

PRÉSIDENCE DU CONSEIL  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Le spectre d'absorption des mélanges  
 $H_2O-D_2O$  à l'état liquide entre  $0,8$  et  $30 \mu$

par

M. CECCALDI, M. GOLDMAN et E. ROTH

Rapport CEA n° **818**

CENTRE D'ÉTUDES  
NUCLÉAIRES DE SACLAY  
SERVICE DE DOCUMENTATION  
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

CECCALDI M., GOLDMAN M., ROTH E.

Rapport C.E.A. n° 818

Le spectre d'absorption des mélanges  $H_2O-D_2O$  à l'état liquide entre 0,8  $\mu$  et 30  $\mu$ .

**Summary.** - Il y a peu de travaux récents sur les bandes d'absorption de  $H_2O$ , HDO et  $D_2O$  à l'état liquide. Nous avons relevé les spectres de ces molécules entre 0,8 et 30  $\mu$ .

Le tableau des bandes d'absorption des molécules HDO et  $D_2O$ , pour lesquelles le relevé de toutes les bandes correspondantes à celles de  $H_2O$  n'était pas encore effectué, a été complété.

Nous avons cherché des modes de représentation commodes des variations de densité optique de certaines bandes de HDO en fonction de la teneur en eau lourde des mélanges étudiés.

1958

9 pages

CECCALDI M., GOLDMAN M., ROTH E.

Rapport C.E.A. n° 818

Absorption spectra between 0,8  $\mu$  and 30  $\mu$  of mixtures of  $H_2O$   $D_2O$  in the liquid state.

**Summary.** - There has been very little work carried out recently on the absorption bands of  $H_2O$ , HDO and  $D_2O$  in the liquid state. We have established the spectra of these molecules in between 0,8 and 30  $\mu$ .

The table of absorption bands of the molecules HDO and  $D_2O$  for which all the bands corresponding to those for  $H_2O$  had not been established has been completed.

We have sought a convenient method of representing the variations in optical density of certain HDO bands as a function of the concentration of heavy water in the mixtures studied.

1958

9 pages

complexe avec plusieurs maxima de 300 à 500  $cm^{-1}$  de 300 à 500  $cm^{-1}$  analogues dans le cas de HDO et  $D_2O$  [4]. Mais PLYLER et ACQUISTA ont établi qu'il s'agit dans le cas de  $H_2O$ , d'une bande extrêmement large mais sans structure [7]. Nous avons repris l'étude du spectre des trois espèces de molécules d'eau entre 0,8 et 30  $\mu$ .

### Appareillage

Nous avons utilisé deux spectromètres différents:

(1) dans le proche I.R. un appareil de montage type Wadsworth avec un prisme en FLi, la détection étant effectuée au moyen d'une cellule photorésistante au sulfure de plomb ou au tellure de plomb.

(2) au-delà de 2500  $cm^{-1}$  un spectromètre Perkin Elmer double faisceau, modèle 21c muni d'un jeu de prismes en  $F_2Ca$ ,  $ClNa$ ,  $BrK$  et  $BrCs$ . Les densités optiques étant très élevées dans la région des bandes fondamentales même sous très faible épaisseur, nous avons comparé les

\* Commissariat à l'Énergie atomique. Section des Isotopes Stables. Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Saclay (S. et O.) France.

## Le spectre d'absorption des mélanges $H_2O-D_2O$ à l'état liquide entre $0,8 \mu$ et $30 \mu$

M. CECCALDI, M. GOLDMAN et E. ROTH\*

**Abstract**—We have investigated by more precise methods the bands of liquid  $H_2O$ , HDO and  $D_2O$  in the near infrared up to  $35 \mu$ . We have used two spectrometers: for the near infrared one instrument with a Wadsworth-mounted LiF prism, and PbS or PbSe photoelements; above  $2.5 \mu$  a double-beam Perkin-Elmer spectrometer, with  $CaF_2$ , NaCl, KBr and CsBr prisms. As the optical densities of the absorption cells were very high we compared the samples with neutral plates or gratings having a constant optical density of the same order.

