

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 9 (1956)
Heft: 5: Colloque Ampère

Artikel: Effets de la pression sur la résonance quadrupolaire nucléaire
Autor: Dautreppe, Daniel / Dreyfus, Bernard
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739028>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 22.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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 avons prévu une augmentation de la fréquence de résonance de ^{35}Cl dans $p - \text{Cl}_2 - \varphi$, 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 $p - \text{Cl}_2 - \varphi$.

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 $p - \text{Cl}_2 - \varphi$, utilisé sous forme

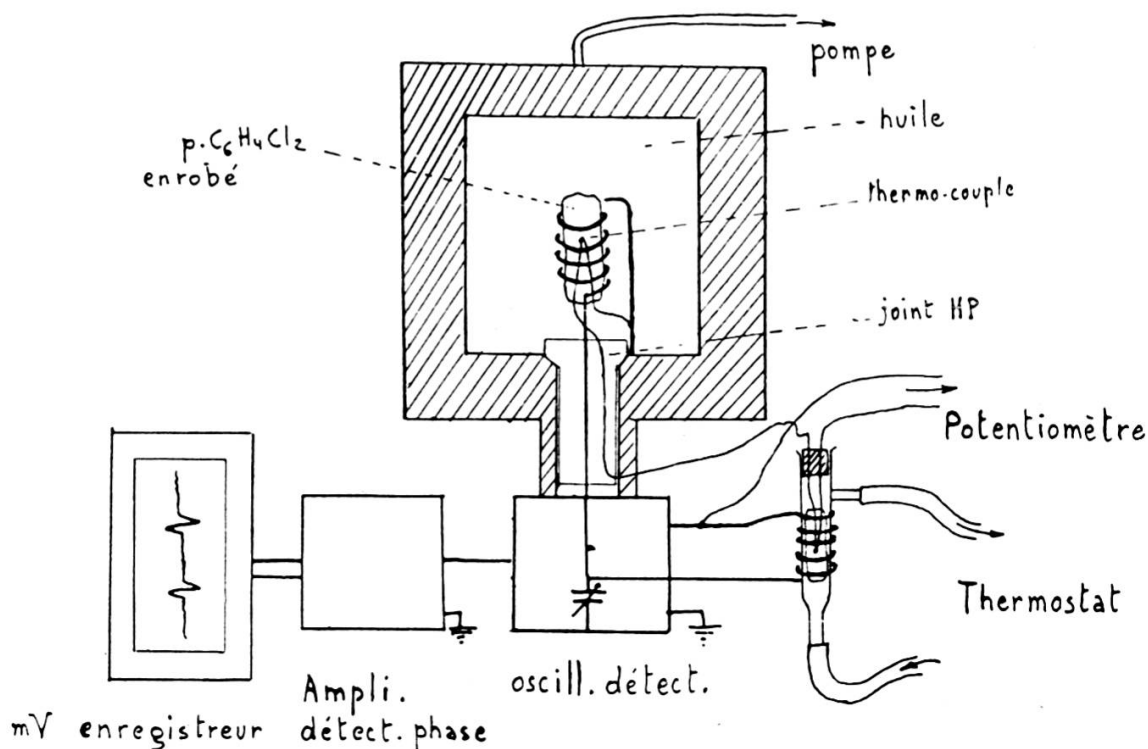


Fig. 1

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 $0,03^\circ \text{C}$). 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 $\left(\frac{d\nu_0}{dT}\right)_P$ de variation thermique ($\nu_0 =$ fréquence de résonance).

CAS DE $p - \text{Cl}_2 - \varphi$ (^{35}Cl).

La pente de la courbe $\nu_0(T)$ 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_0 ($\sim 35 \cdot 10^5$ Hz). Nous avons effectivement trouvé une *croissance* linéaire de ν_0 jusqu'à 900 kg/cm^2 , avec la pente $\left(\frac{d\nu_0}{dP}\right)_T = + 3,3 \text{ KHz par } 100 \text{ kg/cm}^2$.

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:

$$\text{Raie } \nu_{01} \text{ (22,07 MHz)} \left(\frac{d\nu_{01}}{dP} \right)_T = - 7,2 \text{ KHz/100Kgcm}^{-2},$$

$$\text{Raie } \nu_{02} \text{ (22, 26 MHz)} \left(\frac{d\nu_{02}}{dP} \right)_T = - 5,1 \text{ KHz/100Kgcm}^{-2}.$$

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: $\nu_0 = f(T, V)$

Par dérivation, on obtient:

$$\left(\frac{d\nu_0}{dT} \right)_P = \frac{\partial f}{\partial V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P + \frac{\partial f}{\partial T} = A + B \quad \left(\frac{d\nu_0}{dP} \right)_T = \frac{\partial f}{\partial V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T = C$$

(Dans le cas de HgCl₂ 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:

$$\frac{A}{C} = \frac{\alpha}{\chi} \quad \alpha: \text{coefficient de dilatation} \\ \chi: \text{coefficient de compressibilité.}$$

Dans le cas de *p*-Cl₂-φ, nous avons calculé B (effet Bayer) et déduit $\alpha/\chi = 1,6 \cdot 10^7$ cgs. Malheureusement α et χ sont introuvables dans la littérature.

