

Méthodes et techniques

La spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire Principe et applications en chimie organique (1^{re} partie)

par Jack Cousseau

(Laboratoire de chimie organique,
Institut de Recherches Scientifiques et Techniques,
Université d'Angers, Boulevard Lavoisier, 49045 Angers
Cedex)



Introduction

Depuis que, en 1945, F. Bloch (1) et E. M. Purcell (2) réalisèrent les premières expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN), cette branche de la spectroscopie, grâce à la richesse et à la finesse d'information qu'elle permet d'acquérir sur la structure de la matière, a connu un développement prodigieux, notamment en raison de ses applications en chimie organique. Il est ainsi devenu banal de considérer cette technique comme un instrument de travail à la fois fonda-

mental et routinier dont aucun chimiste organicien ne peut désormais se passer dans ses recherches.

En fait, dans le cadre de la spectroscopie hertzienne, dans lequel se situe la R.M.N. et que l'on peut caractériser de façon très générale comme l'étude des niveaux d'énergie d'un système matériel et des transitions induites entre ces niveaux par absorption ou émission d'un rayonnement électromagnétique dans la gamme des radiofréquences (soit environ de quelques kHz à 1 000 MHz), on peut définir selon la nature des niveaux d'énergie deux types de phénomènes, conservant en commun à la fois le domaine des fréquences étudiées ainsi que, grossièrement, le processus de détection (méthode « résonnante ») :

- ou bien les niveaux d'énergie sont de nature magnétique, c'est-à-dire que ces niveaux reflètent l'existence de moments dipolaires magnétiques que possèdent certains noyaux, et le phénomène étudiable est la R.M.N.

- ou bien les niveaux d'énergie sont de nature électrique, c'est-à-dire que ces niveaux reflètent l'existence de moments quadrupolaires électriques que possèdent certains noyaux, et le phénomène étudiable est la Résonance Quadrupolaire Nucléaire (R.Q.N.).

Les premières expériences de R.Q.N. sont contemporaines des débuts de la R.M.N. (3), mais la R.Q.N. s'est développée beaucoup plus lentement que la R.M.N., notamment parce qu'il fallut attendre la fin des années 60 avant de trouver des spectromètres disponibles sur le marché. De ce fait, cette technique est restée longtemps le domaine du physicien ou du physico-chimiste capable de construire son appareil. Aujourd'hui, cette technique est en plein essor et les appareils commercialisés rendent son utilisation de plus en plus accessible aux physico-chimistes et chimistes peu portés vers l'électronique.

C'est le but de cette mise au point de faire mieux connaître les profits que l'on peut tirer notamment en chimie organique, de la R.Q.N. qui reste encore très peu pratiquée en France. En outre, à notre connaissance, il existe peu de publications en langue française sur ce sujet; signalons les articles de Y. Ayant et M. Buyle-Bodin (4), M. Buyle-Bodin (5), E. Wendling (6), et P. Gouverneur et O. B. Nagy (7), mais les applications en chimie organique n'y sont pas, ou que peu, étudiées.

Nous ne traiterons pas de la théorie de la R.Q.N. Le lecteur intéressé par cette question pourra se reporter aux ouvrages et publications cités en références (7) à (10). Notre propos est plutôt d'abord de dégager les principes de la méthode, exposés en termes classiques, afin de préciser la signification et le rôle des différentes grandeurs qui interviennent en R.Q.N.; cela nous permettra d'indiquer selon quelle techni-

que on peut opérer et quels paramètres d'une structure moléculaire on peut déduire d'un spectre. Cet ensemble est traité dans ce premier article. Dans un second article, nous traiterons plus particulièrement des résultats les plus significatifs acquis à ce jour dans l'étude des composés organiques.

Dans ce but, nous utilisons un certain nombre d'ouvrages et d'articles de base (Réf. 9 à 17), ainsi que diverses publications de travaux originaux; sauf dans des cas bien précis, seules ces dernières publications seront citées au fur et à mesure dans cet article. Enfin, signalons la parution désormais régulière d'une nouvelle série: « Advances in Nuclear Quadrupole Resonance », Ed. J. A. S. Smith, Heyden and Son (London) dont les deux premiers volumes sont sortis.

Principes généraux

1. Notion de moment quadripolaire nucléaire

Ainsi qu'il a été dit plus haut, une expérience de R.Q.N. révèle la présence dans un système matériel donné de moments quadripolaires électriques. Tout système matériel pouvant être considéré comme un ensemble de noyaux atomiques et d'électrons, de tels moments quadripolaires électriques doivent évidemment être associés aux noyaux atomiques. C'est à la suite de l'observation d'une structure hyperfine dans certains spectres optiques que H. Schuler et T. Schmidt (18) furent conduits à penser, pour interpréter ces spectres, que dans un noyau atomique les charges électriques ne sont pas nécessairement distribuées selon une symétrie sphérique. Pour rendre compte de cette distribution non sphérique des charges nucléaires, H. B. G. Casimir (19) introduisit la notion de moment quadripolaire nucléaire, Q , qui mesure l'écart de la distribution des charges nucléaires vis-à-vis de la symétrie sphérique, selon l'expression:

$$eQ = \int \rho_n (3z_n^2 - r_n^2) d\tau_n \quad (I)$$

Dans l'expression I, e est la charge du proton, ρ_n représente la densité de charge nucléaire de l'élément de volume $d\tau_n$ situé à l'intérieur du noyau à la distance r_n du centre, z_n étant la projection de r_n sur l'axe z (voir figure 1); l'intégrale est calculée sur tout le volume nucléaire.

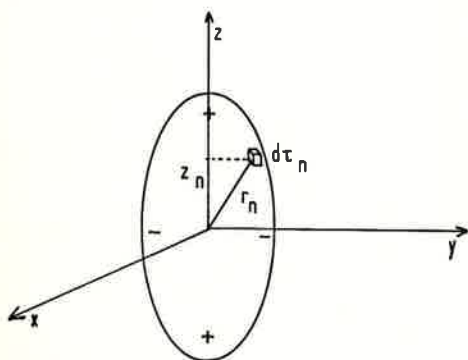


Figure 1.

L'expérience montre par ailleurs que tout noyau possédant un moment quadripolaire électrique possède aussi un moment dipolaire magnétique, donc également un moment cinétique de spin non nul, et l'on peut considérer que dans un noyau quadripolaire l'axe de spin est un axe de symétrie cylindrique par rapport auquel se trouve définie la répartition de charge. Ainsi représente-t-on la distribution de charge d'un noyau quadripolaire par un ellipsoïde de révolution autour de l'axe de spin. Dans cette représentation, les charges nucléaires se répartissent de sorte que l'ellipsoïde porte à sa périphérie un excès de charges positives compensé par un égal excès de charges négatives situé en sa partie médiane; la distribution totale de charges peut donc être assimilée à un ensemble de deux dipôles anti-parallèles (figure 1). En fait, le moment quadripolaire nucléaire est totalement décrit par un tenseur symétrique de rang 2 et de trace nulle, en raison de la symétrie axiale de la répartition ellipsoïdique des charges nucléaires; si l'on note \mathbf{Q}_{ij} les diverses composantes de ce tenseur par rapport à son système d'axes propres (x, y, z), on a:

$$\mathbf{Q}_{ij} = 0 \quad \text{si } i \neq j, \text{ avec } i, j = x, y \text{ ou } z \quad (II)$$

et

$$\mathbf{Q}_{xx} = \mathbf{Q}_{yy} = \mathbf{Q}_{zz}/2 \quad (III)$$

Les relations III étant établies sur l'hypothèse que l'axe z et l'axe de spin sont confondus. D'où la seule composante \mathbf{Q}_{zz} suffit à définir ce tenseur moment quadripolaire nucléaire, et par définition cette composante est identifiée à la grandeur (eQ) définie dans la relation I:

$$\mathbf{Q}_{zz} = eQ = \int \rho_n (3z_n^2 - r_n^2) d\tau_n \quad (IV)$$

Par ailleurs, toute grandeur atomique étant quantifiée, ce moment quadripolaire classique Q est pris égal au moment quadripolaire expérimental à la condition que l'intégrale I soit évaluée dans l'état quantique $m = I$, I étant le nombre quantique total de spin et les nombres m et I étant liées par la relation habituelle de quantification $-I \leq m \leq +I$.