OH (and OD) valency-bands obtained from  $H_2O$  and HDO (or  $D_2O$  and HDO) did not show any significant difference in frequency. We found a sharp DO-band at  $16.8 \mu$  and indications of an HDO-band near  $15 \mu$ . These bands only exist in the liquid state and must probably be attributed to intermolecular vibrations. To the  $H_2O$  band we would assign a wave-length of  $13.1 \mu$  instead of  $14.5 \mu$ . None of these bands shows any structure. The combination-bands of these intermolecular vibrations could possibly explain the well-known bands at  $2135 \text{ cm}^{-1}$  ( $H_2O$ ) and  $1550 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_2O$ ) and moreover the corresponding HDO-band we found at  $1820 \text{ cm}^{-1}$ .

**Resumé**—Il y a peu de travaux récents sur les bandes d'absorption de  $H_2O$ , HDO et  $D_2O$  à l'état liquide.

Nous avons relevé les spectres de ces molécules entre  $0,8$  et  $30 \mu$ .

Le tableau des bandes d'absorption des molécules HDO et  $D_2O$ , pour lesquelles le relevé de toutes les bandes correspondantes à celles de  $H_2O$  n'était pas encore effectué, a été complété.

Nous avons cherché des modes de représentation commodes des variations de densité optique de certaines bandes de HDO en fonction de la teneur en eau lourde des mélanges étudiés.

Le spectre des variétés isotopiques de l'eau à l'état liquide a été étudié notamment par ELLIS et SORGE qui ont décrit les vibrations fondamentales et les premiers harmoniques de  $H_2O$ , HDO et  $D_2O$ . Divers auteurs ont complété ce travail mais en se limitant en général à des domaines de fréquence plus étroits, ou à une seule variété isotopique [1, 2, 3]. Une vibration intermoléculaire a été décelée dans  $H_2O$ , dans le spectre Raman puis dans le spectre I.R. SOHM lui assignait une structure complexe avec plusieurs maxima de  $800$  à  $300 \text{ cm}^{-1}$  et obtenait des résultats analogues dans le cas de HDO et  $D_2O$  [4]. Mais PLYLER et ACQUISTA ont établi qu'il s'agit dans le cas de  $H_2O$ , d'une bande extrêmement large mais sans structure [7]. Nous avons repris l'étude du spectre des trois espèces de molécules d'eau entre  $0,8$  et  $30 \mu$ .

### Appareillage

Nous avons utilisé deux spectromètres différents:

(1) dans le proche I.R. un appareil de montage type Wadsworth avec un prisme en FLi, la détection étant effectuée au moyen d'une cellule photorésistante au sulfure de plomb ou au tellure de plomb.

(2) au-delà de  $2500 \text{ cm}^{-1}$  un spectromètre Perkin Elmer double faisceau, modèle 21c muni d'un jeu de prismes en  $F_2Ca$ ,  $ClNa$ ,  $BrK$  et  $BrCs$ . Les densités optiques étant très élevées dans la région des bandes fondamentales même sous très faible épaisseur, nous avons comparé les

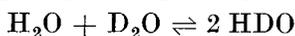
\* Commissariat à l'Énergie atomique. Section des Isotopes Stables. Centre d'Études Nucléaires de Saclay. Saclay (S. et O.) France.

absorptions des échantillons à celles de grilles de densité optique fixe, du même ordre de grandeur que celle de la cuve remplie de l'échantillon étudié.

L'appareil Perkin Elmer est thermostaté à 31°C et tout notre matériel cuves et liquides, était maintenu à la même température.

Le relevé des bandes de la molécule D<sub>2</sub>O a été fait sur de l'eau titrant plus de 99,7 pour cent mol. en D<sub>2</sub>O, celui des bandes de la molécule HDO sur des eaux mixtes de composition diverses.

En effet, lorsqu'on mélange H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O, l'équilibre



s'établit instantanément et est régi par l'équation:

$$\frac{(\text{HDO})^2}{(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})} = K$$

la constante  $K$  est égale à 3,80 à 25°C.

Le tableau n° 1 donne les valeurs des concentrations à l'équilibre des trois espèces de molécules pour différents mélanges initiaux de H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O.

