Recherches sur la résonance quadripolaire de l'azote

Autor(en): **Guibé, Lucien**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **13 (1960)**

Heft 9: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738643

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Recherches sur la résonance quadripolaire de l'azote

par Lucien Guibé

Laboratoire d'Electronique et Radioélectricité de la Sorbonne
Fontenay-aux-Roses (Seine)

Nous présentons les résultats de quelques essais effectués récemment sur les résonances quadripolaires pures de l'azote.

Remarques sur l'appareillage.

Le spectrographe est du type Pound et Watkins [1]. Nous le modulons en fréquence à la cadence de 80 Hz. On sait les difficultés soulevées par la modulation Zeeman pour l'étude des gradients de champ fortement asymétriques [2]. La modulation de fréquence échappe à cet inconvénient mais elle est sensible à d'autres phénomènes: variation de l'impédance du circuit résonant avec la fréquence, piézoélectricité de l'échantillon, entre autres. Ce dernier point intervient dans l'étude de l'urée, de la thiourée et de la 3-picoline.

Les échantillons que nous utilisons ont un volume de 30 cm^3; ils sont placés en tube scellé et plongés soit dans l'azote liquide, soit dans de l'éther de pétrole réfrigéré par de la carboglace.

L'urée.

Pour éliminer les résonances piézoélectriques nous avons réduit un échantillon à l'état pulvérulent dans lequel la dimension des grains était suffisamment petite pour que les résonances parasites ne puissent avoir lieu qu'à des fréquences plus élevées que celles de la bande utile des résonances quadripolaires. Dans ces conditions et dans l'azote liquide nous avons retrouvé les fréquences indiquées par Minematsu [3]; nos mesures ont permis de donner les coefficients de température moyens entre 77 et 199° K [4]: 0,325 et 0,174 kHz par degré.

Nous avons aussi amorti les résonances piézoélectriques en enrobant les grains d'urée dans un matériau non résonant: l'huile de paraffine, la paraffine, la naphtaline. Les raies sont, là aussi, observées normalement.

Au contraire, si l'on emploie l'heptane comme corps amortisseur, on n'observe plus aucune raie. Cela s'interprète en tenant compte de l'existence d'un composé d'insertion urée-heptane [5] dans lequel les molécules d'urée sont disposées suivant un réseau hexagonal (alors que l'urée cristallise dans le système quadratique) et les molécules d'heptane (il en irait de même pour un autre carbure ou un dérivé alcool, aldéhyde, non ramifié) sont insérées dans les canaux laissés par l'empilement des hexagones. On devrait s'attendre à trouver des raies différentes correspondant à cette nouvelle structure cristalline de l'urée. Nous n'y sommes pas parvenus. Il est probable que la disposition non régulière dans le réseau des molécules d'heptane entraîne des variations d'action intermoléculaire heptane urée d'une molécule à l'autre. La dispersion des fréquences de résonance résultante élargit les raies pour les rendre inobservables dans les conditions présentes.

	$\Theta = -196°$ C						$\Theta = -74°$ C			
	ν_1	ν_2	$\nu_1-\nu_2$	ν_3^{mes}	eQq	η	ν_1	ν_2	eQq	η
Pyridine	3856 3893,7 3904,7 3914,3	3001,3 2992,1 2956,0 2987,2	854,6 901,7 948,8 927,1	855 902 950 927,5	4572 4591 4574 4.601	0,374 0,393 0,415 0,403				
4 Picoline	3688,3	2932,5	755,7	756	4414	0,342	3648,4	2912,0	4473,6	0,337
Urée	2913,7 (3)	2347 (3)	567		3507, (3)	0,323 (3)	2874,1	2326,0	3466,7	0,316
Thiourée	2649									
Pipéridine	3666,5									

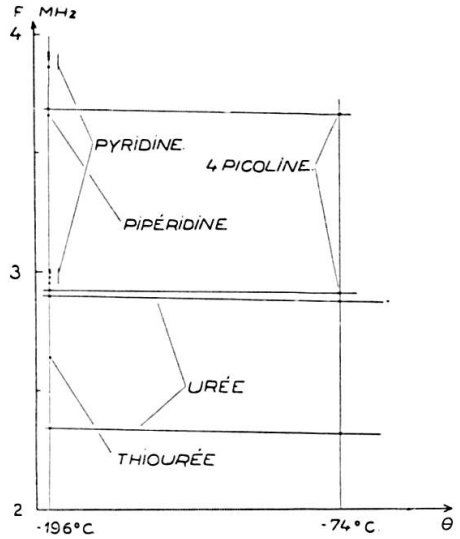
Thiourée.

