

Influence des mouvements moléculaires sur la résonance nucléaire quadrupolaire «pure» à l'état solide

Autor(en): **Buyle-Bodin, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739115>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Influence des mouvements moléculaires sur la résonance nucléaire quadrupolaire « pure » à l'état solide

par M. BUYLE-BODIN

Laboratoire électrostatique et physique du Métal (C.N.R.S.)
Laboratoire de haute fréquence de la Faculté des Sciences de Grenoble

L'étude des spectres optiques, celle des spectres de rotations moléculaires dans les gaz et celle des jets moléculaires en champ magnétique nul avaient permis de déterminer très tôt les fréquences de transition entre les niveaux d'énergie du couplage électrique du noyau avec le gradient du champ électrique à son voisinage. Les fréquences de transition prévues se situant dans le domaine des ondes hertziennes, la détection des résonances quadrupolaires nucléaires devait suivre rapidement celle des résonances magnétiques nucléaires [1, 2]. L'étude des raies de résonance magnétique nucléaire (RNM) mettait rapidement en évidence l'influence du couplage électrique quadrupolaire et la théorie pour l'état solide en a été donnée par Pound [3] qui détectait le couplage quadrupolaire par son effet perturbateur sur les résonances magnétiques [4]. La première détection de la résonance quadrupolaire « pure » à l'état solide est due à Dehmelt et Krüger [5] qui ont obtenu la résonance de Cl^{35} dans le transdichloréthylène.

Depuis, la résonance nucléaire quadrupolaire (R.N.Q.) a suscité de nombreux travaux; il faut en effet lui accorder l'avantage de ne nécessiter souvent qu'un matériel restreint et, de plus, la technique radioélectrique de détection avait déjà été largement développée pour la R.N.M. Par contre les signaux de résonance obtenus sont souvent fort décevants vu leur petitesse et cette méthode ne s'applique qu'à l'état solide sur un nombre de noyaux limités (ceux de spin supérieur ou égal à 1). Parmi les nombreuses applications de la R.N.Q., nous nous limiterons à celles qui ont mis le mieux en évidence les mouvements moléculaires dans l'état solide et nous traiterons séparément de mouvements typiques après un rapide aperçu théorique.

I. RAIES DE RÉSONANCE ET MOUVEMENT
DE LA LIAISON CHIMIQUE.

On ne peut mieux illustrer l'intérêt de la R.N.Q. pour l'étude des mouvements moléculaires qu'en remontant aux premières expériences de Dehmelt et Krüger.

Ce type de résonances nucléaires s'est immédiatement signalé par une forte dépendance de sa fréquence avec la température, en règle générale la fréquence décroissant avec la température. La première explication proposée a été celle de Bayer [6] qui attribuait au mouvement de la liaison, d'amplitude variable avec la température, l'effet de perturbation le plus important sur le gradient du champ électrique auquel est couplé le moment quadrupolaire du noyau.

Supposons donc qu'un noyau de spin I et de moment quadrupolaire Q est compris dans une liaison chimique telle que, à l'état rigide, on puisse lui attribuer la création au voisinage du noyau d'un gradient de champ électrique $q = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ de révolution autour de l'axe de la liaison. En considérant ensuite un déplacement angulaire θ de la liaison autour de sa position moyenne (axe Oz) dans le plan fixe Ozy on trouve pour l'hamiltonien du couplage quadrupolaire une expression de la forme [7]:

$$H = \frac{eQq}{4I(2I-1)} \left[\left(1 - \frac{3}{2} \theta^2 \right) \left(3I_z^2 - I(I+1) \right) + 3\theta (I_z I_y + I_y I_z) - \frac{3}{4} \theta^2 (I_+^2 - I_-^2) \right]$$

ou

$$H = H_0 + H_1 + H_2$$

en définissant

$$I_+ = I_x + iI_y \quad \text{et} \quad I_- = I_x - iI_y.$$

Cette expression nous fournit:

1. La fréquence de résonance ν_q par le terme H_1 (si on néglige l'influence du terme H_2 qui équivaut à un écart à la symétrie cylindrique souvent sans grand intérêt si $I = \frac{3}{2}$) dans lequel on prend pour I_z des valeurs discon-

tinues m , la résonance exigeant ici des transitions $\Delta m = \pm 1$. Ce terme manifeste un gradient de champ apparent :

$$q' = q_0 \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\theta^2} \right)$$

d'où

$$\nu_q = \frac{1}{2\hbar} eQq' \text{ pour } I = 3/2 .$$

La fréquence de résonance ν_q dépendra donc à la fois des mouvements moléculaires — dans une structure géométrique donnée — par θ^2 (effet dynamique) et de la structure géométrique par q (effet statique ou de gradient qui peut être modifié fortement par l'influence des groupements extérieurs à la molécule).

2. La largeur de la raie par les fluctuations de q et de θ^2 autour de leur valeur moyenne : ce seront naturellement les composantes basses fréquences du spectre de θ^2 qui apporteront ici leur contribution. Ce phénomène est semblable à celui d'une fluctuation du champ local en R.N.M. Enfin les processus de relaxation (point 3) interviennent aussi dans l'élargissement de la raie.

3. Le temps de relaxation par les termes H_1 et H_2 qui induisent des transitions $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$ et assurent le couplage énergétique entre le système de spins et le milieu. A ces termes on associe le temps de relaxation T_1 par analogie avec la R.N.M. et on voit qu'ils feront appel aux composantes de Fourier des mouvements moléculaires aux fréquences ν_q et $2\nu_q$.

L'influence de ces différents termes dépendant du type de mouvement moléculaire envisagé, nous allons les passer en revue maintenant.

II. INFLUENCE DES LIBRATIONS DE LA LIAISON CHIMIQUE (TORSIONAL MOTIONS).

Les premières expériences ayant été faites sur des cristaux du type moléculaire dans lesquels on peut supposer en première approximation la molécule comme faiblement liée au milieu cristallin [8, 9, 10], Bayer [6] a pu lier la fréquence ν_q à la température T par l'intermédiaire de la

seule relation $\overline{\theta^2}(T)$ où pour chaque oscillateur harmonique quantique on aurait :

$$\overline{\theta^2} = \frac{\hbar}{I\omega} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right).$$

Cette expression intéressante dans le domaine des basses températures comparées à la température caractéristique de chaque oscillateur (20 à 100° K) se réduit vers la température ordinaire à la relation classique :

$$\overline{\theta^2} = \frac{k}{C} T$$

d'où

$$\frac{1}{\nu_q} \frac{d\nu_q}{dT} = - \frac{3}{2} \frac{k}{C}$$

où C est la constante de rappel du mouvement de libration.

C'est ainsi que Bayer a pu vérifier à partir des fréquences Raman du transdichloréthylène un bon accord entre ses prévisions et la relation expérimentale $\nu_q(T)$. De même pour les temps de relaxation l'accord était satisfaisant. Quant à la largeur de raie l'expérience montrait qu'il fallait pour ce type de corps surtout considérer le couplage magnétique dipôle-dipôle et que souvent l'élargissement provenait du champ créé par les protons les plus proches ainsi qu'il est courant en R.N.M.