Tableau 1. Equilibre  $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HDO}$

Pour cent H <sub>2</sub> O initial	Pour cent D <sub>2</sub> O initial	à 25°C $K = 3,80$			à 100°C $K = 3,87$		
		H <sub>2</sub> O eq.	HDO eq.	D <sub>2</sub> O eq.	H <sub>2</sub> O eq.	HDO eq.	D <sub>2</sub> O eq.
97,5	2,5	95,06	4,87	0,06	95,06	4,87	0,06
90	10	81,04	17,91	1,04	81,03	17,95	1,03
80	20	64,13	31,73	4,13	64,09	31,83	4,09
55	45	30,57	48,86	20,57	30,46	49,01	20,46
50	50	25,33	49,34	25,33	25,21	49,58	25,21
45	55	20,57	48,86	30,57	20,46	49,01	30,46
20	80	4,13	31,73	64,13	4,09	31,83	64,09
10	90	1,04	17,91	81,04	1,03	17,95	81,03
2,5	97,5	0,06	4,87	95,06	0,06	4,87	95,06

Ce tableau donne, à 25 et 100°C la composition à l'équilibre en: H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O de l'eau résultant d'un mélange de H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O purs.

### Bandes de vibrations fondamentales

Le profil de la bande de valence OH (vers 3400 cm<sup>-1</sup>) est régulier sans structure, à la température étudiée. Celui de la bande OD à 2500 cm<sup>-1</sup> présente de faibles accidents.

Ces bandes sont légèrement dissymétriques.

Il s'agit peut-être d'une interaction de la fréquence fondamentale avec les vibrations intermoléculaires analogue à celle décrite pour les raies du spectre Raman [11].

Il peut s'agir aussi de la superposition de deux bandes de profils symétriques: l'une très intense attribuable à la vibration assymétrique  $\nu_3$ , l'autre très faible attribuable soit à la vibration symétrique  $\nu_1$ , soit à l'harmonique  $2\nu_2$ .

On pourrait essayer de lever cette incertitude en étudiant l'influence de la température et de la mise en solution de sels sur la position et la forme de cette bande [12].

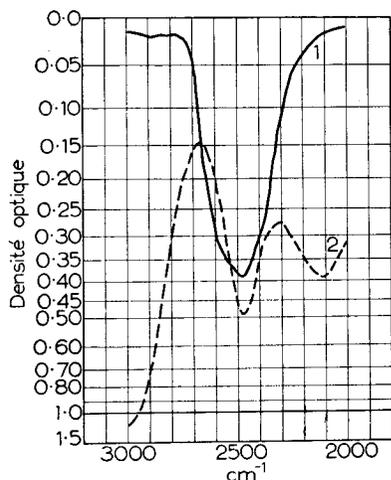


Fig. 1. Comparaison de la bande de valence OD dans  $D_2O$  sous très faible épaisseur (courbe 1) et dans un mélange  $H_2O-D_2O$  à 3% de  $D_2O$  dans une cuve 1/100 mm (courbe 2).

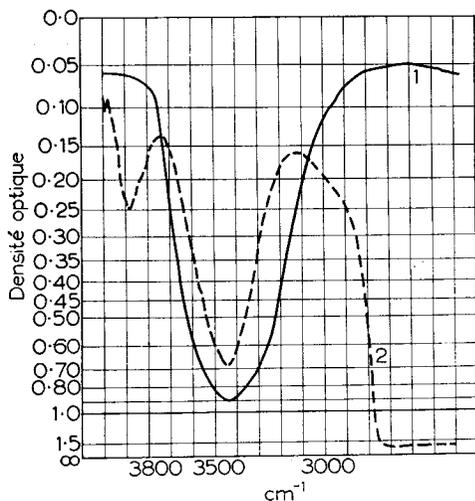


Fig. 2. Comparaison de la bande de valence OH dans  $H_2O$  (sous très faible épaisseur (courbe 1) et dans un mélange  $H_2O-D_2O$  à 99,8% de  $D_2O$  dans une cuve de 5/100 mm (courbe 2).

Nous avons comparé les positions des bandes de valence appartenant aux molécules symétriques et asymétriques. La position de la bande située à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  est la même pour la molécule HDO (absorption d'un mélange à 99,8 pour cent  $D_2O$  dans une cuve 5/100 mm à faces  $F_2Ca$ ) et pour la molécule  $H_2O$  (absorption d'une pellicule de  $H_2O$ ). La largeur considérable de cette bande, plusieurs centaines de  $cm^{-1}$ , ne permet pas d'estimer la précision à plus de  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (figure 1). De

même la bande située à  $2500\text{ cm}^{-1}$  à la même position, à  $\pm 10\text{ cm}^{-1}$  près, dans HDO et  $\text{D}_2\text{O}$  (figure 2).