Une raie a pu être observée à 2,649 MHz. La modification (élargissement et déplacement) de la raie en présence d'un champ magnétique statique de 120 gauss permet de penser [6] que nous sommes en présence d'un facteur η élevé et que la seconde raie est à fréquence inférieure. Nous n'avons pas pu caractériser certainement cette seconde raie.

Pyridine et 4-picoline.

Dans ces corps, le noyau d'azote est fixé dans un cycle hexagonal où la distribution des champs électriques au voisinage des sommets est loin d'avoir une symétrie de révolution: on peut observer dans ces corps un facteur de dissymétrie élevé [7]. Les résultats sont réunis dans le tableau.

On remarque la présence de 4 composantes dans les raies de la pyridine; cette particularité est analogue à celle observée par Minematsu [3] (3 raies dans la paraphénylènediamine), mais ici les 4 raies ont même intensité (à 10% près). Nous avons été amenés à admettre que les raies sont liées à l'existence de 4 sites différents dans la maille cristalline, des variations d'interaction intermoléculaire entraînant des changements des coefficients eqQ et η, du gradient de champ.



Fréquences des résonances quadripolaires observées et coefficients de couplage et d'asymétrie
Disposition des raies de résonance quadripolaire observées

L'observation des raies à basse fréquence $\nu_3 = \nu_1 - \nu_2$ nous a permis d'associer les raies par paires d'un groupe à l'autre. L'étude d'un monocristal permettrait de déterminer avec précision l'orientation des divers gradients. Nous avons fait quelques tentatives dans ce sens mais n'avons encore pu obtenir, jusqu'à présent, que deux monocristaux juxtaposés de pyridine. Les essais faits sur cet échantillon ont montré que l'intensité des 4 raies dépendait de l'orientation et ceci de manière différente pour chacune

d'elles. Cet essai reste sommaire car il n'a porté que sur les raies ν_1 et que sur une direction de l'axe de rotation, mais son résultat corrobore cependant l'hypothèse des 4 sites.

Notons que pour la picoline nous avons aussi observé la raie ν_3 à la fréquence attendue $\nu_1 - \nu_2$.

Enfin, une recherche sur la pipéridine a montré une raie à 3,667 MHz

RÉFÉRENCES

1. Watkins, Thèse, Harvard (1952).
2. Casabella et Bray, *J. Chem. Phys.*, *29*, 1105 (1958).
3. Minematsu, *J*, *Phys. Soc.*, Japon, vol. 14, n° 8, 1030/1038 (1959).
4. Guibe, *C. R.*, *Acad. Sci*, *250*, 1635 (1960).
5. Friedrich Cramer, *Einschluss Verbinglungen*, Springer Verlag Berlin (1954).
6. Casabella et Bray, *J. Chem. Phys. 28*, 1182 (1958).
7. Guibe, *C. R. Acad. Sci*, *250*, 3014 (1960).

DISCUSSION

M. J. Duchesne. — A propos des raies « parasites » de nature piézoélectrique signalées par M. Guibe, je voudrais signaler que des travaux, poursuivis dans mon laboratoire dès 1955, en ont révélé le grand intérêt. Nous avons montré, en localisant les échantillons non pas dans la self, mais dans un condensateur placé en parallèle sur le condensateur vibrant du circuit L C que les raies en cause correspondent à ces vibrations de réseau de la matière et que leur apparition est conditionnée par la piézoélectricité. Leur déplacement en fonction de la température a pu être rattaché au produit du coefficient de Gorineisen (α, γ). La méthode en cause peut non seulement être appliquée avec grand profit à l'étude de la piézoélectricité faible, mais aussi à des recherches sur les défauts de réseau Son application aux acides nucléiques s'est révélée très fructueuse.

(J. Duchesne et A. Monfils, *Bull. Acad. Royale des Sciences de Belgique*, 1955.