Effets de la pression sur la résonance quadrupolaire nucléaire

Autor(en): **Dautreppe, Daniel / Dreyfus, Bernard**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 5: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739028

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

Effets de la pression sur la résonance quadrupolaire nucléaire

par Daniel DAUTREPPE et Bernard DREYFUS
Laboratoire d'électrostatique et de physique du métal, Grenoble.

Lors du dernier Colloque Ampère, nous avions prévu une augmentation de la fréquence de résonance de ^{35} Cl dans p — Cl_2 — φ, avec la pression [1]. Nous avons effectué les expériences sur ce corps et également sur Hg Cl_2 dont le cas diffère nettement de celui de p — Cl_2 — φ.

APPAREILLAGE EXPÉRIMENTAL.

Il est schématiquement représenté sur la figure 1. L'oscillateur est du type autodyne. Son circuit oscillant est constitué par deux selfs en parallèle, une située dans la chambre haute pression, l'autre à l'extérieur. Chacune contient un échantillon. Dans le cas de p — Cl_2 — φ, utilisé sous forme

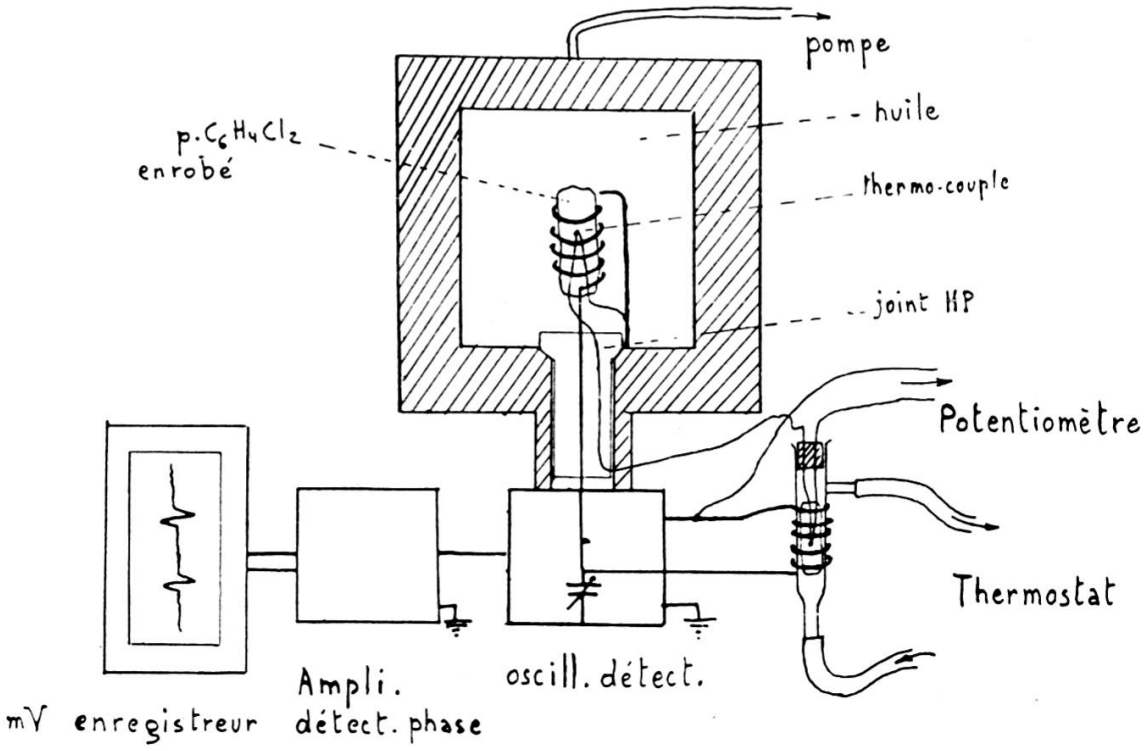

Fig. 1

d'une masse polycristalline, l'échantillon intérieur était enrobé de matière plastique pour éviter sa dissolution dans le fluide transmetteur (huile). Dans le cas de $HgCl_2$, l'échantillon sous pression était utilisé sous forme de poudre en suspension dans l'huile. La température de l'échantillon extérieur était stabilisée grâce à la circulation d'eau provenant d'un thermostat (cf. fig. 1). La différence de température entre les deux échantillons était détectée par deux thermo-couples cuivre-Constantan montés en opposition, et mesurée au potentiomètre (sensibilité 0,03° C). L'oscillateur-détecteur était suivi d'un amplificateur sélectif, puis d'un détecteur de phase alimentant un milliampèremètre enregistreur. Nous enregistrons ainsi les raies d'absorption des échantillons intérieur et extérieur. L'écartement de ces raies provient d'une part de la différence de température et, d'autre part, de la différence de pression (fig. 2). La correction du premier effet se fait à partir des coefficients connus $\left(\frac{d\nu_Q}{dT}\right)_P$ de variation thermique (ν_Q = fréquence de résonance).