### Bandes attribuables aux vibrations intermoléculaires

#### Région des fréquences inférieures à $1000\text{ cm}^{-1}$

Vers  $700\text{ cm}^{-1}$  il existe une bande extrêmement large; ne se retrouvant pas dans la vapeur, elle a été attribuée à une interaction moléculaire: MAGAT en a calculé la fréquence en évaluant les énergies de libration de deux molécules autour de l'axe les joignant [10].

CROSS BURNHAM et LEIGHTON effectuent le calcul en considérant l'oscillation de l'atome d'hydrogène entre les atomes d'oxygène [11].

Tableau 2\*

$\nu_1$ $\nu_2$ $\nu_3$ $\nu_L$	$\text{H}_2\text{O}$		HDO		$\text{D}_2\text{O}$	
	vapeur	liquide	vapeur	liquide	vapeur	liquide
0 0 0 1		760		<u>680</u>		<u>595</u>
1 0 0 0	3 653	(3 280)	2 724	2 500	2 672	(2 389)
0 1 0 0	1 595	1 645	1 404	1 460	1 178	1 220
0 0 1 0	3 757	3 400	3 708	3 400	2 788	2 500
0 1 0 1		2 135		<u>1 820</u>		<u>1 550</u>
0 0 1 1		3 970				
0 1 1 1		5 590				
0 1 1 0		5 200				3 800
1 0 1 0		5 600		6 000		5 000
0 0 2 0		} 6 900				4 900
0 2 1 0						
1 1 1 0		} 8 400				
0 1 2 0						6 175
0 3 1 0						
0 0 3 0		} 10 300				
1 2 1 0						7 520
1 0 2 0						
0 1 3 0		<u>11 700</u>				8 400(?)
1 0 3 0		} 13 100				
0 0 4 0						<u>10 000</u>
0 0 5 0						<u>12 360</u>

Fréquences mesurées en  $\text{cm}^{-1}$  —  $\nu_1$ : vibration de valence symétrique  
 $\nu_3$ : vibration de valence antisymétrique  
 $\nu_2$ : vibration de cisaillement  
 $\nu_L$ : vibration intermoléculaire (libration).

\*Pendant que cet article était sous presse, nous avons relevé dans le spectre d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}-\text{T}_2\text{O}$  à 2% de  $\text{T}_2\text{O}$  deux bandes, l'une à  $2\,145\text{ cm}^{-1}$ , l'autre à  $1396\text{ cm}^{-1}$  attribuables respectivement aux vibrations  $\nu_2$  et  $\nu_3$  de HTO.

On peut mettre cette bande en évidence en utilisant des cuves de 1/100 mm d'épaisseur à faces de bromiodure de thallium et en atténuant l'intensité du faisceau de référence par une grille de densité optique 0,8. On peut également utiliser de l'eau en couche très mince sans mettre de grille de compensation dans le faisceau de référence.

Nos mesures sur H<sub>2</sub>O confirment le résultat de PLYLER mais le minimum de la bande, situé à une fréquence supérieure à celle de la bande de CO<sub>2</sub> de 667 cm<sup>-1</sup> serait vers 760 cm<sup>-1</sup>.

Nous avons répété les déterminations avec des prismes de ClNa BrK BrCs pour éviter toute erreur due à des absorptions parasites des prismes.

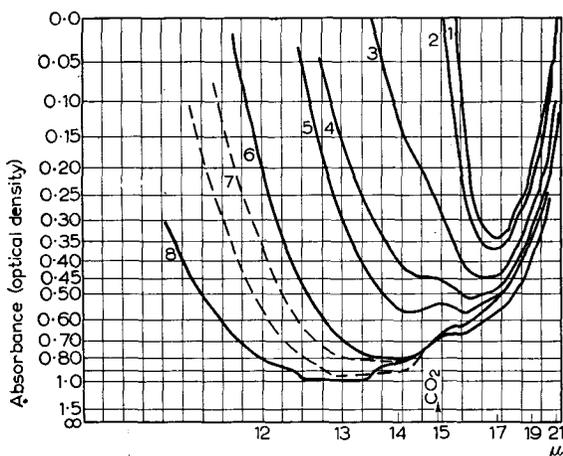


Fig. 3. Absorption d'une série de mélanges H<sub>2</sub>O—D<sub>2</sub>O dans une cuve de 1/100 mm compensée par une grille de densité optique 0,8, de 1000 cm<sup>-1</sup> à 500 cm<sup>-1</sup>