En fait, il serait plus juste de dire que la grandeur scalaire Q représente seulement un paramètre caractéristique d'un noyau quadripolaire, mais il est d'usage de lui associer la signification de moment quadripolaire nucléaire, ajoutons le qualificatif classique ou expérimental en tenant compte des conditions imposées à sa définition. La relation I montre encore que Q a les dimensions d'une surface, l'ordre de grandeur étant celui de l'aire nucléaire, soit environ 10^{-24} cm²; ainsi Q est habituellement exprimé en cette unité ou Barn ($1 \text{ Barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Le moment quadripolaire nucléaire Q (ou \mathbf{Q}_{zz}) peut être positif, négatif, ou nul. En effet, comme $r_n^2 = x_n^2 + y_n^2 + z_n^2$ et que l'ellipsoïde est de révolution autour de l'axe z , il s'ensuit que $x_n = y_n$, d'où l'on peut écrire:

$$Q = \frac{2}{e} \int \rho_n (z_n^2 - x_n^2) d\tau_n \quad (V)$$

Donc, si $z_n > x_n$, Q est positif et l'ellipsoïde est allongé suivant l'axe de spin; si $z_n < x_n$, Q est négatif et l'ellipsoïde est aplati vis-à-vis de ce même axe; enfin si $z_n = x_n$, la répartition des charges est de symétrie sphérique et Q est nul (figure 2).

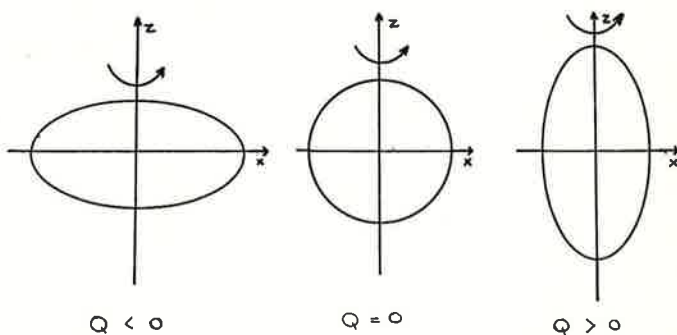


Figure 2.

Actuellement, la valeur des moments quadripolaires nucléaires Q a pu être déterminée pour la plus grande majorité des noyaux quadripolaires correspondant à des espèces isolables (voir par exemple la table fournie en réf. 20).

On peut relier l'existence du moment quadripolaire nucléaire à la valeur du nombre quantique total de spin nucléaire I d'un noyau donné, et on peut dresser la classification suivante en fonction des valeurs de I :

a. noyaux pour lesquels $I = 0$.

Dans ce cas, le moment cinétique de spin est nul, donc de tels noyaux sont dépourvus à la fois de moment dipolaire magnétique et de moment

quadrupolaire électrique; ni la R.M.N. ni la R.Q.N. ne peuvent être observées à partir de ces espèces.
Exemples : ^4He , ^{12}C , ^{16}O .

b. noyaux pour lesquels $I = \frac{1}{2}$.

Dans ce cas, le moment cinétique de spin n'est pas nul. De tels noyaux possèdent un moment dipolaire magnétique mais pas de moment quadrupolaire électrique. Seule la R.M.N. est observable à partir de ces espèces.

Exemples : ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P .

c. noyaux pour lesquels $I \geq 1$.

Dans ce cas, le moment cinétique de spin est également non-nul, et outre un moment dipolaire magnétique de tels noyaux possèdent en plus un moment quadrupolaire électrique. En principe, la R.M.N. et la R.Q.N. sont observables à partir de ces espèces, mais en pratique dans la majorité des cas seule la R.Q.N. est facilement détectable en raison des processus de relaxation quadrupolaire qui élargissent considérablement les raies de résonance observées en R.M.N.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O		
H ●															He		
Li ●	Be ●									B ●	C ●	N ●	O ●	F ●	Ne ●		
Na ●	Mg ●									Al ●	Si ●	P ●	S ●	Cl ●	A		
K ●	Ca ●	Sc ●	Ti ●	V ●	Cr ●	Mn ●	Fe ●	Co ●	Ni ●	Cu ●	Zn ●	Ga ●	Ge ●	As ●	Se ●	Br ●	Kr ●
Rb ●	Sr ●	Y ●	Zr ●	Nb ●	Mo ●	Tc ●	Ru ●	Rh ●	Pd ●	Ag ●	Cd ●	In ●	Sn ●	Sb ●	Te ●	I ●	Xe ●
Cs ●	Ba ●	La ●	Hf ●	Ta ●	W ●	Re ●	Os ●	Ir ●	Pt ●	Au ●	Hg ●	Tl ●	Pb ●	Bi ●	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac ●															
		Ce ●	Pr ●	Nd ●	Pm ●	Sm ●	Eu ●	Gd ●	Tb ●	Dy ●	Ho ●	Er ●	Tm ●	Yb ●	Lu ●		
		Th ●	Pa ●	U ●	Np ●	Pu ●	Am ●	Cm ●	Bk ●	Cf ●	Es ●	Fm ●	Md ●	No ●	Lw ●		

●	Q ≠ 0 pour tous les isotopes	□	Q = 0 pas de RQN
○	Q ≠ 0 pour certains isotopes		

Figure 3. Classification périodique de RQN.

Ces espèces sont de loin les plus nombreuses, ainsi que le fait apparaître la figure 3, les plus couramment rencontrées en chimie organique étant : ^2H , ^{14}N , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{127}I .

2. Notion de gradient de champ électrique moléculaire

Si la présence d'un noyau quadrupolaire dans un système matériel constitue une condition nécessaire à l'observation du phénomène de R.Q.N., elle n'est pas suffisante. Il faut encore que le système matériel considéré comporte une grandeur physique susceptible de se coupler avec le moment quadrupolaire nucléaire, de façon que l'interaction de couplage entre ces deux termes permette de séparer les différents niveaux d'énergie quadrupolaire du système; ensuite, par R.Q.N., on pourra détecter les transitions entre ces niveaux d'énergie.

A quoi peut se coupler un quadrupôle électrique? Ce ne peut être avec un champ électrique homogène, car alors les deux dipôles antiparallèles constituant le quadrupôle seront soumis à deux couples égaux et de sens contraire et l'effet résultant sera nul. Par contre, dans un champ électrique non homogène, les couples exercés sur les deux dipôles ne sont plus égaux et l'effet résultant n'est pas nul (figure 4). En d'autres termes, un moment quadrupolaire nucléaire se couple avec un gradient de champ électrique. Dans une structure moléculaire, un tel gradient de champ électrique sera fourni par les charges électriques proches du noyau quadrupolaire considéré, et tout particulièrement par les électrons environnants, à condition que ces charges électriques ne se répartissent pas selon une symétrie sphérique; dans une structure ionique telle que $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ par exemple, la symétrie de répartition des charges autour du noyau chlore ne donne pas lieu à un gradient de champ électrique et ce noyau chlore n'est pas détectable en R.Q.N. On précisera plus loin comment l'on évalue la contribution fournie au gradient de champ

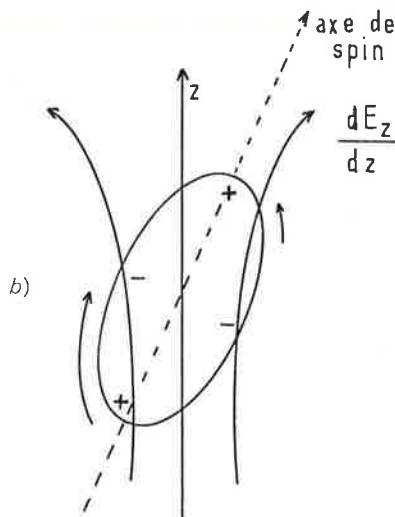
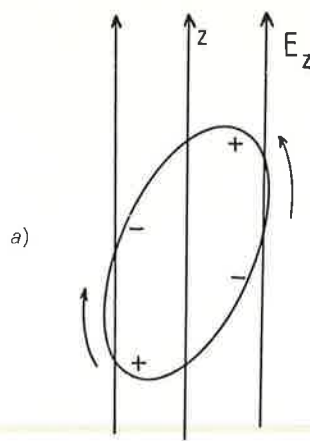


Figure 4. Effets comparés d'un champ électrique.
a. homogène.
b. inhomogène sur un noyau quadrupolaire.