Cas de $p - Cl_2 - \varphi$ (^{35}Cl).

La pente de la courbe ν_Q (T) s'explique très bien en introduisant dans la théorie de H. Bayer [2] la variation des fréquences de pivotement ($\sim 10^{12}$ Hz) avec la température [3, 4]. On doit donc s'attendre à un effet de pression dû principalement à la croissance de ces fréquences, et par conséquent à une augmentation de la fréquence de résonance quadrupolaire ν_Q ($\sim 35.10^5$ Hz). Nous avons effectivement trouvé une *croissance* linéaire de ν_Q jusqu'à 900 kg/cm², avec la pente $\left(\frac{d\nu_Q}{dP}\right)_T = +3{,}3$ KHz par 100 kg/cm².

Cas de $HgCl_2$ (^{35}Cl).

Bien que $HgCl_2$ s'apparente aux corps à structure typiquement moléculaire [molécules bien différenciées [5], faible valeur de la chaleur de sublimation (10 Kcal/mole) devant la chaleur de formation de la molécule (110 Kcal/mole)], les interactions intermoléculaires sont assez fortes pour provoquer l'apparition de deux sites pour lesquels les longueurs des liaisons Hg-Cl diffèrent de 1,7%. Ces effets cristallins peuvent s'interpréter par une faible hybridation de la liaison Hg-Cl d'un chlore au profit d'atomes proches voisins. La pression modifiant les distances des atomes agira sur cette hybridation. Il en résultera une cause supplémentaire de variation du couplage quadrupolaire.

MM. Buyle-Bodin et A. Monfils [6] ont observé les deux raies de résonance correspondant aux deux sites, en fonction de la température.

Nos expériences en fonction de la pression ont donné une *décroissance* linéaire des deux fréquences de résonance jusqu'à la pression maximum utilisée (800 kg/cm²) avec les pentes suivantes:

Raie ν_{Q_1} (22,07 MHz) $\left(\frac{d\nu_{Q_1}}{dP}\right)_T = -7{,}2$ KHz/100Kgcm^{-2},

Raie ν_{Q_2} (22, 26 MHz) $\left(\frac{d\nu_{Q_2}}{dP}\right)_T = -5{,}1$ KHz/100Kgcm^{-2}.

Discussion.

Si l'on suppose, pour simplifier, que l'état du cristal est suffisamment bien décrit par deux paramètres seulement: la température T et le volume spécifique V; on peut poser: $\nu_Q = f\ (T,V)$

Par dérivation, on obtient:

$$\left(\frac{d\nu_Q}{dT}\right)_P = \frac{\partial f}{\partial V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P + \frac{\partial f}{\partial T} = A + B \qquad \left(\frac{d\nu_Q}{dP}\right)_T = \frac{\partial f}{\partial V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T = C$$

(Dans le cas de $HgCl_2$ nous aurons deux séries de relations avec les indices 1 et 2). Les termes B correspondent à l'effet thermique à volume constant: c'est un effet purement *dynamique*. Les termes A contiennent deux effets physiques différents: un effet *dynamique* (variation des fréquences de pivotements) et un effet *statique* (effet d'hybridation).

Des relations précédentes, on tire:

$$\frac{A}{C} = \frac{\alpha}{\chi}$$

α: coefficient de dilatation
χ: coefficient de compressibilité.

Dans le cas de p–Cl_2–φ, nous avons calculé B (effet Bayer) et déduit $\alpha/\chi = 1{,}6\ 10^7$ cgs. Malheureusement α et χ sont introuvables dans la littérature.

Dans le cas de $HgCl_2$, pour séparer les termes A et B, nous avons fait l'hypothèse $B_1 = B_2$. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les liaisons sont les mêmes à 1,7% près et qu'aux températures considérées la molécule pivote pratiquement d'une manière rigide.

On trouve ainsi B = — 4.97 KHz/° C et $\alpha/\chi = 3{,}6.10^7$ cgs. En prenant la plus basse des fréquences (73 cm^{-1}) on trouve avec la théorie de Bayer: — 4 KHz/° C.

