

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Recherches sur la résonance quadripolaire de l'azote
Autor: Guibé, Lucien
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738643>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 30.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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 cm³; 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 enveloppant 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.

	$\Theta = -196^\circ \text{C}$						$\Theta = -74^\circ \text{C}$			
	ν_1	ν_2	$\nu_1 - \nu_2$	ν_3^{mes}	eQq	η	ν_1	ν_2	eQq	η
Pyridine	3856	3001, ₃	854, ₆	855	4572	0,374				
	3893, ₇	2992, ₁	901, ₇	902	4591	0,393				
	3904, ₇	2956, ₀	948, ₈	950	4574	0,415				
	3914, ₃	2987, ₂	927, ₁	927, ₅	4.601	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									

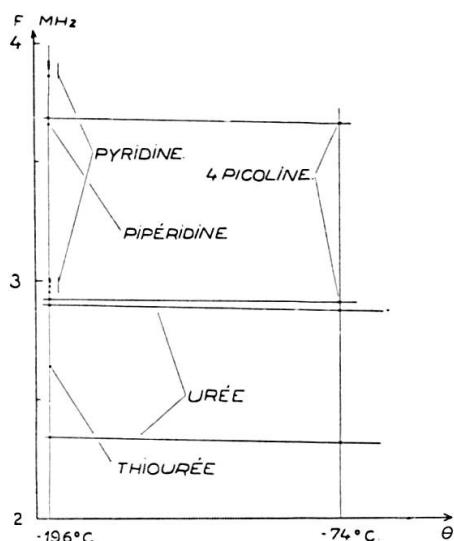
THIOURÉE.

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 $v_3 = v_1 - v_2$ 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 Verbindungen*, 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.)