électrique moléculaire par les différents électrons entourant un noyau quadrupolaire selon qu'ils sont plus ou moins proches de ce noyau, à condition bien sûr qu'ils ne présentent pas une répartition de symétrie sphérique comme dans $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$.

Comment définir le gradient de champ électrique auquel est soumis un noyau quadrupolaire? Considérons le noyau situé arbitrairement à l'origine d'un système d'axes cartésien (X, Y, Z), et posons V le potentiel électrique créé par les charges extérieures au noyau et subi par ce noyau. Le noyau quadrupolaire se trouvera donc dans un champ électrique \vec{E} tel que :

$$\vec{E} = \vec{i} E_x + \vec{j} E_y + \vec{k} E_z$$

$$= - (\vec{i} \partial V / \partial X + \vec{j} \partial V / \partial Y + \vec{k} \partial V / \partial Z) \quad (\text{VI})$$

\vec{i} , \vec{j} et \vec{k} étant les vecteurs unitaires précisant les directions des axes X, Y et Z respectivement. Le gradient de champ électrique ressenti par le noyau quadrupolaire sera défini par les dérivées partielles des composantes du champ électrique E_x , E_y et E_z par rapport aux différentes coordonnées. En R.Q.N., il est d'usage de symboliser par (eq) le gradient de champ, d'où nous obtenons :

$$\begin{aligned} (\text{eq})_{xx} &= - \partial E_x / \partial X = \partial^2 V / \partial X^2 \\ (\text{eq})_{xy} &= - \partial E_x / \partial Y = \partial^2 V / \partial X \partial Y \\ (\text{eq})_{yy} &= - \partial E_y / \partial Y = \partial^2 V / \partial Y^2 \\ (\text{eq})_{zz} &= - \partial E_z / \partial Z = \partial^2 V / \partial Z^2 \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

En tout, neuf composantes définissent le gradient de champ électrique qui est donc décrit par un tenseur de rang 2. Toutefois son expression se simplifie car d'une part, les composantes mixtes obéissent, par raison de symétrie, aux relations :

$$\begin{aligned} (\text{eq})_{xy} &= (\text{eq})_{yx} \\ (\text{eq})_{xz} &= (\text{eq})_{zx} \\ (\text{eq})_{yz} &= (\text{eq})_{zy} \end{aligned} \quad (\text{VIII})$$

d'autre part on admet que l'on peut toujours trouver un système d'axes (X, Y, Z) tel que ces composantes mixtes s'annulent, ces axes étant alors appelés axes principaux du gradient de champ. Il ne reste plus que trois composantes, appelées composantes principales, c'est-à-dire (eq)_{xx}, (eq)_{yy} et (eq)_{zz} pour définir le gradient de champ dans ce système particulier.

De plus, en admettant que seuls les électrons environnant le noyau quadripolaire contribuent à ce gradient de champ, l'équation de Laplace permet d'écrire, puisque la densité électronique peut être considérée comme nulle au noyau :

$$(eq)_{xx} + (eq)_{yy} + (eq)_{zz} = 0 \quad (IX)$$

Par convention, l'axe Z est toujours choisi de sorte que

$$|(eq)_{zz}| > |(eq)_{yy}| > |(eq)_{xx}|.$$

Dans ces conditions, l'axe Z est l'axe de référence par rapport auquel sera définie l'énergie de couplage entre le moment quadripolaire nucléaire et le gradient de champ électrique environnant. Ce sera donc encore l'axe par rapport auquel on définira les différentes orientations du noyau quadripolaire dues à ce couplage et qui traduisent les divers niveaux d'énergie quadripolaire selon les valeurs permises du nombre quantique m .

Pour que le gradient de champ soit totalement défini par cette seule composante (eq)_{zz}, il faut qu'il possède la symétrie de révolution autour de l'axe Z, auquel cas $|(eq)_{zz}| = |(eq)_{zz}|$, soit d'après IX :

$$|(eq)_{zz}| = 2|(eq)_{xx}| \quad (X)$$

Toutefois cette symétrie n'est pas nécessairement rencontrée. On définit alors un paramètre d'asymétrie, noté η , tel que :

$$\eta = \frac{|(eq)_{xx}| - |(eq)_{yy}|}{|(eq)_{zz}|} \quad (XI)$$

Des relations IX et XI il ressort que ce paramètre η est positif et peut varier entre 0 et 1. Ainsi deux paramètres au plus suffisent à définir le gradient de champ électrique auquel est soumis un noyau quadripolaire : la composante principale maximum (eq)_{zz} et éventuellement le paramètre d'asymétrie η .

Du point de vue de la structure moléculaire, ces deux paramètres sont fondamentaux. Dans une liaison R — Cl par exemple, l'axe Z peut être assimilé à celui de la symétrie de la liaison, et la valeur de η renseigne sur le caractère partiel π de cette liaison.

3. Niveaux d'énergie quadripolaire

Ces niveaux d'énergie quadripolaire seront, comme pour tout système quantifié, les valeurs propres E de l'opérateur hamiltonien quadripolaire du système \mathcal{H}_Q , tirées de l'équation :

$$\mathcal{H}_Q|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (XII)$$

φ étant la fonction propre du moment quadripolaire nucléaire.

Il n'est pas dans notre intention de reprendre ici les développements mathématiques qui permettent d'exprimer l'hamiltonien quadripolaire \mathcal{H}_Q puis les niveaux d'énergie E correspondants. Disons simplement que cet opérateur hamiltonien représente, dans le formalisme utilisé en mécanique quantique, l'énergie totale W_Q du noyau quadripolaire sous l'influence d'un gradient de champ électrique externe, cette énergie prenant en termes classiques la forme :

$$W_Q = 1/6 \sum_{ii} \mathbf{Q}_{ii} \cdot (eq)_{ii} \quad (i = X, Y \text{ ou } Z) \quad (XIII)$$

si on rapporte W_Q au système d'axes propres (X, Y, Z) du gradient de champ (eq). C'est donc le produit scalaire des deux tenseurs de rang 2 moment quadripolaire nucléaire et gradient de champ électrique de composantes respectives \mathbf{Q}_{ii} et $(eq)_{ii}$ dans ce système d'axes. Il convient alors d'effectuer les transformations qui permettent d'exprimer l'opérateur hamiltonien \mathcal{H}_Q en fonction des grandeurs préalablement définies, c'est-à-dire le moment quadripolaire expérimental Q, le gradient de champ électrique évalué par sa composante principale maximum (eq)_{zz} (que nous continuerons d'écrire dans la suite simplement eq pour alléger le texte), et le paramètre d'asymétrie η . Le lecteur intéressé par les calculs impliqués dans ces transformations

Réalisation d'une expérience de RQN

De même que, selon le modèle classique de Larmor, l'interaction de couplage dipolaire magnétique détectable par R.M.N. peut être assimilée à un mouvement de précession du noyau magnétique autour de la direction du champ magnétique appliquée H_0 , de même peut-on

mathématiques trouvera notamment dans les références (7) et (8) un excellent exposé à ce sujet.

Ces calculs montrent que la résolution de l'équation XII ne permet pas d'aboutir à une seule expression générale des niveaux d'énergie quadripolaire E du système. Deux cas sont à considérer :

a. Le paramètre d'asymétrie η est nul.

