Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 10 (1957)

Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Esquisse des recherches récentes effectuées au laboratoire de spectroscopie des radiofréquences de l'université de Liège

Autor: Duchesne, Jules

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738791

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: 08.07.2025

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

Esquisse des recherches récentes effectuées au Laboratoire de spectroscopie des radiofréquences de l'Université de Liège [1]

par Jules Duchesne
Institut d'astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique

A. Nature des liaisons chimiques

1. *Constantes de couplage nucléaire quadripolaire et vibrations moléculaires*

Le problème de l'interprétation du signe et de la grandeur de q à la position d'équilibre a fait l'objet de nombreux travaux, tant pour les molécules à liaisons ioniques [1] que covalentes [2]. D'un autre côté, la question de l'évolution de l'interaction quadripolaire, donc de q, avec le nombre quantique de vibration v a pu être posée récemment grâce à l'obtention de données par la résonance électrique et magnétique dans les jets moléculaires et par la spectroscopie des microondes. C'est ainsi que Zeiger et Bolef [3] dans leur analyse ont adopté une expression de la forme

$$(eqQ)_{\text{halogène}} = (eq_0Q)_{\text{halogène}} + (eq_vQ)_{\text{halogène}}\, v ,$$

pour représenter leurs résultats relatifs à des molécules diatomiques halogénées. Dans cette formule, qui indique une variation linéaire de eqQ avec v, eq_0Q est la constante d'interaction quadripolaire en l'absence de vibration. Il est cependant à noter qu'une variation non linéaire a été mise en évidence tout récemment [4]. Parallèlement aux recherches concernant l'interprétation de eq_0 Q, dont je ne discuterai pas ici, il paraissait dès lors souhaitable d'examiner l'origine du terme eq_v Q. On peu reconnaître facilement un fait essentiel en considérant les valeurs des interactions quadripolaires des molécules de halogénures alcalins qui ont été étudiées [4, 5] ($Li^6 Cl^{35}$, $Li^6 Cl^{37}$, $Li^7 Br^{81}$, $Li^7 I^{127}$, $Na^{23} I^{127}$, $K^{39} Cl^{35}$,

[1] The research reported in this document has been sponsored in part by the Air Research and Development Command, United States Air Force, under Contract AF 61 (514)-1212, through the European Office, ARDC.

$K^{39}Br^{79}$, $Rb^{85}Cl^{35}$), ainsi que celles du chlorure de thallium [3] ($Tl^{205}Cl^{35}$): $(q_v)_{\text{halogène}}$ est caractérisé par un signe positif commun à tous les éléments du groupe [1]. Il est bien connu [6] que les liaisons des molécules de halogénures alcalins sont essentiellement ioniques à l'équilibre et présentent seulement une petite contribution de caractère covalent. Toutefois, les courbes d'énergie indiquent qu'au-delà de l'équilibre la structure covalente tend à devenir relativement plus stable que la structure ionique. Dès lors, lorsque la distance internucléaire s'accroît, c'est-à-dire quand le nombre quantique v augmente, on peut s'attendre à une augmentation de la proportion de structure covalente dans l'hybride de résonance. Les liaisons covalentes dans le cas des halogénures alcalins et de $Tl^{205}Cl^{35}$ sont réalisées au moyen d'un électron p_z de l'orbitale de valence de l'atome de halogène. C'est donc ce type d'électron qui détermine essentiellement la valeur de $(q_v)_{\text{halogène}}$ et son signe. Dans ces conditions, à cause du déficit d'électron p_z [2], il faut que $(q_v)_{\text{halogène}}$ soit positif. Ce modèle que nous avions adopté dès 1952 [7], qui rend actuellement bien compte des signes observés dans tout un ensemble de molécules, reçoit donc ici une confirmation significative. Si, maintenant, l'on examine comment q évolue en grandeur dans cette classe de molécules, on trouve des résultats remarquables que nous illustrerons par deux exemples. Dans le cas de $K^{39}Cl^{35}$, à partir de $(eqQ)_{Cl}/h = -0{,}040, -0{,}075, -0{,}237$, et $-0{,}393$ Mc/sec pour v = 0, 1, 2 et 3, respectivement, on obtient $q_{Cl} = 0{,}00646, 0{,}01211, 0{,}03828, 0{,}06348$ (en unités 10^{15}). Dans le cas de $Na^{23}I^{127}$, on trouve $q = 5{,}84967, 5{,}95435, 6{,}02345, 6{,}10089$ (en unités 10^{15}) pour v = 0, 1, 2, 3, respectivement. On est frappé par le fait que la variation de $q_{\text{halogène}}$, c'est-à-dire q_v, ne dépend pas sensiblement de la valeur de $q_{\text{halogène}}$ à la position d'équilibre, qui est pratiquement nulle pour KCl et est mille fois supérieure dans Na I. En d'autres termes, que l'on ait au départ une liaison ionique presque pure comme pour KCl ou que l'on soit en présence d'un pourcentage de liaison covalente d'environ 10% comme pour Na I, l'expansion moléculaire par nombre quantique v entraîne une augmentation de même ordre de la proportion de structure covalente. Cette propriété, qui reste vraie dans tout le groupe, conduit donc à la proposition que la nature d'une liaison chimique est d'autant plus sensible à une expansion moléculaire qu'elle est de type plus pur. Il est dès maintenant évident

