [5] BERINGER (R.), RAWSON (F. B.) et HENRY (A. F.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 343.
- LIN (C. C.) et MIZUSHIMA (M.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1726.
- [6] CHARDON (J. C.), FERHAT (M.), THÉOBALD (G.) et THÉOBALD (J. G.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, **266** B, 1604.
- [7] CHARDON (J. C.), FERHAT (M.) et THÉOBALD (G.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, **267** B, 51.
- [8] ABRAGAM (A.), *Les principes du magnétisme nucléaire*, Dunod, Paris, 1961.
- [9] CHARDON (J. C.), FERHAT (M.) et THÉOBALD (J. G.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1967, **265**, 730 et **266**, 1968, 84.
- [10] CHARDON (J. C.) et THÉOBALD (J. G.), *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 1966, 5, 3.