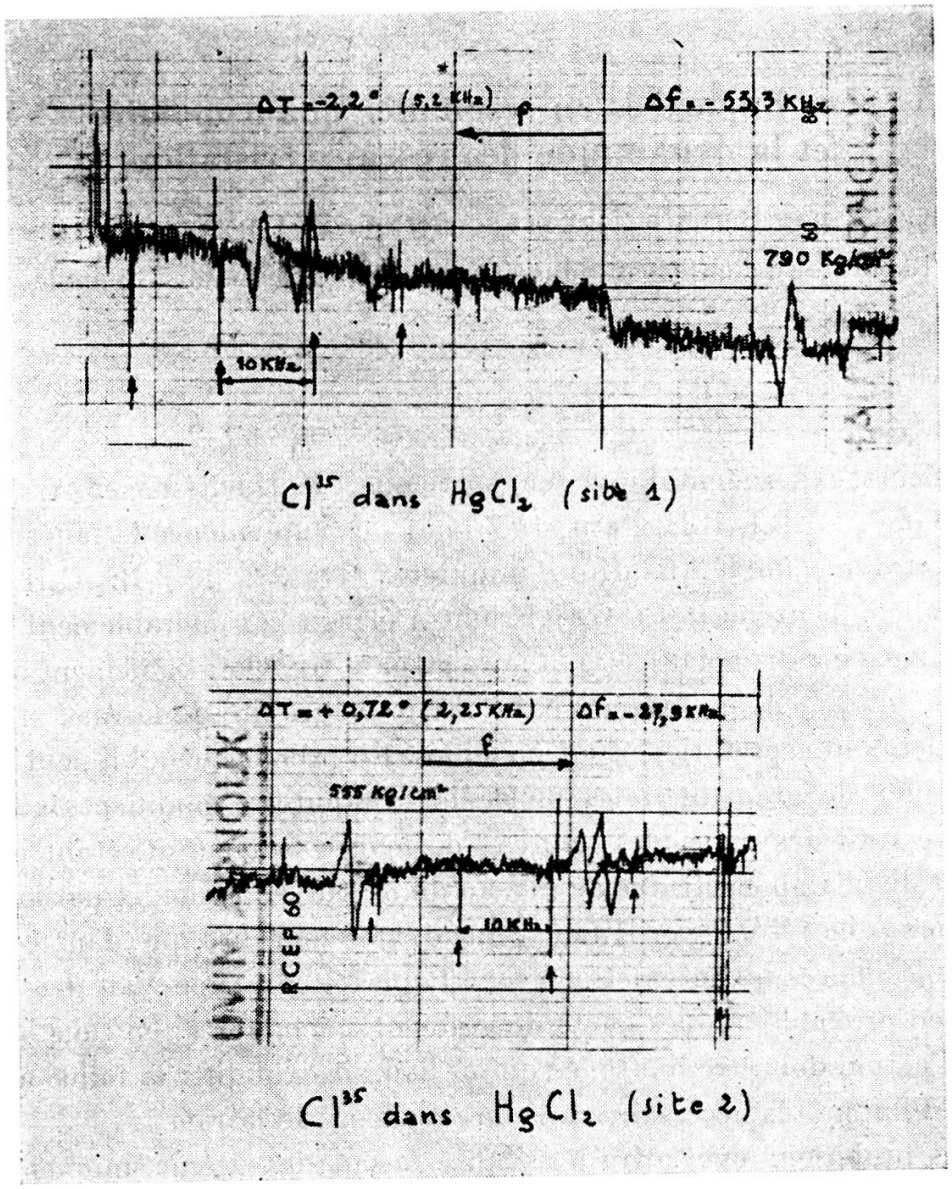

Fig. 2

En conclusion, nous avons mis en évidence par les effets de pression, les différentes causes de variation de la fréquence de résonance quadrupolaire avec la température. En particulier dans $HgCl_2$, on constate que les effets de gradient (variation de l'hybridation) sont d'un ordre de grandeur comparable à l'effet dynamique proposé par Bayer.

1. D. Dautreppe et B. Dreyfus, Colloque Ampère (1955), Paris.
2. *Zeit. f. Phys.*, *130*, 227 (1951).
3. B. Dreyfus et D. Dautreppe, *C. R.*, *239*, 1618 (1954).
4. Vuks, *Acta Physicochimica, U.R.S.S.*, *6*, 11 (1937).
5. *Strukturbericht*, vol. III, p. 23.
6. *C. R.*, *236*, p. 1157 (1953).