---

[1] Il est à noter que dans le seul cas de $Rb^{85}Cl^{35}$ q_0 et q_v sont de signes contraires. On peut donc prédire que eQq doit changer de signe pour $v \cong 6$.

que q_v n'est pas une grandeur dont la sensibilité convient particulièrement à classer les halogénures. Par contre, l'expression $A = |\Delta q/q \times \Delta r|$, où les Δ portent généralement sur les quatre premiers nombres quantiques de vibration et où r est la distance internucléaire, est une fonction beaucoup plus adéquate. En désignant par U_p la proportion de structure covalente, on trouve que dans la classe de molécules en cause la relation simple

$$U_p A = \text{constante} ,$$

que nous avons indiquée en 1956 [8] sous une forme légèrement différente, est approximativement vérifiée. Ceci ne fait d'ailleurs que traduire le fait déjà remarqué de la quasi-invariance de q_v. Si l'on se tourne maintenant vers les cations ($Li^7 F^{19}$, $K^{39} F^{19}$, $K^{39} Cl^{35}$, $K^{39} Br^{79}$, $Rb^{85} F^{19}$, $Rb^{85} Cl^{35}$ ont été étudiés) [5, 9], on s'aperçoit que pour former une liaison covalente lors de l'extension moléculaire il faut faire intervenir non pas un électron p_z, comme pour les halogènes, mais un électron s. Il en résulte que dans le processus de transformation de M^+ (cation) en M n'apparaît qu'une orbitale s supplémentaire de symétrie sphérique. Il s'agit donc d'un mécanisme bien différent de celui qui caractérise les anions. Dans ces cas, la relation ci-dessus n'est évidemment plus vérifiée, puisque la formation d'une liaison covalente ne doit pas modifier $(eQq)_{\text{cation}}$, mais l'on trouve que

$$A \simeq \text{constante}.$$

Le fait que q diminue faiblement en valeur absolue avec l'accroissement de r [5, 9) doit résulter au moins partiellement de l'éloignement de la charge de l'anion. L'élément de simplicité dans le comportement des interactions quadripolaires que nous venons de mettre en évidence doit continuer à être l'objet de recherches et de vérifications non seulement dans le groupe des sels halogénés, mais dans d'autres groupes comportant aussi bien les molécules polyatomiques (effet des différents modes normaux de vibration sur eQq) et des liaisons à prédominance covalente. Un travail récent [10] sur $CH_3 Cl$ apporte à cet égard des données sur l'action de la vibration symétrique CCl et l'on peut voir que la relation $U_p A =$ constante du groupe des halogénures alcalins reste encore approximativement vérifiée ! Le nombre de niveaux de vibration accessibles doit aussi être augmenté, grâce à un nouvel effort expérimental. Il ne fait guère de doute que le succès dans la ligne de recherches qui s'ouvre est la condition d'une meilleure compréhension de la réactivité moléculaire. Nous voudrions examiner à

titre d'essai un cas beaucoup plus complexe et voir dans quelle mesure il se laisse traiter dans le cadre des idées développées.