- 1 mélange 99,74% mol. D<sub>2</sub>O
- 2 mélange 92,1% mol. D<sub>2</sub>O
- 3 mélange 79,4% mol. D<sub>2</sub>O
- 4 mélange 69,3% mol. D<sub>2</sub>O
- 5 mélange 61,9% mol. D<sub>2</sub>O
- 6 mélange 43,7% mol. D<sub>2</sub>O
- 7 mélange 29,2% mol. D<sub>2</sub>O
- 8 H<sub>2</sub>O

L'eau lourde présente vers 595 cm<sup>-1</sup> une bande unique mieux définie que la précédente. Cette bande est très sensible aux variations de température. Comme dans le cas de H<sub>2</sub>O on ne retrouve pas la structure décrite par SOHM.

Les mélanges de concentrations intermédiaires en D<sub>2</sub>O présentent des bandes très étalées entre 595 et 760 cm<sup>-1</sup> (figure 3).

Nous n'avons pu calculer exactement les coefficients d'extinction dans cette région à cause des très fortes variations de densité optique et de la valeur élevée de ces densités même pour des cuves très minces

En utilisant la méthode de représentation graphique décrite plus loin il nous semble qu'on peut situer la bande due à HDO vers 680 cm<sup>-1</sup>. L'imprécision dans ce cas provient:

(1) de la proximité des trois bandes, très larges, dues aux trois espèces de molécules, qui coexistent nécessairement dans les mélanges de forte teneur en HDO.

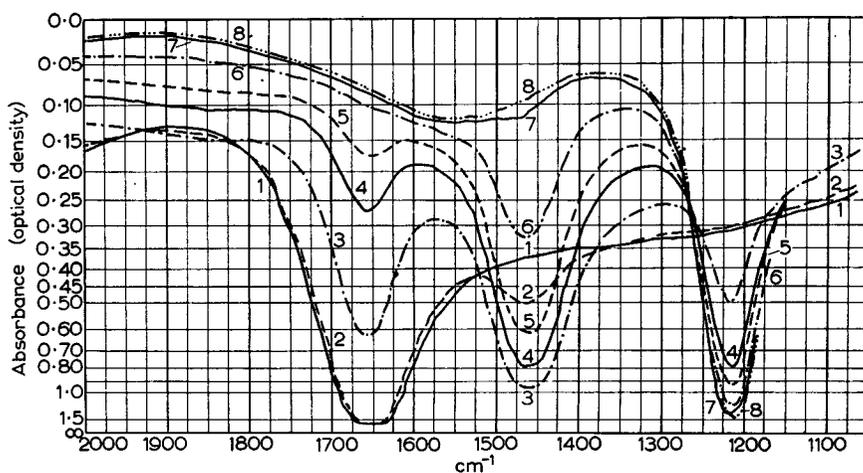


Fig. 4. Absorption de différents mélanges  $H_2O-D_2O$  dans une cuve de 1/100 mm de 2000 à 1100  $cm^{-1}$

1— $H_2O$	5—79,4% $D_2O$
2—4,7% $D_2O$	6—92,1% $D_2O$
3—44,3% $D_2O$	7—99,1% $D_2O$
4—69,3% $D_2O$	8—99,8% $D_2O$

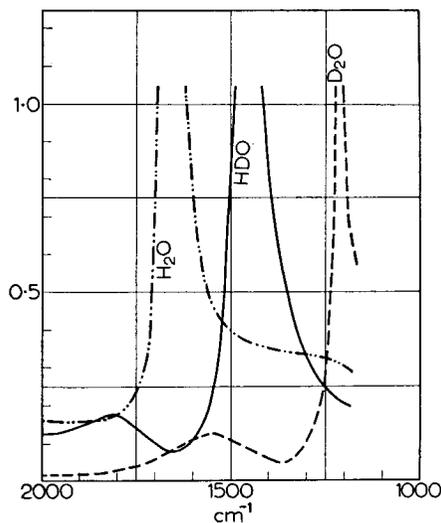


Fig. 5. Coefficients d'extinction de  $H_2O$  et  $D_2O$  de 2000 à 1 100  $cm^{-1}$ .