Les différents niveaux d'énergie sont exprimés par la relation :

$$E_m = \frac{e^2 Q q}{4I(2I - 1)} [3m^2 - I(I + 1)] \quad (XIV)$$

Ainsi aux différentes orientations du noyau quadripolaire vis-à-vis de la direction Z du gradient de champ électrique, définies par les différentes valeurs de m composante de l selon ce même axe telle que $-l \leq m \leq +l$, ne correspondent pas autant de niveaux d'énergie puisque E_m est fonction de m^2 . Autrement dit, un même niveau d'énergie E_m est associé à deux orientations du noyau quadripolaire qui correspondent à deux valeurs de m égales en module et de signe contraire; il y a dégénérescence d'ordre 2. En conséquence, aux $(2l + 1)$ orientations globalement permises, si l est demi-entier on observe $(l + \frac{1}{2})$

niveaux tous dégénérés, et si l est entier on observe $(l + 1)$ niveaux dont l niveaux sont dégénérés et un n'est pas dégénéré (pour $m = 0$). Le tableau 1 suivant indique à titre d'illustration le nombre de niveaux d'énergie permis selon les valeurs de l .

Tableau 1

Nombre de spin l	Valeurs de m	Nombre de niveaux	Exemples de noyaux
1	0, ± 1	2	² H, ¹⁴ N
3/2	$\pm 1/2, \pm 3/2$	2	³⁵ Cl, ³⁷ Cl, ⁷⁹ Br, ⁸¹ Br
5/2	$\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$	3	¹²⁷ I
3	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	4	¹⁰ B
7/2	$\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$	4	¹²⁹ I

[Tiré de (5)].

b. Le paramètre d'asymétrie η n'est pas nul.

La résolution de l'équation XII conduit alors à exprimer E_m de façon particulière pour chaque valeur du nombre quantique total de spin l . Comme dans la suite de cet article la discussion portera essentiellement sur des noyaux pour lesquels l vaut 1 ou 3/2, nous nous limitons ici à ces deux exemples. Ainsi trouve-t-on :

- lorsque $l = 1$

$$E_0 = -\frac{e^2 Q q}{2}$$

$$E_{+1} = \frac{e^2 Q q}{4} (1 + \eta/3) \quad (XV)$$

$$E_{-1} = \frac{e^2 Q q}{4} (1 - \eta/3)$$

- lorsque $l = 3/2$

$$E_{\pm 3/2} = \frac{e^2 Q q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

$$E_{\pm 1/2} = \frac{e^2 Q q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (XVI)$$

Pour des valeurs de l plus élevées (5/2, 3, 7/2, 9/2), l'équation séculaire en E_m tirée de XII n'admet pas de solution exacte. Seules les solutions approchées existent dont le domaine de validité dépend d'une valeur de η fixée à l'avance; ces solutions ont été calculées par Cohen (22).

Remarquons que, mis à part le cas des noyaux pour lesquels $l = 3/2$, l'existence d'une valeur non nulle de η lève la dégénérescence des niveaux d'énergie préalablement signalée.

dire que l'interaction de couplage quadripolaire est assimilable à un mouvement de précession du noyau quadripolaire autour de la composante principale maximum (eq)_{zz} du gradient de champ électrique (figure 5).

Ainsi, par analogie avec la R.M.N., il semblerait donc logique d'appliquer en R.Q.N. le principe des méthodes résonnantes, c'est-à-dire dans ce cas d'irradier le système par un gradient de champ oscillant externe de façon à induire une transition du système lorsque la fréquence de ce gradient de champ obéit à la relation :

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (\text{XVII})$$

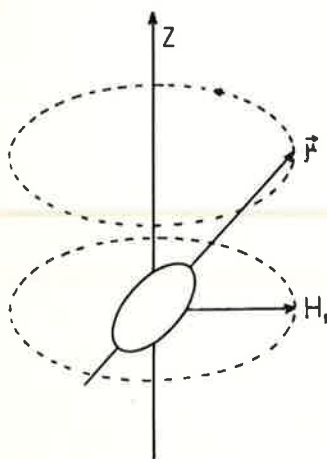


Figure 5. Mouvement de précession d'un noyau quadripolaire.

ΔE représentant l'énergie à fournir au système pour que la transition ait lieu. Malheureusement il n'est pas encore possible techniquement de créer de tels gradients de champ électriques nécessaires à la condition de résonance en R.Q.N.

Toutefois cette difficulté est aisément surmontée. En effet, dans son mouvement de précession le moment quadripolaire nucléaire entraîne avec lui à la même fréquence le moment dipolaire magnétique qui possède également tout noyau quadripolaire. Il est donc possible d'induire les transitions par application d'un petit champ magnétique oscillant à la fréquence de précession quadripolaire. Dans ces conditions, lorsque la relation XVII est satisfaite, la fréquence de résonance détectée traduit, au sens strict, une transition de nature dipolaire magnétique en raison du couplage entre le champ magnétique de radiofréquence et le moment magnétique du noyau, mais cette transition, en terme d'énergie ΔE , reste gouvernée par la nature électrique des effets existant entre le noyau quadripolaire et le gradient de champ électrique moléculaire. La fréquence de résonance observée est donc totalement définie par la structure moléculaire de l'échantillon, et ne peut pas être contrôlée par l'expérimentateur comme on le fait en R.M.N., en utilisant des champs magnétiques appliqués d'intensités H_0 variables. Pour les raisons qui viennent d'être indiquées, on peut dire qu'un spectromètre de R.Q.N. s'apparente à un spectromètre de R.M.N.

Les fréquences de résonance

Les transitions permises entre les différents niveaux d'énergie quadripolaire du système obéissent à la règle de sélection :

$$\Delta m = \pm 1 \quad (\text{XVIII})$$

Si le paramètre d'asymétrie du gradient de champ est suffisamment élevé ($\eta > 0,5$), on peut aussi observer des transitions correspondant à :

$$\Delta m = \pm 2 \quad (\text{XIX})$$

A titre d'exemple, évaluons les fréquences de résonance associées aux noyaux de nombre de spin $I = 1$ et $I = 3/2$; en combinant les équations XV à XIX nous obtenons :

a. $I = 1$.

Si le paramètre d'asymétrie η est nul, il n'existe qu'une seule transition, telle que :

$$\nu = \frac{3}{4} \frac{e^2 Q q}{h} \quad (\text{XX})$$

L'Actualité Chimique - Septembre 1976

qui serait dépourvu de l'aimant créant le champ appliqué H_0 , toutefois ces appareils diffèrent sensiblement au niveau des dispositifs de détection des signaux de résonance. En effet, en R.Q.N., la gamme de fréquences à prospecter est généralement vaste, et toujours beaucoup plus grande qu'en R.M.N., lorsqu'on cherche un signal pour la première fois; d'autre part, le signal à détecter est environ mille fois plus faible en R.Q.N. qu'en R.M.N. en raison des très faibles différences de population entre les niveaux d'énergie quadripolaires qui sont très proches les uns des autres. Il faut donc disposer d'un récepteur très sensible sur un large domaine spectral. Cette particularité est à la base des difficultés d'ordre technologique rencontrées dans la mise au point des spectromètres de R.Q.N., et constitue l'une des principales raisons qui ont freiné le développement de cette technique. Cette question des dispositifs expérimentaux utilisés en résonance simple, du type ondes continues, est traitée dans la plupart des publications générales (réf. 9, 12, 14, 15); un article récent (23) indique les améliorations techniques apportées par plusieurs groupes.