2. *Application à l'étude de la structure fine des raies quadripolaires du γ-hexachlorocyclohexane*

On sait que beaucoup de substances chlorées fournissent pour un isotope de chlore déterminé plus d'une raie de résonance nucléaire quadripolaire pure [11]. Cela provient de ce que dans un cristal des atomes chimiquement équivalents peuvent être entourés de manière différente dans la maille et occuper, par conséquent, des positions non-équivalentes. Dans ce cas, le gradient du champ électrique aux différents noyaux sera différent et il y aura autant de raies de résonance que de q_{zz} de différentes grandeurs. Mais l'effet peut être complexe car aux interactions intermoléculaires peuvent se superposer des interactions intramoléculaires susceptibles de différencier des atomes de même nature. C'est le cas notamment du γ-hexachlorocyclohexane qui a été étudié par Duchesne, Monfils et Depireux [12]. Dans un travail simultané Morino, Miyagawa, Chiba et Shimozawa [13] trouvent des résultats analogues en ce qui concerne les fréquences. Toutefois, ils n'observent que cinq raies au lieu de six. A température ordinaire, par exemple, les six raies de ce composé sont distribuées vers 36 Mc/sec dans un intervalle de fréquence de 1,016 Mc/sec. Il s'agit en fait d'une dispersion considérable et peu usuelle. Or, Van Vloten, Kruissink, Strijk et Bijvoet [14] ont précisément montré par une analyse par rayons X que les liaisons CCl sont caractérisées par des distances interatomiques différentes avec des valeurs extrêmes de 1,74 et 1,82 A. Si nous admettons que l'expansion des liaisons, due principalement aux interactions stériques, se conforme à la même loi que les liaisons ioniques des halogénures alcalins, il est possible en maintenant la constante caractéristique U_p A (en moyenne 15) de ces molécules de déduire la valeur de Δr. On trouve 0,12 A au lieu de 0,08 A observé. En outre, on constate que l'on ne peut obtenir une corrélation satisfaisante entre les distributions relatives aux deux grandeurs (couplage quadripolaire et distance interatomique) qu'en adoptant le même sens pour leur variation, ce qui est conforme à l'idée d'une augmentation de covalence des liaisons avec la distance. L'accord est satisfaisant. Dans le cas de l'isomère α, que nous n'avons pas étudié en détail, les mesures des auteurs japonais [13] conduisent à $\Delta r = 0{,}14$ A, au lieu de 0,04 A observé [15]. La corrélation entre

couplages quadripolaires et distances interatomiques est moins nette. Il est impossible en ce moment de distinguer si le désaccord obtenu dans ce cas indique une faiblesse manifeste de l'extension théorique ou bien provient de l'incertitude qui peut affecter la détermination des distances interatomiques CCl. En tout état de cause, ce type de recherches doit faire partie d'une ligne plus vaste qui doit comprendre l'évolution des moments dipolaires électriques avec les vibrations [16]. Nous sommes aussi occupés à l'étude de l'effet Zeeman des différentes raies du γ-hexachlorocyclohexane.

3. *Effets isotopes en résonance nucléaire quadripolaire*

Peu de recherches ont été effectuées jusqu'ici dans le domaine de l'effet isotope, basé sur la substitution hydrogène-deutérium. Le premier travail publié se rapporte à la raie de résonance observée dans l'acide chlorhydrique léger et lourd [17]. Dans ce cas, l'accroissement considérable de 2 Mc/sec, pour eQq égal à environ 50 Mc/sec pour le Cl^{35}, en passant de HCl^{35} à DCl^{35} ne semble pas avoir été expliqué. Duchesne, Monfils et Garsou [18] ont examiné le comportement isotopique lors d'une substitution hydrogène-deutérium dans le radical méthyle de $CH_3\,Br^{79}$, CH_3Br^{81} et $CH_3\,I^{127}$. On obtient une diminution de eQq de 1 Mc/sec pour le brome et de 3,5 Mc/sec pour l'iode pour des eQq de 500 et 1700 Mc/sec respectivement. Ces changements indiquent des variations d'environ un demi et un quart pour-cent dans l'ionicité des liaisons. A l'état gazeux, par spectroscopie des microondes, l'effet est de même sens, mais deux à trois fois plus important [19]. Quand on compare l'effet isotope à l'effet vibrationnel sur eQq, on s'aperçoit que ce dernier est beaucoup plus faible. En effet, en passant de l'état $v = 0$ à $v = 1$ (vibration CCl), eQq_{Cl} de CH_3Cl^{35} augmente d'environ 0,1 Mc/sec [10]; par contre, en passant de CH_3Cl^{35} à CD_3Cl^{35} la même grandeur diminue d'environ 0,3 Mc/sec, ce qui indique un accroissement de 0,5% dans la proportion de structure ionique. Or, lors de la substitution isotopique, la distance CCl est pratiquement invariante [19], ce qui n'est pas le cas de l'excitation vibrationnelle. Il est donc clair que les facteurs responsables de ces faits sont de nature tout à fait différente. En accord avec Miller, Aamodt, Dousmanis, Townes et Kraitchman [19] on doit admettre que l'effet isotope est dû à la diminution d'électronégativité induite dans l'orbitale hybride émanant du carbone par les modifications dimensionnelles de CD_3 par rapport à CH_3. Cette hypothèse

