

Ph₄EFFETS QUADRUPULAIRES EN R.M.N. DE ⁹⁵Mo ET ⁹⁷Mo DANS MoF₆ EN PHASE CONDENSÉE

F. Brunet*, H. Le Bail et J. Virlet

CEA - CEN/Saclay IRDI/DESICP/DPC/SCM CNRS UA 331 91191 Gif s/Yvette Cédex (France)

Les molécules d'hexafluorures MF₆ dont la structure moyenne est octaédrique subissent en phase solide une distorsion par rapport à cette symétrie Oh, ce qui entraîne l'apparition au niveau du noyau métallique d'un gradient de champ électrique q. Des études par R.M.N. des noyaux quadrupolaires ($I > \frac{1}{2}$) apportent des informations plus précises sur la structure électronique et la symétrie locale de ces molécules fluorées.

La raie de ²³⁵U ($I = \frac{7}{2}$) observée récemment pour la première fois à Saclay (1) dans UF₆ liquide à 380°K présente un élargissement considérable ($\Delta\nu_{1/2} \approx 20$ KHz) qui est probablement dû à une intense relaxation quadrupolaire ($Q \approx 4.1$ barns) (2) ce qui paraît à première vue surprenant dans une molécule aussi symétrique. Afin de le confirmer et de mieux comprendre cette relaxation quadrupolaire, l'étude détaillée de la R.M.N. de ⁹⁵Mo et ⁹⁷Mo ($I = \frac{5}{2}$), dont le signal est beaucoup plus intense et moins élargi que celui de ²³⁵U, a été reprise (3) dans MoF₆ liquide et solide à 11.7 Teslas.

En phase solide orthorhombique, pour ⁹⁵Mo on observe une structure quadrupolaire de poudre, avec une transition ($\frac{1}{2} \leftarrow - \rightarrow - \frac{1}{2}$) très intense et des singularités très nettes correspondant aux 4 transitions ($\frac{+}{-} \frac{5}{2} \leftarrow - \rightarrow \frac{+}{-} \frac{3}{2}$) et ($\frac{+}{-} \frac{3}{2} \leftarrow - \rightarrow - \frac{1}{2}$) ; pour ⁹⁷Mo on observe seulement la transition ($\frac{1}{2} \leftarrow - \rightarrow - \frac{1}{2}$) assymétrique, élargie et déplacée par un effet quadrupolaire du 2ème ordre, les autres transitions étant en dehors de la fenêtre spectrale d'observation. De ces spectres expérimentaux, on déduit la valeur des interactions quadrupolaires : $\nu_Q(^{95}\text{Mo}) = 12.0 \pm 1.0$ KHz $\nu_Q(^{97}\text{Mo}) = 130 \pm 10$ KHz et de l'assymétrie du gradient de champ électrique $\eta = 0.37 \pm 0.05$.

Ces données acquises en phase solide donnent des indications sur l'intensité du couplage quadrupolaire correspondant à une certaine distorsion des molécules. Des calculs, actuellement en cours, doivent alors permettre de

déterminer le gradient de champ électrique moyen dû aux vibrations moléculaires qui serait à l'origine de la relaxation quadripolaire des noyaux métalliques des molécules MF₆ en phase liquide, et de confirmer ce mécanisme de relaxation.

- 1 H. LE BAIL, C. CHACHATY, P. RIGNY et R. BOUGON, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1983, 297, 451.
- 2 P.B. DORAIN, C.A. HUTCHISON et E. WONG, *Phys. Rev.*, 1957, 105, 1307
- 3 A. KIND et J. VIRLET, non publiés.