Mais cet aspect simple de l'interprétation de la loi $\nu_q(T)$ prêtait à discussion car elle supposait, d'une part, des oscillateurs moléculaires dont les paramètres seraient indépendants de la structure géométrique (volume) et, d'autre part, un gradient « fixe » q_0 , insensible aux mouvements de la liaison et aux perturbations des groupements environnants (perturbations dépendant aussi de la structure géométrique du réseau). Divers auteurs cherchant soit à interpréter les écarts à la loi de Bayer, soit à introduire les variations de q_0 ont abouti par des voies différentes à des expériences semblables telles que l'influence d'une pression statique sur la résonance quadripolaire où la perturbation de cette résonance par l'introduction d'impuretés dans le réseau cristallin. Il faut ici signaler une des difficultés des interprétations des résultats donnés par la R.N.Q. ; alors que ce procédé est d'une sensibilité extrême à toute perturbation (une variation de température de 1° provoque un déplacement de la raie de quelques kilohertz, déplacement parfois supérieur à la largeur de la raie) il est nécessaire de comparer des résultats aussi précis avec les études cristallographiques ou les spectres Raman pour

lesquels l'absence de mesures à basse température ou la dispersion des résultats (voir le cas de $p \text{ } \varnothing \text{ Cl}_2$) se présentent comme une gêne sérieuse.

Cherchant à interpréter les écarts à la loi de Bayer et discutant du couplage des oscillateurs moléculaires dans le réseau, Dreyfus et Dautreppe [11] ont mis en évidence dans le paradichlorobenzène ($p \text{ } \varnothing \text{ Cl}_2$) une variation des paramètres des oscillateurs avec la température, donc avec le volume. Pour séparer ensuite les effets de température et de volume, ils ont entrepris l'étude de l'influence d'une pression statique [12, 13] sur les raies de résonance de $p \text{ } \varnothing \text{ Cl}_2$ et de HgCl_2 . Si pour le premier corps du type moléculaire très marqué la pression agissait (à température ordinaire) dans le même sens qu'une diminution de volume par refroidissement, pour le chlorure mercurique à caractère ionique plus marqué la pression agissait en sens opposé, faisant apparaître un effet prépondérant de la dépendance de ν_q avec q_0 (effet statique). Suivant le même raisonnement, ces auteurs ont été amenés à envisager l'influence d'impuretés [14] introduites dans le réseau, sur les vibrations moléculaires. La présence d'impuretés se traduit alors par un élargissement de la raie de résonance jusqu'à sa disparition pour des taux faibles d'impuretés (5% de $p\text{Cl}_2 \text{ } \varnothing$ dilué dans $p\text{Br}_2 \text{ } \varnothing$).

Parallèlement à ces travaux et parfois suivant une idée de départ différente, plusieurs équipes de chercheurs américains étaient amenées à faire les mêmes expériences. Leurs études détaillées sur les effets de pression [15, 16, 17] confirmaient la nécessité d'attribuer une importance plus grande au terme statique q_0 en fonction du volume. Une série de mesures sur la perturbation apportée en R.N.Q. par les impuretés du cristal confirmaient encore l'importance de ce terme [18, 19]. Par ailleurs, Duchesne proposait [20] de lier les modifications de q_0 aux vibrations longitudinales de la liaison (« stretching ») mais cet effet exige une connaissance plus précise de la structure électronique de la molécule; cependant il faut aussi signaler ses travaux en collaboration avec Monfils [21] sur l'influence des impuretés introduites dans le réseau cristallin parmi les premiers de cette série.

Après ces considérations sur les relations entre fréquence de résonance quadrupolaire et mouvements moléculaires, nous constatons que, partant du schéma simple de Bayer, les divers chercheurs qui se sont attachés à ce problème en ont fait apparaître toute la complexité; ceci explique que bien souvent un résultat soit fragmentaire en ce sens qu'il imposait de faire les approximations nécessaires pour se ramener à un modèle simple. Mais cette complexité ne fait que trahir l'état de nos connaissances encore imparfaites de l'état solide. Grossièrement, disons que le modèle de Bayer (effet dyna-

mique prépondérant) ne convient que pour les cristaux moléculaires et on a trouvé des composés fortement ioniques pour lesquels l'effet de gradient prend une telle importance qu'on y observe une croissance « anormale » de ν_q à température croissante (cas de WCl_6 [22] et de TiBr_4 [23]).