permet en outre de comprendre la légère diminution de l'effet quand on passe aux dérivés bromés et iodés. Il est remarquable qu'à l'état condensé, l'effet isotope est très différent de ce qu'il est à l'état gazeux. La signification de ce fait reste à élucider. Alors qu'à l'état solide, $\Delta eQq/eQq$ ne dépend guère du halogène fixé sur le radical méthyle, on trouve un écart considérable à l'état gazeux.

B. Action des radiations de haute énergie sur la matière

1. *Effet des impuretés sur l'intensité des raies quadripolaires*

Duchesne et Monfils (20) ont récemment établi que l'addition de faibles quantités d'impuretés dans un cristal moléculaire provoque l'élargissement de la raie quadripolaire et une diminution de l'aire correspondante caractérisant un noyau du composé principal. Ainsi, pour une concentration de 10^{-3} molaire de para-dibromobenzène dans le paradichlorobenzène on observe déjà un effet, et pour d'autres couples, comme par exemple le para-dichlorobenzène — para-diiodobenzène, la limite de sensibilité est encore beaucoup plus basse, selon Segel et Lutz [21]. Pour des concentrations assez élevées on peut observer un changement de la fréquence de résonance. C'est ainsi que, selon Dean [22], 10% molaire de para-dibromobenzène dans le para-dichlorobenzène augmentent la fréquence de résonance du Cl^{35} de 6 Kc/sec. Une interprétation de ces phénomènes a été proposée d'abord par Monfils et Grosjean (23) et ensuite par Dreyfus et Dautreppe [24], selon la même ligne de pensée faisant intervenir un rayon d'action des perturbations causées par différentes impuretés. Monfils et Grosjean [23] ont montré que l'intensité de la raie quadripolaire décroît exponentiellement avec la concentration molaire C de l'impureté selon la relation

$$\frac{I}{I_0} = e^{-v_r C} ,$$

où v_r est le volume efficace de la molécule perturbante lorsqu'on prend comme volume unitaire celui de la molécule perturbée. Il résulte de ces travaux que toute cause de perturbation de la structure locale d'un cristal est capable de provoquer un désordre susceptible de contribuer à une modification de l'intensité des résonances quadripolaires. Il était donc naturel de penser que les dommages induits dans la matière solide par des

rayonnements de haute énergie pourraient, de la même manière, se man fester par une action sur l'intensité des raies. C'est vers l'observation e l'analyse de ces effets que nous avons dès lors orienté les recherches.

2. *Action du rayonnement γ du Co^{60} sur la matière en phase solide*

Les cristaux organiques offraient un champ d'investigation particulièrement intéressant. Leur variété et la possibilité de modifier de manière systématique les types de liaisons chimiques étaient des facteurs hautement favorables. Nous avons adopté le rayonnement γ, qui agit principalement par effet photoélectrique et par effet Compton sur les électrons formant les molécules cristallines. La source de 200 curies utilisée était le Co^{60} donnant un rayonnement d'une énergie égale à 1,33 Mev, ce qui ne suppose pas une production signficative de paires d'électrons[25r. Le haut pouvoir de pénétration de ce rayonnement a pour conséquence que ses effets peuvent être considérés comme uniformes dans toute l'épaisseur des échantillons que nous avons utilisés. Dans une première étude [26], le para-dichlorobenzène a reçu une dose d'environ 5×10^8 roentgens à 20° C et, dans ces conditions, l'intensité de la raie correspondant à Cl^{35} n'était plus que d'environ 80% de sa valeur initiale. Aucun déplacement en fréquence n'a pu être détecté. La substance, devenue verdâtre, indiquait la présence de nouvelles espèces moléculaires et, en admettant que la loi de variation de l'intensité de la raie soit similaire à celle qui a été déterminée pour les molécules « impures », on pouvait déduire (en adoptant $v_r = 200$) que la concentration des nouvelles particules était de l'ordre de 1 $^0/_{00}$. En sublimant le *p*-dichlorobenzène, on a réussi à séparer les impuretés induites et l'on a pu ainsi confirmer cette valeur en ordre de grandeur, en sorte que l'effet du rayonnement γ est bien largement de nature chimique. Aucun effet de restauration n'a été observé. En vue d'identifier les molécules formées, des recherches, poursuivies par Despireux et Kanarek, sont actuellement en cours. Disposant d'une méthode d'estimation des dommages produits par le rayonnement électromagnétique, méthode que nous comptons d'ailleurs étendre à l'étude d'autres particules, le problème s'est posé d'étudier les relations possibles entre la structure des molécules formant les cristaux et la radiosensibilité. Parmi les nombreuses voies possibles permettant d'aborder cette question, il nous a paru indiqué d'examiner d'abord le comportement de deux substances similaires du point de vue de la distribution géométrique des atomes et de leur nature, mais telles que l'une contienne des électrons π