De l'introduction qui a été donnée plus haut sur la nature du couplage quadripolaire, il ressort en outre que, dans un échantillon soumis à une expérience de R.Q.N., le gradient de champ électrique agissant sur le noyau quadripolaire doit posséder des directions parfaitement stables, sinon l'interaction de couplage se traduira par un étalement très préjudiciable des fréquences de résonance, et donc d'une diminution très sensible de l'intensité des raies d'absorption qui deviendront difficiles sinon impossibles à détecter. En pratique, cela signifie que la R.Q.N. doit être réalisée sur des échantillons dans un état solide ordonné essentiellement. Les meilleures conditions de résonance sont obtenues à partir de monocristaux soumis à un champ de radiofréquence perpendiculaire à l'axe Z du gradient de champ électrique. Les poudres polycristallines conviennent également; la distribution aléatoire des axes moléculaires entraîne un élargissement et une diminution de moitié environ de l'intensité des raies par rapport à un monocristal de même substance étudié dans les conditions optimales. En fait, la majorité des produits possédant au moins un noyau quadripolaire sont étudiés en R.Q.N., même s'ils sont liquides dans les conditions ambiantes; il suffit de les étudier à l'état solide obtenu par refroidissement. La méthode la plus couramment retenue consiste à plonger l'échantillon dans un bain d'azote liquide; les avantages de cette méthode sont multiples : la température est constante (77 K), la majorité des substances est solide à cette température; enfin la différence de population des niveaux d'énergie est plus grande à 77 K qu'à une température supérieure, d'où un gain dans l'intensité des signaux.

Dans le cas des signaux difficiles à détecter en raison de leur faible intensité ou de la trop basse valeur des fréquences de résonance (c'est notamment le cas de l'azote 14 dont beaucoup des signaux R.Q.N. se situent en-dessous de 2 MHz), la méthode de détection par ondes continues n'est pas toujours la mieux adaptée. On préfère alors utiliser des méthodes de double résonance (24 à 27) ou de résonance à impulsions (28, 29). Ces techniques sont en plein développement. Aucun appareil complet de ce type n'est encore commercialisé, car bien souvent il doit être conçu en fonction des problèmes spécifiques à résoudre; aussi les chercheurs qui pratiquent ces méthodes mettent-ils au point eux-mêmes leurs spectromètres.

alors que si $\eta \neq 0$, on peut observer au maximum trois transitions telles que :

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{3}{4} \frac{e^2 Q q}{h} (1 + \eta/3) \\ \nu_2 &= \frac{3}{4} \frac{e^2 Q q}{h} (1 - \eta/3) \\ \nu_3 &= \frac{1}{2} \frac{e^2 Q q}{h} \cdot \eta \end{aligned} \quad (\text{XXI})$$

Ces différentes transitions sont indiquées sur le diagramme des niveaux d'énergie de la figure 6.

b. $I = 3/2$.

Quelle que soit la valeur de η , il n'existe qu'une seule transition à laquelle est associée la fréquence (voir figure 7) :

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{e^2 Q q}{h} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (\text{XXII})$$

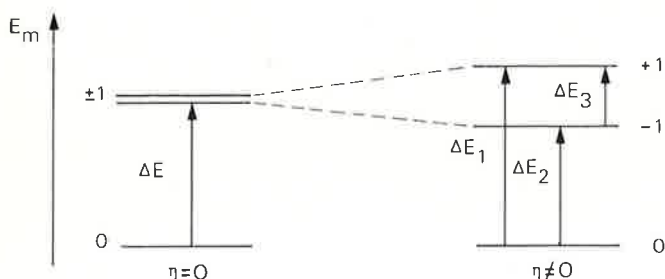


Figure 6.
Diagramme des niveaux d'énergie relatif à $l = 1$.

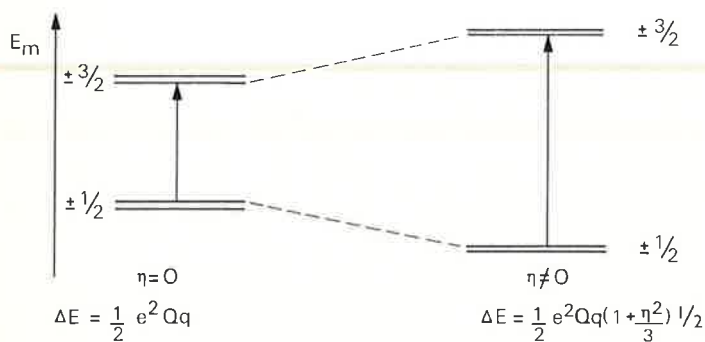


Figure 7.
Diagramme des niveaux d'énergie relatif à $l = 3/2$.

De manière générale, la fréquence de résonance peut s'exprimer comme une fonction des paramètres suivants :

$$\nu = f\left(\frac{e^2 Qq}{h}, l, m, \eta\right)$$

et pour un noyau donné ν ne dépend que des deux grandeurs $e^2 Qq/h$ et qui caractérisent la structure moléculaire.

Cette grandeur $e^2 Qq/h$ est appelée constante de couplage quadripolaire ; elle est habituellement exprimée en MHz, et souvent la constante h est omise (d'où l'on parle alors seulement de $e^2 Qq$ par simplification).

En fait, il apparaît que la fréquence de résonance ν ne dépend pas seulement de ces paramètres propres à la structure étudiée, mais également d'autres paramètres qui peuvent être choisis ou modifiés par l'expérimentateur ; il s'agit de :

- la température,
- la pression,
- un champ magnétique appliqué,
- un champ électrique appliqué.

Enfin, la structure du réseau cristallin peut aussi influencer sur la fréquence et le nombre des raies observées.

1. Influence de la température

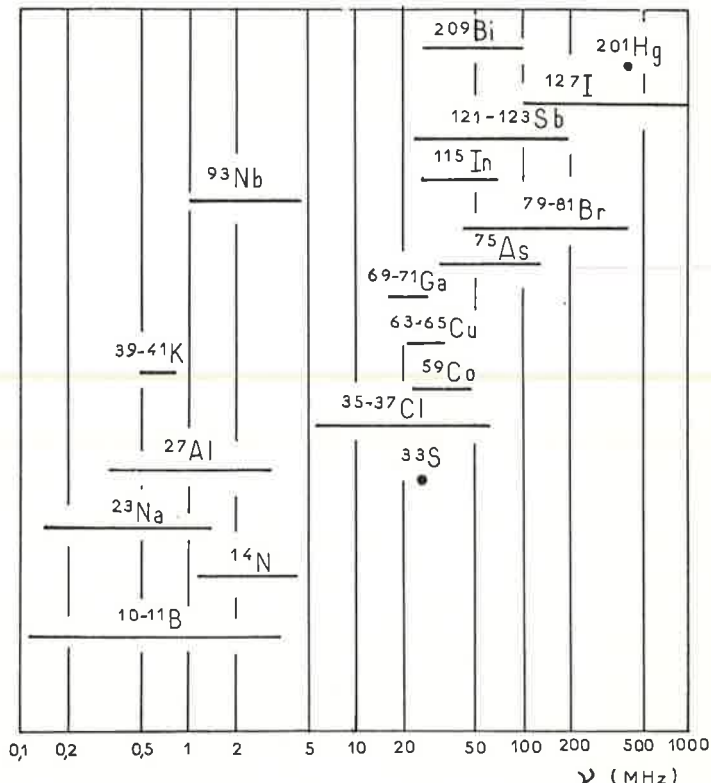
La R.Q.N. présente un effet de température important qui dans la majorité des cas se traduit par une augmentation de la fréquence de résonance au fur et à mesure que la température décroît. Ainsi l'on constate que pour une liaison C — Cl donnée, la fréquence $\nu(^{35}\text{Cl})$ s'accroît d'environ 0,5 MHz quand on passe de la température ambiante à 77 K. Quand on sait que la largeur moyenne d'une raie de résonance du chlore est de l'ordre de 10 kHz pour une poudre polycristalline, on voit l'ampleur de cet effet. Il est donc important dans une expérience R.Q.N. d'opérer à une température bien définie.

Cet effet est interprété comme une conséquence de l'amplitude croissant avec la température des mouvements thermiques de la molécule, à la fois de torsion et de rotation, et Bayer (30) a tenté d'en donner une interprétation quantitative dans l'hypothèse d'un mouvement harmonique simple.