Quant à l'étude des mouvements moléculaires par l'intermédiaire des largeurs de raie ou des temps de relaxation, elle n'a pas donné, à notre connaissance, matière à des résultats importants, les renseignements fournis par la fréquence de résonance étant souvent suffisants. Comme dans les cristaux moléculaires (pour Cl^{35}), le terme prépondérant dans la largeur de raie est dû au couplage dipolaire des protons les plus voisins, une variation trop importante de cette largeur trahira le mouvement éventuel de ces protons. Nous avons fait appel à cette hypothèse pour expliquer [24] l'apparition d'un mouvement de torsion de $p \text{ } \varnothing \text{ Cl}_2$ autour de l'axe Cl-Cl au voisinage de -80° C . Une autre raison expliquant l'absence de résultats réside dans la technique radioélectrique; d'une part, les largeurs de raies souvent fournies par les détecteurs à superréaction sont sujettes à caution et, d'autre part, seule une technique d'écho de spin [25] donnerait une mesure correcte des temps de relaxation.

Enfin, un moyen de vérifier l'influence des mouvements moléculaires sur la résonance quadrupolaire consiste à juger de l'importance des effets isotopiques. L'expérience la plus probante reste celle de Douglass concernant Cl^{35} dans BCl_3 où les deux isotopes B^{10} et B^{11} sont susceptibles de fournir deux types de molécules ayant des paramètres de vibration différents. Douglass trouve, en effet, deux raies de résonance dont les amplitudes et largeurs confirment ses hypothèses (une étude semblable sur BBr_3 est reportée par Das et Hahn [26, page 48]). Duchesne et ses collaborateurs ont aussi entrepris des mesures sur les corps deutériés [27], pour lesquels ils ont dû faire appel à l'interprétation déjà proposée par Duchesne [20].

III. ETUDE DES SEMI-ROTATIONS (HINDERED ROTATIONAL MOTIONS).

Si l'interprétation des mouvements moléculaires par leurs effets en R.N.Q. n'est pas simple à cause des paramètres divers qui peuvent intervenir, il est évident que pour des mouvements aussi importants que ceux des rotations entravées les effets seront nettement plus marqués et permettront des hypothèses simplificatrices.

Il faut d'abord signaler l'élargissement des raies comme conséquence des fluctuations dans l'environnement des liaisons; cette explication convient particulièrement à la transition λ de H.Cl [28], dans laquelle un chloron se trouve être soumis à l'action de champs électriques variables avec sa situation dès que le désordre s'établit dans le réseau. Mais souvent cet effet sera assez faible car les semi-rotations s'observeront plutôt dans des cristaux moléculaires où la liaison est relativement peu influencée par l'environnement et de nombreux cas traiteront de groupements ayant une symétrie ternaire (type C-Cl₃) pour lesquels les sauts de liaisons se font entre positions identiques.

De nombreux cas de transition de ce type avaient été étudiés à l'aide de la R.N.M., en particulier par GUTOWSKY et ses collaborateurs [29-30]. Signalons aussi une étude [31] sur les mouvements de réorientation de D₂O dans SO₄Li₂, D₂O, par l'intermédiaire du couplage quadrupolaire, apparaissant ici comme un terme perturbateur de la R.N.M. En effet, la fréquence de R.N.Q. du deuton est trop basse pour permettre une étude en R.N.Q. « pure ».

La résonance quadrupolaire s'adressant à des rotations entravées de particules relativement lourdes (Cl ou pour le transdichloréthane 1-2 le groupement C₂H₄ autour de l'axe Cl-Cl), le passage des liaisons au-dessus des barrières de potentiel apparaît, par excitation thermique, à un niveau voisin du sommet de ces barrières, car il semble ici peu indiqué de faire appel à l'effet « tunnel », concevable pour les protons étudiés en R.N.M. Quant à la forme des barrières de potentiel, nous sommes réduit à des simplifications [30] qui leur attribuent une loi de la forme:

$$V = \frac{V_0}{2} (1 + \cos n \vartheta)$$

où n provient de la symétrie du groupe susceptible de rotation. ($n = 3$ pour la rotation d'un groupe C — Cl₃.)