à l'exclusion de l'autre. L'idée que les composés aromatiques sont plus résistants aux radiations ionisantes que les dérivés aliphatiques a souvent été avancée [27]. Toutefois, parmi les nombreuses données de la radiochimie, on trouve à cet égard peu d'information de nature quantitative et il ne semble pas que des investigations systématiques aient été poursuivies, surtout en phase solide. Notre choix s'est porté sur le couple de molécules para-dichlorobenzène et γ-hexachlorocyclohexane, dont les coefficients d'absorption en rayonnement γ sont peu différents [28] et qui répondent dans une certaine mesure aux conditions exigées. Le spectre de résonance du γ-hexachlorocyclohexane nous était connu par nos recherches antérieures [12] et nous savions que l'intensité des raies était suffisante pour entreprendre le travail en cause. Une des six raies, située à 36,379 Mc/sec à la température de 20° C, a été adoptée. Pour diminuer son intensité relative de 20%, il faut seulement une dose de 4×10^6 roentgens [29]. Aucune restauration n'est observée. Ainsi, au point de vue de la résonance quadripolaire, qui tient compte de l'ensemble des défauts induits, on peut déduire immédiatement (on a vérifié que la concentration des impuretés induites est proportionnelle à la dose de radiation reçue) qu'une même dose de radiation entraîne 125 fois moins de dommages chez le *p*-dichlorobenzène que chez le γ-hexachlorocyclohexane. Toutefois, cette déduction suppose que le volume efficace des molécules impures formées dans les deux substances est le même. L'incertitude sur ce point fait que le rapport de 125 ne peut être considéré que comme ordre de grandeur. Il est cependant à noter que ce rapport est, sous certains aspects sous-évalué, car la raie du γ-hexachlorocyclohexane est assez large et, par conséquent, probablement moins sensible, toutes autres choses égales, que celle qui caractérise le *p*-dichlorobenzène, qui est caractérisé par une raie fine. Un examen, bien qu'encore sommaire, de la radiorésistance de l'hexachlorobenzène qui s'est trouvée élevée [28], nous a convaincu de ce que la sensibilité particulière du γ-hexachlorocyclohexane n'est pas due à la présence d'un grand nombre d'atomes de chlore. Une étude toute récente de Depireux et Van de Vorst [30], sur l'iodoforme ($CHI_3.3S_8$), montre notamment que ce composé est également beaucoup plus sensible au rayonnement gamma que le *p*-dichlorobenzène.

L'hypothèse de l'intervention prépondérante des électrons π dans le mécanisme de la résistance aux radiations de haute énergie sort donc renforcée de cette analyse.

Un second problème se pose maintenant, qui consiste à identifier le

facteur dominant capable d'expliquer les variations de radiorésistance de la matière au sein du groupe même des composés formés d'électrons π. Pour creuser cette question, nous avons adopté l'hypothèse que le facteur en cause pourrait bien être le degré de délocalisation des électrons π et qu'à une délocalisation plus élevée correspondrait une radiorésistance plus forte. La classification des molécules aromatiques selon cet ordre d'idées peut s'effectuer d'après les valeurs de l'anisotropie diamagnétique, qui caractérise précisément l'extension des orbites de ce type d'électrons. L'état d'avancement de nos recherches dans cette direction n'est pas suffisant pour qu'une conclusion définitive puisse être en ce moment formulée. Toutefois, des expériences préliminaires que nous avons effectuées sur le *p*-dibromobenzène [31] montrent que la radiosensibilité de cette molécule se conforme à ce point de vue. Dans le but de mettre en évidence le mécanisme d'absorption des photons γ par les électrons π, nous tentons actuellement de détecter la présence d'un effet d'anisotropie d'absorption dans le cas des monocristaux de *p*-dichlorobenzène. Bien que les premiers résultats semblent plutôt favorables, il est prématuré de se prononcer sur la question en ce moment.

