Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Résonance magnétique nucléaire à double quanta dans les zéolites
Autor: Ayant, Yves / Ducros, Pierre / Pare, Xavier
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739664

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: 10.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Résonance magnétique nucléaire à double quanta dans les zéolites

Yves Ayant, Pierre Ducros, Xavier Pare et Michel Soutif

Grenoble

Résumé.

La résonance magnétique nucléaire des deutons de l'eau zéolitique enrichie correspond à des transitions à double quanta, les transitions normales à un seul quanta n'apparaissant pas, leur observation étant rendue impossible par le couplage quadrupolaire du deutérium.

L'eau des cristaux appartenant à la famille des zéolites, aluminosilicates alcalins et alcalino-terreux, est très mobile. Le profil de la résonance magnétique nucléaire des protons présente deux raies fines identiques. Cette structure a pu être interprêtée par le caractère anisotrope du mouvement moléculaire [1, 2, 3].

Il est facile de substituer à l'eau zéolitique un mélange d'eau légère et d'eau lourde. Nous avons pu, à partir d'un monocristal d'édingtonite ($Ba\ Al_2\ Si_3\ O_{10}$, $4\ H_2O$) substituer environ 80% des molécules d'eau par D_2O. L'eau zéolitique est alors constituée d'un mélange H_2O, D_2O et HDO. Le profil de résonance dans un tel mélange a pu être facilement interprété. On distingue un doublet attribué aux molécules H_2O et un triplet correspondant aux molécules HDO [2, 3].

Le spectre correspondant à la résonance nucléaire du deutérium ne peut s'interpréter qu'en admettant qu'il corresponde à des transitions à double quanta [4]. Il comprend un triplet de raies d'égale intensité et un doublet de deux raies identiques symétriques par rapport à la raie centrale du triplet (qui correspond à la fréquence de résonance du deuton libre). L'étude des mélanges en proportion variable $H_2O + D_2O$ permet d'attribuer le triplet aux molécules D_2O et le doublet aux molécules DHO.

Dans l'hamiltonien correspondant à une molécule D_2O, le terme Zeeman est grand par rapport aux termes de couplage quadrupolaire des deux

deutons, eux-mêmes grands par rapport à l'interaction dipôle-dipôle. Nous pouvons donc écrire l'hamiltonien deux fois sécularisé en cascade:

$$H = \hbar\,\omega_0\,(I_z^a + I_z^b) + \bar{\alpha}\,(3I_z^a - 2) + \bar{\beta}\,(3I_z^b - 2) + \gamma^2\,\hbar^2\,r^{-3}\,\overline{(1 - 3\,\cos^2\theta)}\,I_z^a\,I_z^b$$

$\vec{I}^a$ et $\vec{I}^b$ sont les spins des deutons,
I_z leur composante le long de H_o,
γ le rapport gyromagnétique du deuton,
r la distance D—D dans D_2O,
θ l'angle de la direction D—D avec H_0,
$\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$, $\overline{1 - 3\cos^2\theta}$ sont des moyennes dans le temps pour une molécule. La rapidité du mouvement moléculaire (temps de corrélation voisin de 10^{-7} sec. [2]) permet de remplacer les différents termes de l'hamiltonien par leur moyenne.

Les termes en α et β sont les couplages quadrupolaires des deux deutons à un instant donné. Ils sont différents car à l'endroit de chaque deuton le gradient de champ électrique a la direction de la liaison chimique O—D et ces deux directions ne font pas le même angle avec H_0. Mais les moyennes dans le temps, $\bar{\alpha}$ et $\bar{\beta}$ sont égales. Les niveaux d'énergie correspondant à cet hamiltonien seront décrits par les nombres quantiques magnétiques m_a et m_b:

$$E = \hbar\,\omega_0\,(m_a + m_b) + \bar{\alpha}\,(3m_a^2 - 2) + \bar{\beta}\,(3m_b^2 - 2) + A m_a\,m_b$$

ω_0 est la pulsation de résonance du deuton libre et

$$A = \gamma^2\,\hbar^2\,r^{-3}\,\overline{(1 - 3\,\cos^2\theta)}\,.$$

Considérons alors les fluctuations des molécules D_2O. Toute transition simple à un quanta, par exemple $\Delta m_a = \pm 1$, fait intervenir un terme en $3\bar{\alpha}$ ou $3\bar{\beta}$ qui, compte tenu de l'importance du couplage quadrupolaire, fait fluctuer énormément la raie et la rend invisible. Par contre les transitions à double quanta, par exemple $\Delta m_a = \pm 2$, conduiront à des raies:

$$2\,\hbar\,\omega = 2\,\hbar\,\omega_0 + 2\,A\,m_b$$

Ces raies sont observées car la fluctuation dipolaire, celle de A, est beaucoup plus faible, les raies n'étant pas alors écrasées par élargissement.

Cette hypothèse interprète parfaitement la présence du triplet (les raies correspondant aux valeurs de m_b: 0, +1, —1), les intensités devant

bien être identiques. Un calcul analogue ne faisant intervenir que les résonances à double quanta, peut être fait pour les molécules DHO. Le résultat correspond au doublet expérimental.

Le rapport de l'écartement des raies extrêmes du triplet et de celui du doublet doit valoir, d'après le calcul $\frac{2\gamma_D}{\gamma_H} = 0{,}306$, en admettant que $\overline{1-3\cos^2\theta}$ prend la même valeur pour les molécules D_2O et HDO, γ_D et γ_H étant les rapports gyromagnétiques du deuton et du proton. Le rapport expérimental est de 0,31. L'accord est donc excellent. Une autre vérification provient de la constatation expérimentale de la nécessité d'utiliser une puissance haute fréquence élevée. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'une résonance à double quanta.

La résonance nucléaire du deutérium de l'eau zéolitique enrichie correspond donc à une résonance à double quanta, sans que les résonances à un seul quanta n'apparaissent.

BIBLIOGRAPHIE

1. Averbuch, P., P. Ducros et X. Pare, *C. R. Acad. Sc.*, *250*, 322 (1960).
2. Ducros, P., Thèse, *Bull. Soc. Francaise Miner. Crist.*, *83*, 85-112 (1960).
3. Ducros, P., X. Pare, *Bull. Ampère 9e an.*, 383-386 (1960), fasc. spéc.
4. Ayant, Y., P. Ducros, X. Pare, M. Soutif, *C. R. Acad.* Sc., *252*, 550 (1961).