Y. AYANT [7] a développé une théorie où il détaille les deux cas extrêmes: les semi-rotations « lentes » où la probabilité λ d'un saut (infiniment rapide) est très petit devant la fréquence de résonance ν_q ;
les semi-rotations « rapides » où la probabilité λ d'un saut est, par contre, très grand devant la fréquence de résonance ν_q .

Nous avons [32, 33] étudié quelques effets de semi-rotations pour le domaine $\lambda \ll \nu_q$. Comme prévu par Ayant, la raie de résonance des compo-

sés trichlorés ($\text{CCl}_3\text{-COOH}$, $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$) ou du trans $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ disparaît dès que λ est de l'ordre de la largeur de raie, c'est-à-dire pour λ voisin de 10^4 . Nous devons donc espérer la disparition de la résonance une centaine de degrés au-dessous de la température de transition thermodynamique. Cette disparition de la résonance de certains composés trichlorés, dans un domaine de température où nulle transition n'était connue, avait été signalée auparavant par Allen [34].

En reliant la variation de largeur de la raie à la réduction de la durée de vie des états liés sur lesquels on provoque les transitions quadrupolaires, nous avons pu estimer la hauteur de la barrière du potentiel V_0 à partir de :

$$\Delta(\delta\nu) \sim \lambda \sim \omega \exp\left(\frac{V_0}{kT}\right)$$

où ω représente la fréquence de libration de la liaison au fond du puits de potentiel. Nous obtenions de la sorte l'ordre de grandeur des barrières de potentiel entravant la rotation (3000 cal/mol pour $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$, 4500 cal/mol pour CCl_3COOH et 6000 cal/mol pour $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$).

Par ailleurs, en émettant l'hypothèse que la loi de variation de la fréquence de résonance avec la température était principalement déterminée par le mouvement de rotation du groupement CCl_3 autour de l'axe de symétrie, l'approximation de Bayer nous donne :

$$\frac{1}{\nu_0} \frac{d\nu_0}{dt} = -\frac{3}{2} \frac{k}{C} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{R}{V_0}$$

Les valeurs trouvées de la sorte pour V_0 sont très proches de celles déterminées par les effets d'élargissement. Cette dernière hypothèse se justifie par le fait que le calcul de V_0 que nous avons appliqué à des corps du type $-\text{CCl}_3$, qui ne manifestent pas de semi-rotation avant la température ordinaire, donne des valeurs dépassant largement les 10 kcal/mol. Une publication [35] plus récente sur $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$ confirme nos résultats, lesquels ne peuvent que rester approchés, car il est pour le moment difficile d'analyser les phénomènes qui se produisent lors de l'initiation des mouvements de semi-rotation. En effet, ceux-ci peuvent suivre un processus « autocatalytique » qui exigerait de corriger fortement la loi exponentielle prise plus haut pour λ . Enfin, ainsi que le font remarquer Das et Hahn [26] dans leur ouvrage dont documenté sur la R.N.Q., il serait intéressant de mesurer directement le temps de relaxation T_1 , mais malheureusement nous n'avons pas encore vu d'étude de ce genre sur les semi-rotations.

Pour les semi-rotations rapides, Y. Ayant [7] prévoyait une nouvelle fréquence de résonance quadrupolaire liée à ν_q avant amorçage du mouvement de semi-rotation par la relation

$$\nu_r = \frac{\nu_q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

où θ est l'angle entre la liaison chimique considérée (C-Cl) et l'axe de rotation. Nous avons, pour notre part, fait quelques essais infructueux sur $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$ pour retrouver cette nouvelle raie de résonance et avons attribué la difficulté d'observation à un élargissement trop important de la raie. Dodgen et Ragle [36] ont obtenu cette deuxième raie pour le transdichloréthane 1-2 et, du rapport des fréquences, ont pu vérifier que l'angle (voisin de 19°) ainsi mesuré était en accord avec l'angle que fait la liaison C-Cl avec l'axe Cl-Cl autour duquel se ferait la rotation. M. Ragle donnant à cette réunion une communication sur ses travaux, nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails.