Enfin, la question se pose de savoir dans quelle mesure la méthode quadripolaire utilisée pour l'étude des dommages causés par les rayonnements se défend d'une façon générale. Il est évident que sa sensibilité, qui est de l'ordre de 10^{-3} — 10^{-4}, est beaucoup plus faible que celle qui caractérise la résonance paramagnétique électronique, qui est capable de détecter une concentration de l'ordre de 10^{-6} particules [32]. Toutefois, la méthode quadripolaire présente l'avantage d'intégrer l'ensemble des défauts mécaniques et chimiques, alors que les autres méthodes ne se rapportent qu'à un aspect spécialisé des effets globaux des radiations.

LITTÉRATURE

1. Inglis, D. R., *Revs. Modern Phys.*, *25*, 390, 1953; R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.*, *105*, 158, 1957.
2. Townes, C. H. et B. P. Dailey, *Journ. Chem. Phys.*, *17*, 782, 1949.
3. Zeiger, H. J. et D. I. Bolef, *Phys. Rev.*, *85*, 788, 1952.
4. Marple, D. T. F. et J. W. Trischka, *Phys. Rev.*, *103*, 597, 1956.
5. Honig, A., M. Mandel, M. L. Stitch et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, *96*, 629, 1954.
6. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, New York, 1939.
7. Duchesne, J., *Journ. Chem. Phys.*, *20*, 1804, 1952.
8. —— *Journ. Chem. Phys.*, *25*, 368, 1956.

9. Braunstein, R. et J. W. Trischka, *Phys. Rev.*, *98*, 1092, 1955.
10. Kraitchman, J. et B. P. Dailey, *Journ. Chem. Phys.*, *22*, 1477, 1954.
11. Meal, H. C., *Journ. Chem. Phys.*, *24*, 1011, 1956.
12. Duchesne, J., A. Monfils et J. Depireux, *Comptes rendus*, Paris, *243*, 144, 1956.
13. Morino, Y., I. Miyagawa, T. Chiba et T. Shimozawa, *Journ. Chem. Phys.*, *25*, 185, 1956.
14. Van Vloten, G. W., Ch. A. Kruissink, B. Strijk et J. M. Bijvoet, *Acta Crist.*, *3*, 139, 1950.
15. Haije, H. G., thèse, Utrecht, 1956.
16. Duchesne, J., *Bull. Acad. Roy. Belg.*, *38*, 197, 1952; D. C. McKean, *Journ. Chem. Phys.*, *24*, 1002, 1956.
17. Meal, H. C., *Phys. Rev.*, *90*, 348, 1953.
18. Duchesne, J., A. Monfils et J. Garsou, *Physica*, Amsterdam, *22*, 816, 1956.
19. Miller, S. L., L. C. Aamodt, G. Dousmanis, C. H. Townes et J. Kraitchman, *Journ. Chem. Phys.*, *20*, 1112, 1952.
20. Duchesne, J. et A. Monfils, *Comptes rendus*, Paris, *238*, 1801, 1954.
21. Segel et Lutz, *Phys. Rev.*, *98*, 1183, 1955.
22. Dean, C., *Journ. Chem. Phys.*, *23*, 1734, 1955.
23. Monfils, A. et D. Grosjean, *Physica*, Amsterdam, *22*, 541, 1956.
24. Dreyfus, B. et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, Paris, *243*, 1517, 1956.
25. Davisson, C. M. et R. E. Evans, *Revs. Modern Phys.*, *24*, 79, 1952.
26. Duchesne, J. et A. Monfils, *Journ. Chem. Phys.*, *23*, 1969, 1955; *Physica*, Amsterdam, *22*, 818, 1956.
27. Hentz et M. Burton, *Journ. Am. Chem. Soc.*, *73*, 532, 1951.
28. Depireux, J., résultats non publiés.
29. Duchesne, J., A. Monfils et J. Depireux, *Comptes rendus*, Paris, *243*, 259, 1956.
30. Depireux, J. et A. Van de Vorst, résultats non publiés.
31. —— et J. Duchesne, résultats non publiés.
32. Schneider, E. E., *Disc. of the Farad. Soc.*, *19*, 158, 1955.