Cette variation de la fréquence avec la température ne présente pas qu'un intérêt académique. Ainsi KClO_3 très pur peut constituer un thermomètre dont la précision atteint 10^{-3} K à température ambiante en raison de la très grande sensibilité que dans ce cas $\nu(^{35}\text{Cl})$ manifeste vis-à-vis de T .

Par ailleurs, la R.Q.N. constitue un excellent moyen d'observation des transitions de phase, car une transition de phase se traduit par une

Tableau II. Domaines de fréquences de résonance RQN de quelques éléments (d'après (12)).



discontinuité dans la courbe $\nu = f(T)$, ce qui permet aisément de repérer ces phénomènes. Cet effet peut également servir à évaluer la variation des paramètres de liaison avec la température (voir 16).

2. Influence de la pression

Bien qu'il y ait de nombreuses exceptions, l'effet généralement rencontré se traduit par une augmentation de la fréquence en fonction de la pression ; cette variation a été estimée à environ 50 Hz/atm (31). L'interprétation de ce phénomène n'est pas bien élucidée. Les études récentes dans ce domaine portent sur le chloranil (32), le complexe de coordination chloranil-hexaméthylbenzène (33), et des composés à liaison P — Cl (34).

3. Influence d'un champ magnétique appliqué

L'application d'un champ magnétique externe stable H_0 modifie l'énergie totale du noyau quadripolaire, et tant que ce champ magnétique reste faible, soit $\gamma H_0/2\pi \ll e^2 Qq/h$ pour un noyau donné, on peut considérer qu'il s'agit de R.Q.N. perturbée par une interaction magnétique. En pratique, cela consiste à utiliser des champs magnétiques de l'ordre de 50 à 200 Gauss. L'effet de tels champs magnétiques, appelé effet Zeeman, permet de lever la dégénérescence des niveaux d'énergie quadripolaire, et si l'on opère sur des monocristaux de structure connue, de déterminer la direction des axes propres du gradient de champ électrique par rapport aux axes du cristal.

L'effet Zeeman est donc particulièrement utile vis-à-vis des noyaux de spin $l = 3/2$, car c'est la seule méthode qui permette alors de déterminer à la fois la constante de couplage quadripolaire $e^2 Qq/h$ et le paramètre d'asymétrie η .

En opérant sur un monocristal, au lieu d'une seule transition observée en R.Q.N. pure (voir équation XXII), on peut observer quatre transitions de fréquences $\nu_\alpha, \nu_\beta, \nu_\gamma$ et ν_δ (figure 8).

En réalité, la position et les intensités des doublets α et β varient avec l'orientation du cristal dans le champ magnétique, et selon la méthode de Dean (35) l'expérience consiste à faire varier l'orientation du cristal dans ce champ H_0 de façon en particulier à supprimer l'un des doublets α ou β . A partir des résultats angulaires ainsi définis, on peut calculer le paramètre η .

On peut aussi utiliser des échantillons à l'état de poudre polycristalline, le champ magnétique appliqué H_0 étant parallèle au champ de radiofréquence (36). On note encore une structure fine dans le spectre R.Q.N., mais seul η peut être défini d'après l'allure des raies observées et non plus les directions principales du gradient de champ.

L'intérêt de l'effet Zeeman en chimie structurale réside notamment dans la possibilité de déterminer le caractère π d'une liaison C—Cl, ce caractère π étant lié à l'existence d'un paramètre d'asymétrie η non nul.

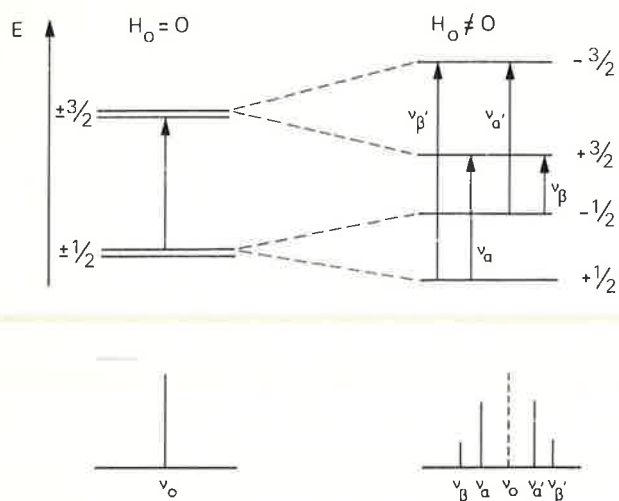


Figure 8. Diagramme d'énergie et spectres dus à l'effet Zeeman observé sur un monocristal ($I = 3/2$).

4. Influence d'un champ électrique appliqué

Bien qu'il n'y ait pas d'interaction nette entre un noyau quadripolaire et un champ électrique, si l'on applique un champ électrique suffisamment élevé (max. environ 10^4 - 10^5 V/cm), les nuages électroniques seront déformés, ce qui modifiera le gradient de champ électrique ressenti par le noyau quadripolaire. Cet effet, appelé effet Stark, entraînera donc un déplacement des fréquences de résonance. Peu de travail a été effectué dans ce domaine. Notons que les études d'effet Stark effectuées par Dixon et Bloembergen (37) sur des composés à liaison Si—Cl s'accordent bien avec l'hypothèse déjà formulée de liaison $\rho_{\pi} - d_{\pi}$ entre ces éléments.

5. Effets dus au réseau cristallin

Dans un cristal moléculaire, la distribution des charges électriques est déterminée d'une part par les forces intramoléculaires qui lient les atomes de la molécule, d'autre part par les forces intermoléculaires qui assurent la cohésion du cristal, les premières étant bien supérieures aux secondes, et l'ensemble de ces forces contribuent au gradient de champ électrique subi par un ou plusieurs noyaux quadripolaires présents dans la molécule.

Interprétation des spectres

Quels renseignements peut-on tirer d'un spectre R.Q.N.? En discutant des paramètres qui peuvent influencer sur les fréquences de résonance, nous avons progressivement dégagé plusieurs types d'information que l'on peut recueillir sur la structure d'une molécule à l'état cristallin, et que l'on peut résumer comme suit :

- le degré de symétrie d'une molécule dans sa forme cristalline stable à une température donnée d'après le nombre de raies observées;
- les mouvements thermiques de la molécule dans le cristal, et éventuellement les transitions de phase, d'après l'effet de température sur les fréquences;
- la direction des axes principaux du gradient de champ électrique par effet Zeeman sur un monocristal de structure connue;
- la valeur du paramètre d'asymétrie η , par effet Zeeman dans le cas de noyaux à spin $I = 3/2$;
- la position d'un noyau quadripolaire donné dans une structure moléculaire d'après les corrélations possibles entre fréquences de résonance et non-équivalence chimique;
- la densité de charge entourant le (ou les) noyau résonant présent dans la molécule.

Du point de vue de la chimie organique structurale, ces trois derniers points *d.*, *e.* et *f.* sont les plus importants, et l'application majeure de la R.Q.N. dans ce domaine réside dans l'interprétation de la constante de couplage quadripolaire e^2Qq/h et du paramètre d'asymétrie η en termes de liaison chimique.

Grâce à la relation simple existant entre fréquences de résonance et densités de charges autour d'un noyau quadripolaire, un tel noyau

En conséquence, deux types de non-équivalence peuvent être détectées par R.Q.N. :

- la non-équivalence chimique due aux forces intramoléculaires, qui se caractérise par des fréquences de résonance significatives de la position d'un noyau quadripolaire dans une structure donnée. D'où les fréquences de résonance peuvent s'interpréter à la manière des déplacements chimiques en R.M.N. : ainsi le chlore-35 résonne à 30-33 MHz dans un groupement COCl et à 37-40 MHz dans un groupement C—Cl (le carbone étant dans l'état sp^3). On voit ainsi l'intérêt analytique de la R.Q.N. qui sera plus amplement traité en seconde partie.
- la non-équivalence cristallographique due aux forces intermoléculaires, qui se traduit par des fréquences de résonance légèrement différentes associées à des sites chimiquement équivalents. Ainsi, dans $CCl_3 - COCl$, les trois noyaux chlore résonent à une fréquence propre à chacun d'entre eux, une conformation particulière étant bloquée à l'état cristallin. D'un autre côté, dans $CHCl_2 - COCl$, chaque noyau chlore possède deux fréquences de résonance, ce qui traduit la présence de deux molécules dans la maille unitaire du réseau cristallin, l'interaction de l'une sur l'autre modifiant légèrement les gradients de champ locaux (voir tableau 3).