IV. ETUDE DES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES.

Excluons ici les transformations vues précédemment pour ne considérer que celles qui n'altèrent guère la liaison étudiée, quelle que soit leur « espèce », vue sous l'angle de la thermodynamique.

Alors que l'on pouvait penser, il y a quelques années, que les transformations allotropiques à basse température (inférieure à -50°C) étaient assez rares, les chercheurs qui ont observé les R.N.Q. à température variable ont découvert de nombreuses transitions qui n'étaient pas signalées dans la littérature. Ceci tient au fait que la fréquence de résonance est extrêmement sensible à toute modification de la structure cristalline; en effet, il suffit d'un déplacement de la raie de quelques kilohertz (soit à peine 1% de la variation de fréquence entre la température ordinaire et celle de l'air liquide) pour la déceler. De plus, à chaque structure cristalline correspond un nombre différent de sites inéquivalents pour les liaisons étudiées, ce qui fait que souvent une transition se décele à la fois par les discontinuités dans la loi $\nu_q(T)$ mais aussi par un changement du nombre de raies de résonance. En règle générale, on observe une diminution du nombre de raies lors des transitions dans le sens des températures croissantes. Donner les références des transitions décelées par la R.N.Q. reviendrait à citer tout l'ensemble des travaux faits dans ce domaine depuis sa mise en « exploitation ».

Nous nous contenterons de signaler l'article de Dean et Pound [18] sur les composés chlorés du benzène. Nous remarquerons aussi la découverte de la phase du paradichlorobenzène qui s'est manifestée par les études du R.N.Q. soit dans le corps additionné d'impuretés [17], soit au cours d'expériences de pression [15]. Pour notre part [24], nous l'avons obtenu par un refroidissement lent d'un monocristal vers -20° C. Et ceci met en évidence les difficultés de ces études inhérentes à l'état solide lui-même, car les transitions observées dépendent beaucoup des traitements thermiques subis par le corps et il n'est pas rare de trouver dans la littérature des résultats différents pour un même corps, différences provenant de la façon d'opérer les variations de température.

A chaque transition correspond une modification dans la largeur de raie et dans les temps de relaxation, mais nous ne possédons guère de renseignements précis, qu'il serait d'ailleurs fort difficile d'interpréter, manquant souvent de renseignements cristallographiques. Pour remédier à ce défaut, lorsqu'on dispose de monocristaux, la R.N.Q. fournit parfois une première étude cristallographique grâce à l'observation des structures fines obtenues par effet Zeeman.

Il reste donc un vaste domaine d'emploi de la R.N.Q. pour l'étude systématique des transformations cristallines sous l'influence de divers paramètres (température, pression, champ électrique), et il faudrait ouvrir un chapitre par grand type de transformation ¹.

Signalons enfin que si les phénomènes de revenu et recristallisation après les chocs thermiques ont été largement étudiés pour les composés métalliques ou ioniques, la R.N.Q. a permis [14] un début d'études dans le cas des cristaux moléculaires.

En conclusion, la R.N.Q. apportera certainement en quelques années de nouvelles connaissances sur le comportement de l'état solide et les renseignements obtenus complèteront heureusement ceux que fournissaient déjà les rayons X, les spectres UV et Raman, l'absorption diélectrique et la R.N.M.

BIBLIOGRAPHIE

1. BLOCH, F., *Phys. Rev.*, 70, 460 (1946).
2. BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 73, 679 (1948).

¹ Rappelons, à ce propos, l'étude [37] par la RNQ du noyau Nb dans le cristal ferro-électrique NbO₃ K.