(2) de la possibilité d'interaction entre des molécules d'eau isotopiquement différentes.

*Région de 2000  $cm^{-1}$*

Les deux bandes, attribuées à l'interaction moléculaire, situées à 2135  $cm^{-1}$  pour  $H_2O$  et 1550  $cm^{-1}$  pour  $D_2O$  sont attribuées à la combinaison des vibrations de cisaillement,  $\nu_2$  et des vibrations intermoléculaires,  $\nu_L$ , décrites ci-dessus.

On a souvent situé la bande  $\nu_2 + \nu_L$  de D<sub>2</sub>O à 1440 cm<sup>-1</sup> alors que sa fréquence est 1550 cm<sup>-1</sup> (figure 4 et 5); cet écart est attribuable à la proximité de la bande  $\nu_2$  de HDO qui influence la précédente même dans les eaux de teneur supérieure à 99,7 pour cent de D<sub>2</sub>O.

Nous avons cherché à mettre en évidence la bande de HDO correspondant aux précédentes. Comme il n'y a pas de bande apparente nous avons utilisé le calcul des coefficients d'extinction moléculaires relatifs aux mélanges en diverses proportions d'eau lourde et d'eau légère dans la région du spectre où cette bande devait se trouver. Comme le montre la figure 5, la bande due à la molécule HDO existe bien et se situe à 1820 cm<sup>-1</sup>.

### Région des harmoniques

Nous avons relevé les spectres dans la région de 3500 à 13000 cm<sup>-1</sup>.

Les résultats ainsi que les précédents sont groupés dans le tableau n° 2.

Les valeurs des fréquences et les attributions des bandes déjà décrites sont essentiellement celles de ELLIS et SORGE [1] et de MAGAT [10]. Les valeurs soulignées une fois correspondent aux bandes mentionnées précédemment; les valeurs soulignées deux fois à d'autres bandes qui n'ont pas été décrites antérieurement à notre connaissance.

Les bandes harmoniques ou de combinaison relative à HDO n'ont pas été toutes mentionnées car les spectres n'ont pas été interprétés assez en détail. La proximité des bandes HDO avec les bandes H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O rend nécessaire le calcul des coefficients d'extinction pour cette interprétation.

### Étude des coefficients d'extinction moléculaire HDO

A cause de l'absorption générale surtout due à H<sub>2</sub>O et de la proximité des bandes H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O lorsqu'on étudie une vibration de HDO on est obligé de tenir compte de la part due à H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O pour calculer l'absorption propre de HDO.

Un mélange de concentration  $C_{H_2O}$ ,  $C_{HDO}$ ,  $C_{D_2O}$  dans une cuve d'épaisseur  $e$  a pour densité optique à la fréquence  $\nu$ :

$$D_\nu = e[\varepsilon_{H_2O}^\nu C_{H_2O} + \varepsilon_{HDO}^\nu C_{HDO} + \varepsilon_{D_2O}^\nu C_{D_2O}] \text{ ou:}$$

$$D_\nu = e[\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3]$$

$C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont complètement déterminés dans une eau mixte de teneur initiale "a" en D<sub>2</sub>O et "1 - a" en H<sub>2</sub>O. On peut donc tracer la courbe:

$$D = f(a) \quad \text{a variant de 0 à 1 (figure 6)}$$

On constate alors que le maximum de D se situe non à  $a = 0,5$  qui correspond à  $C_{HDO}$  maximum, mais à la valeur.

$$a_{\max} \neq \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \right) \right]$$

Cette relation permet de calculer  $\varepsilon_2$ , connaissant  $\varepsilon_1, \varepsilon_3$  et  $a_{\max}$ .

Considérons maintenant la quantité  $d$  qui mesure la différence entre la densité optique réelle et la densité optique que présenterait le même mélange de H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O s'il n'y avait pas formation de HDO.