Dans le cas de HgCl₂, pour séparer les termes A et B, nous avons fait l'hypothèse B₁ = B₂. 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 $\alpha/\chi = 3,6 \cdot 10^7$ cgs. En prenant la plus basse des fréquences (73 cm⁻¹) on trouve avec la théorie de Bayer: - 4 KHz/° C.

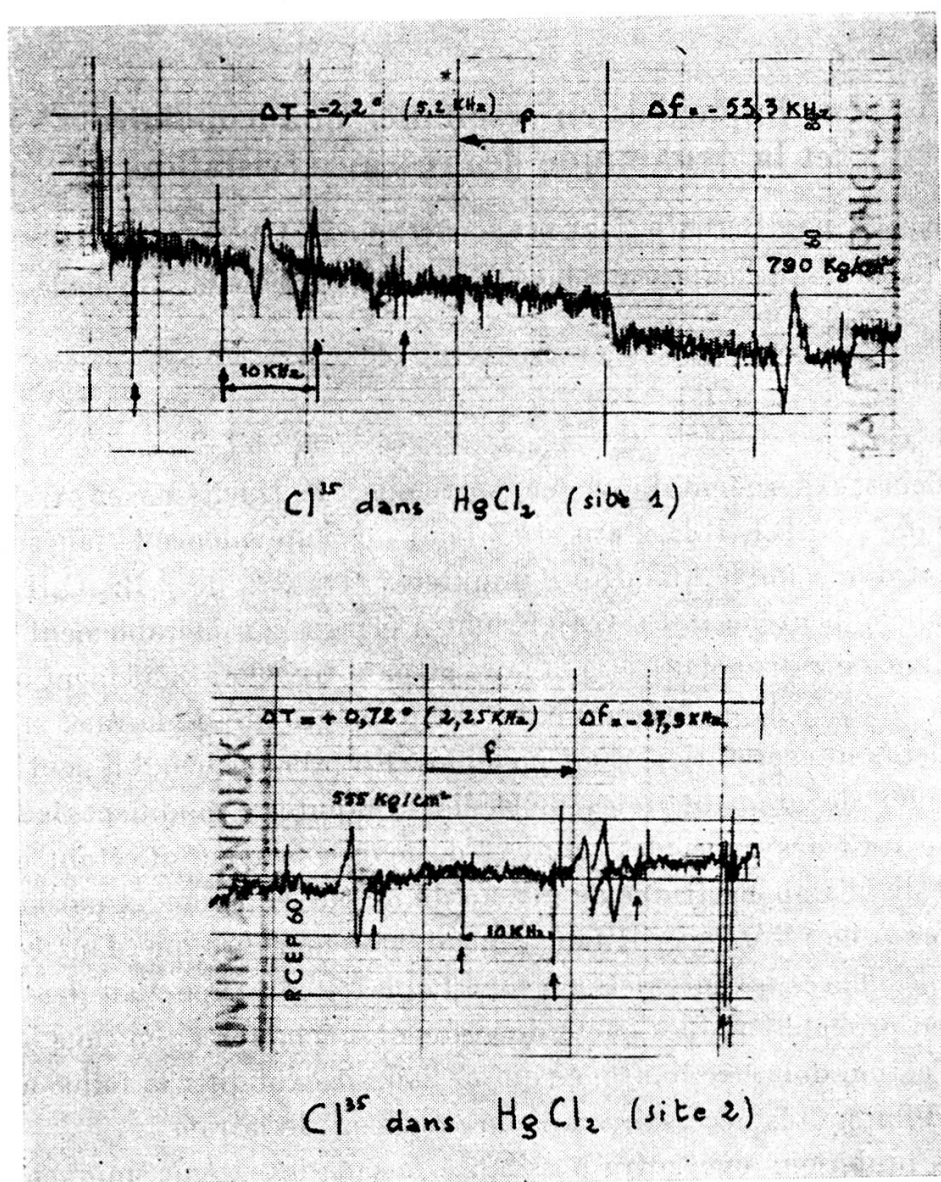


Fig. 2

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).