Tableau III.

Composé	$\nu^{35}Cl$ (MHz)	
	(ds COCl)	(ds CCl)
$CCl_3 - COCl$ (a)	33,721	40,132
		40,473
		40,613
$CHCl_2 - COCl$ (b)	32,147	38,353
	32,962	38,521
		39,189
		39,386

(a) : Réf. 38 ; (b) : Réf. 39.

Ainsi, l'attribution des raies dans un spectre R.Q.N. n'est-elle pas trop délicate. En principe, à tout noyau résonant correspond au moins une raie (cas de ^{35}Cl) ou un groupe de raies (cas de ^{14}N), ces raies se dédoublant en plusieurs autres sous l'effet de la non-équivalence cristallographique, et si ce dédoublement est commun, dans le même rapport, à tous les noyaux résonants présents dans la molécule, tels que dans $CHCl_2 - COCl$, il est significatif de l'asymétrie de la maille unitaire du réseau cristallin. Ce fait peut s'avérer très utile dans l'analyse structurale de l'état solide, en relation par exemple avec des données issues de spectres de rayons X quand elles sont disponibles.

En raison de la très grande précision expérimentale avec laquelle les fréquences de résonance sont déterminées (en moyenne $\Delta\nu/\nu$ est de l'ordre de 10^{-5} pour la résonance du chlore) on peut se poser la question de savoir quel est l'écart minimum de fréquence permettant de différencier deux sites chimiquement non équivalents, par exemple dans deux structures différentes. A la suite des travaux de A. Weiss (16) dans ce sens, on estime cet écart à 0,5 MHz pour le chlore 35 et à 5 MHz pour le brome 79.

peut en effet constituer une « sonde » très efficace dans l'évaluation de la distribution électronique dans les liaisons chimiques, et l'on voit l'intérêt qu'il y a à relier les données expérimentales tirées de la R.Q.N. aux calculs théoriques fondés sur les divers modèles disponibles de fonctions d'onde. En principe, comme les moments quadripolaires nucléaires de la plupart des éléments qui en possèdent sont connus avec précision, il suffirait, à partir de e^2Qq/h , de déterminer la valeur expérimentale du gradient de champ (eq) auquel est soumis un noyau résonant, puis de confronter cette valeur avec celle calculée par les méthodes de la chimie quantique pour obtenir une bonne image de la distribution électronique existante. En réalité, c'est là où surgissent les difficultés, car cette méthode simple en apparence n'est pratiquement pas utilisable, dans la mesure où on ne sait pas encore parfaitement évaluer théoriquement un gradient de champ électrique dû à une distribution électronique intramoléculaire. Il faudrait en effet pour cela disposer d'un modèle de fonction d'onde qui reflète exactement la distribution électronique en question, pouvoir y faire entrer toutes les contributions nécessaires dans le cas d'une molécule malgré la complexité de sa structure, et enfin venir à bout des calculs ainsi posés. On est encore loin du compte, et un tel processus ne peut au mieux convenir que dans quelques cas particuliers, peu nombreux, de molécules simples telles que HCl (voir chap. 6, réf. 13).

L'exploitation des constantes de couplage quadripolaire nucléaire en termes de distribution électronique dans une liaison chimique doit donc faire appel à des méthodes d'approximation. La plus utilisée à ce jour malgré ses imperfections est la méthode semi-empirique de Townes-Dailey (40) dont nous indiquons ici les principaux traits.

D'abord, il convient d'évaluer les contributions en gradient de champ électrique fournies par les différents électrons entourant un noyau quadripolaire. De façon quelque peu arbitraire, ces électrons peuvent être divisés en trois catégories :

- les électrons appartenant aux orbitales externes, liantes et non-liantes, de l'élément quadripolaire ;
- Les électrons appartenant aux couches pleines internes de ce même élément ;
- les électrons associés aux atomes ou ions environnants, donc essentiellement situés au-delà du rayon atomique de même élément.

D'autre part, le calcul du gradient de champ fourni par une charge ponctuelle située à une distance r du noyau atomique montre que ce gradient de champ varie comme $1/r^3$; pour cette raison, on ne retiendra donc que les électrons appartenant aux orbitales de l'élément quadripolaire. De plus, les simplifications supplémentaires proposées par Townes et Dailey sont les suivantes :

i. les couches électroniques complètes internes sont supposées posséder une distribution de symétrie sphérique donc ne contribuent pas au gradient de champ. Cela revient à considérer que ces couches ne subissent aucune polarisation, ce qui est loin d'être rigoureux dans le cas de composés ioniques notamment ; un facteur correctif est alors introduit, appelé facteur de Sternheimer. Toutefois, dans le cas des composés organiques, essentiellement covalents, cette approximation reste acceptable.

ii. outre les électrons appartenant aux éléments autres que l'élément quadripolaire, on néglige aussi les distributions de charge associées aux recouvrements des orbitales de liaisons entre cet élément quadripolaire et les autres éléments qui lui sont liés.

Seules donc sont considérées les contributions apportées par les électrons situés dans les orbitales atomiques externes centrées sur l'élément quadripolaire. Encore cette estimation peut-elle être davantage simplifiée : d'une part, les électrons de type s sont éliminés en vertu de la symétrie sphérique de leur distribution ; d'autre part, on observe que les contributions au gradient de champ fournies respectivement par des électrons de types p , d et f sont dans l'ordre 21/3/1. En conséquence, on considère que le gradient de champ subi par un noyau quadripolaire est essentiellement issu des électrons de type p appartenant à cet élément quadripolaire ; dans cette hypothèse, l'erreur introduite est de l'ordre de 15 %.

La seconde étape de la méthode Townes-Dailey consiste à comparer les gradients de champ électrique existant autour d'un noyau quadripolaire selon que l'élément est à l'état atomique ou engagé dans une structure, moléculaire ou ionique. Pour plus de clarté, prenons le cas du chlore engagé dans une liaison C — Cl ; on peut estimer sans beaucoup d'erreur que la direction de cette liaison est assimilable à celle de la composante maximum du gradient de champ $(eq)_{zz}$, l'orbitale atomique de liaison au niveau du chlore étant alors notée $3p_z$. En raison de la polarité de la liaison, cette orbitale $3p_z$ contiendra un nombre d'électrons $N \neq 1$. Par ailleurs, et en application des arguments précédents, à l'état atomique libre le noyau chlore subit un gradient de champ atomique, $(eq)_{at}$, provenant du seul électron occupant cette orbitale $3p_z$, d'où la relation :

$$(eq)_{zz} = (eq)_{mol.} = N \cdot (eq)_{at}. \quad (XXIII)$$

Cette relation peut s'exprimer en fonction des constantes de couplage quadripolaire :

$$(e^2Qq/h)_{mol.} = N \cdot (e^2Qq/h)_{at}. \quad (XXIV)$$

Bibliographie

- (1) F. Bloch, W. W. Hansen et P. Packard, *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 474.
- (2) E. M. Purcell, H. C. Torrey et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 37.
- (3) H. G. Dehmelt et H. Krüger, *Naturwiss.*, 1950, **37**, 111 et 398.
- (4) Y. Ayant et M. Buyle-Bodin, Chap. VIII in « La Résonance paramagnétique nucléaire », P. Grivet, Ed. C.N.R.S., 1955.
- (5) M. Buyle-Bodin, Chap. IV in « Résonances magnétiques », Masson, 1969.
- (6) E. Wendling, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 181.
- (7) P. Gouverneur et O. B. Nagy, *Ind. Chim. Belge*, 1974, **39**, 1.
- (8) A. Abragam, « Les principes du magnétisme nucléaire », PUF, 1961.
- (9) T. P. Das et E. L. Hahn, Supp. 1 de « Solid State Physics », Acad. Press, New-York, 1958.
- (10) C. P. Slichter, « Principles of Nuclear magnetism », Harper and Row, New-York, 1963.