3. POUND, R. V., *Phys. Rev.*, **79**, 685 (1950).
 4. COHEN, M. H. et F. REIF, *Solid State Physics*, **5**, 321 (1957).
 5. DEHMELT, H. G. et H. KRUGER, *Naturwiss*, **37**, 111 (1950).
 6. BAYER, H., *Zeits f. Physik*, **130**, 227 (1951).
 7. AYANT, Y., *Annales de Physique*, **10**, 487 (1955).
 8. DEHMELT, H. G. et H. KRUGER, *Zeits f. Physik*, **129**, 401 (1951).
 9. ——— *Zeits F. Physik*, **130**, 371 (1951).
 10. KRUGER, H., *Zeits f. Physik*, **130**, 371 (1951).
 11. DREYFUS, B. et D. DAUTREPPE, *Comptes rendus*, **239**, 1618 (1954).
 12. DAUTREPPE, D. et B. DREYFUS, *Comptes rendus*, **241**, 795 (1955).
 13. ——— et B. DREYFUS, *Comptes rendus*, **242**, 766 (1956).
 14. DREYFUS, B., *Annales de Physique*, **3**, 683 (1958).
 15. KUSHIDA, T., G. B. BENEDEK et N. BLOEMBERGEN, *Phys. Rev.*, **104**, 1364 (1956).
 16. GUTOWSKY, H. S. et G. A. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, **105**, 464 (1957).
 17. DEAN, C. et E. LINDTRAND, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1114 (1956).
 18. ——— et R. V. POUND, *J. Chem. Phys.*, **20**, 195 (1952).
 19. SEGEL, S. L. et B. S. LUTZ, *Phys. Rev.*, **98**, 1183 (1955).
 20. DUCHESNE, J., *J. Chem. Phys.*, **25**, 368 (1956).
 21. ——— et A. MONFILS, *Comptes rendus*, **238**, 1801 (1954).
 22. HAMLIN, R. P. et W. S. KOSKI, *J. Chem. Phys.*, **25**, 360 (1956).
 23. BARNES, R. G. et R. D. ENGARDT, *J. Chem. Phys.*, **29**, 248 (1958).
 24. BUYLE-BODIN, M., *Archives des Sciences*, Colloque Ampère (1957).
 25. BLOOM, M., E. L. HAHN et B. HERZOG, *Phys. Rev.*, **97**, 1699 (1955).
HERZOG, B. et E. L. HAHN, *Phys. Rev.*, **103**, 148 (1956).
 26. DAS, T. P. et E. L. HAHN, *Solid State Physics*, Supplement n° 1, « Nuclear Quadrupole Spectroscopy, Academic Press, N.-Y. (1958).
 27. DUCHESNE, J., A. MONFILS et J. GARSON, *Physica*, **23**, 817 (1956).
 28. MEAL, H. C. et H. ALLEN JR., *Phys. Rev.*, **90**, 348 (1953).
 29. GUTOWSKY, H. S. et G. E. PAKE, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950).
 30. POWLES, J. G. et H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1692 (1955).
 31. KETUDAT, S. et R. V. POUND, *J. Chem. Phys.*, **26**, 708 (1957).
 32. BUYLE-BODIN, M., *Annales de Physique*, **10**, 533 (1955).
 33. ——— *Bulletin Inst. Inter. du Froid*, Annexe 1956, 2, p. 151.
 34. ALLEN, H. C., *J. Phys. Chem.*, **57**, 501 (1952).
 35. TATSUZAKI, I. et Y. YOKAZAWA, *J. Phys. Soc. of Japan*, **12**, 802 (1957).
 36. DODGEN, H. W. et J. L. RAGLE, *J. Chem. Phys.*, **25**, 376 (1956).
 37. COTTS, R. M. et W. D. KNIGHT, *Phys. Rev.*, **96**, 1285 (1954).
-