Les constantes de couplage quadripolaire moléculaires sont tirées des spectres R.Q.N., tandis que les constantes de couplage quadripolaire atomiques dues à un électron p non apparié peuvent être obtenues à partir des spectres de micro-ondes ou de jets atomiques, mis à part le cas de l'atome d'azote en raison de la symétrie de l'état fondamental $^4S_{3/2}$ (la valeur de $(e^2Qq/h)_{at}$ pour ^{14}N a été évaluée à partir de constantes de couplage moléculaires), et le nombre d'électrons N peut ainsi être aisément calculé à l'aide de la relation XXIV.

En fait, si la liaison C — Cl comporte un caractère partiel les électrons des orbitales $3p_x$ ou $3p_y$ participeront au gradient de champ et le nombre N doit tenir compte de ces électrons. Si l'on appelle N_x , N_y et N_z les populations respectives des orbitales atomiques $3p_x$, $3p_y$ et $3p_z$ de l'élément chlore, on peut encore écrire la relation XXIV sous la forme plus générale :

$$(e^2Qq/h)_{mol.} = \left(N_z - \frac{N_x + N_y}{2} \right) (e^2Qq/h)_{at}. \quad (XXV)$$

De même on peut exprimer le paramètre d'asymétrie η en fonction de ces populations N_x , N_y et N_z :

$$\eta = \frac{3(N_x - N_y)}{2N_z - (N_x + N_y)} \quad (XXVI)$$

Dans le cas du noyau chlore ^{35}Cl $(e^2Qq/h)_{at}$, vaut — 109,75 MHz d'où, en combinant les relations XXII et XXV, on obtient :

$$\nu_{35Cl} = \frac{109,75}{2} \left(\frac{N_x + N_y}{2} - N_z \right) \quad (XXVII)$$

si le paramètre d'asymétrie est supposé nul. Ainsi la fréquence de résonance ν_{35Cl} est une fonction décroissante de la population N_z , qui est elle-même fonction de l'électronégativité relative de l'élément lié au chlore, et c'est cette relation simple qui donne aux fréquences de résonance leur valeur analytique (voir seconde partie).

Toujours dans le cas d'un élément monocoordiné comme le chlore, on peut encore exprimer les valeurs expérimentales de $(e^2Qq/h)_{mol.}$ et η en fonction de l'ionocité i et du caractère partiel π de la liaison. On trouve :

$$(e^2Qq/h)_{mol.} = - [(1 - i)(1 - s) - \pi/2] (e^2Qq/h)_{at}. \quad (XXVIII)$$

et

$$\pi = \frac{2}{3} \left| \frac{(e^2Qq/h)_{mol.}}{(e^2Qq/h)_{at.}} \right| \times \eta \quad (XXIX)$$

s représentant dans la relation XXVIII le degré d'hybridation de l'orbitale p de liaison σ .

En raison des approximations initiales, ces paramètres de liaison exprimés en termes de population électronique ne peuvent prétendre représenter en valeur absolue une image fidèle de la distribution électronique existant dans une molécule. De plus, la théorie de Townes-Dailey ne tient pas compte des effets dus au réseau cristallin, qui peuvent entraîner des glissements de fréquence non négligeables. Néanmoins, pourvu que ces relations soient utilisées à relier des résultats issus d'une série de molécules de structures apparentées, telles que des dérivés monochlorés aliphatiques ou benzéniques par exemple, il y a peu de doute que les variations de populations des orbitales p ainsi calculées soient très significatives. Le fait de permettre un accès relativement simple et sûr à ces grandeurs constitue un apport majeur de la R.Q.N. en chimie structurale, et nous nous attacherons dans la seconde partie de cet article à montrer l'intérêt et la diversité des travaux réalisés qui se rapportent aux éléments chlore, brome et azote.

- (11) C. T. O'Konski, Chap. 11 in « Det. Org. Struct. Phys. Meth. », Vol 2 Acad. Press, 1962.
- (12) G. K. Semin et E. I. Fedin, in « The Mössbauer effect and its application in chemistry », Van Nostrand, 1969.
- (13) E. A. C. Lucken, « Nuclear Quadrupole Coupling Constants », Acad. Press, 1969.
- (14) J. A. S. Smith, *J. Chem. Ed.*, 1971, **48**, 39, A 77, A 147 et A 243.
- (15) E. Schempp et P. J. Bray, in « Physical Chemistry (An advanced treatise) », Vol. IV, Acad. Press, 1970.
- (16) A. Weiss, L. Guibé, W. Zeil et E. A. C. Lucken, « Nuclear Quadrupole Resonance », Topics in Current Chemistry, N° 30, Springer-Verlag, 1972.
- (17) M. G. Voronkov et V. P. Feshin, in « Det. Org. Struct. Phys. Meth. », Vol. 5, Acad. Press, 1973.
- (18) H. Schüler et T. Schmidt, *Z. Phys.*, 1935, **94**, 457.

- (19) H. B. G. Casimir, *Physica*, 1935, **2**, 719.
 (20) « Handbook of Chemistry and Physics », 56th edition, p. E69-E71. CRC Press, 1975-1976.
 (21) Documentation technique de la Société Bruker.
 (22) M. H. Cohen, *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1278.
 (23) H. A. Kuska et J. A. Ryan, *Magnet. Resonance Rev.*, 1973, **2** (4), 353.
 (24) D. T. Edmonds, M. J. Hunt, A. L. Mackay et C. P. Summers, *Adv. Quadr. Reson.*, Vol. I, p. 145, Heyden, London, 1974.
 (25) D. T. Edmonds, *Pure Appl. Chem.*, 1974, **40** (1/2), 193.
 (26) J. Seliger, R. Blinc, M. Mali, R. Osredkar et A. Prelesnik, *Phys. Rev. (B)*, 1975, **11** (1), 27.
 (27) R. Blinc, *Adv. Quadr. Reson.*, Vol. II, p. 71, Heyden, London, 1975.
 (28) L. Guibé, in « Proceedings of the 2nd intern. symp. on N.O.R. spectroscopy » Ed. Vallerini, Pisa, 1974.
 (29) R. Lenk et E. A. C. Lucken, *Pure Appl. Chem.*, 1974, **40** (1/2), 199.
 (30) H. Bayer, *Z. Phys.*, 1951, **130**, 227.
 (31) D. Dautreppe, B. Dreyfus et M. Soutif, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 2309.
 (32) D. B. Balashov, D. A. Ikhenov et G. K. Semin, *Zh. Fiz. Khim.*, 1973, **47** (10), 2677.
 (33) G. Jugie et J. A. S. Smith, *J. C. S., Faraday II*, 1975, **71** (3), 608.
 (34) W. H. Dalgleish et A. L. Porte, *J. Magn. Reson.*, 1975, **20**, 359.
 (35) C. Dean, *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1053.
 (36) Y. Morino et M. Toyama, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1289.
 (37) R. W. Dixon et N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 1720.
 (38) H. Allen Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6074.
 (39) P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 704.
 (40) C. H. Townes et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 782.

ANALYSE DES MÉTAUX PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

(Al-Fe-Ni-Cr-Zn-MÉTAUX RÉFRACTAIRES)

Analyses systématiques (30 éléments)
 Dosage de constituants majeurs et de traces d'impuretés
 Dosage d'oxygène

ALUMINIUM PECHINEY

Centre de Recherches de Voreppe
 Service Etudes Analytiques-Mesures
 B.P. 24 - 38340 Voreppe

Tél. (76) 54-62-36