Si nous traçons la courbe  $d = f(a)$  (figure 6) le maximum  $N$  se trouve à l'abscisse  $a = 0,5$ ; les tangentes aux extrémités de cette courbe se coupent au point  $M$  d'abscisse  $a = 0,5$  également, et l'on a la relation approchée:

$$\frac{NP}{MP} = \frac{1}{2} - \frac{4 - K}{32}$$

Cette relation permet de calculer  $K$ .

Remarquons que cette relation ne dépend ni des coefficients d'extinction, ni donc, de la fréquence étudiée.

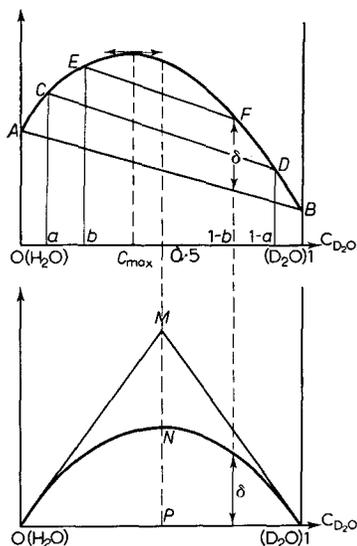


Fig. 6.

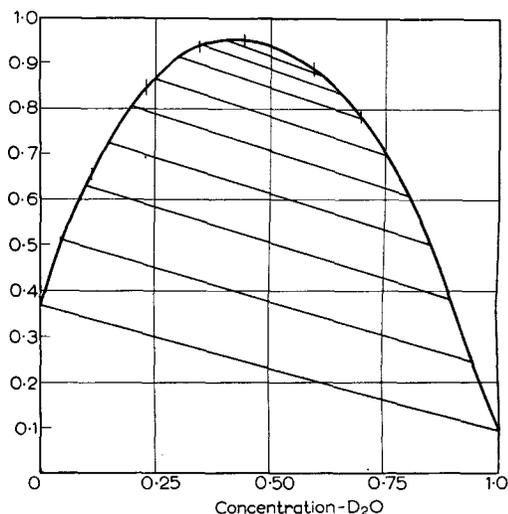


Fig. 7. Densité optique en fonction de la concentration en  $D_2O$  initiale à  $1465 \text{ cm}^{-1}$  (cuve de  $1/100 \text{ mm}$ ).

Pour étudier la correspondance entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques basées sur l'hypothèse de la validité de la loi de Beer Lambert, traçons des droites telles que  $CD$  et  $EF$  les paires de points considérés étant relatifs à des eaux mixtes contenant le même pourcentage de HDO, mais obtenues à partir de mélanges initiaux différents de  $H_2O$  et  $D_2O$  (cf. tableau 1); les droites tracées sur la courbe théorique d'équation

$$D = \varepsilon_1 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)a + (2\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_3)a \left[ 1 - a - \frac{a(1 - a)^2 (4 - K)}{K} \right]$$

doivent être parallèles.

A fin de mieux mettre les écarts en évidence, on trace  $d$  en fonction de la teneur en HDO des mixtes de la façon suivante: de  $A$  vers  $E$  on porte les teneurs croissantes en HDO relatives aux mélanges initiaux de concentration inférieure à 50 pour cent en  $D_2O$ , de  $D$  vers  $B$  les teneurs décroissantes en HDO relatives aux mélanges de concentration supérieure à 50 pour cent en  $D_2O$ . Dans cette représentation si la loi de Beer Lambert est suivie la courbe se compose de deux segments de droite symétriques passant par l'origine.

Nous donnons la courbe expérimentale  $D = f(a)$  et  $d = f(\text{HDO})$  relative à la bande de  $\nu_2$  de HDO à 1460  $\text{cm}^{-1}$  (figures 7 et 8).

Nous avons tracé les courbes correspondantes pour la bande de HDO située à 6000  $\text{cm}^{-1}$  et celle située à 600  $\text{cm}^{-1}$ , le dernier diagramme est peu précis.

La concordance entre les diagrammes théoriques et les diagrammes expérimentaux est satisfaisante. Cependant les écarts constatés étant supérieurs aux erreurs expérimentales estimées, nous cherchons à préciser le rôle relatif des erreurs dues à l'appareillage et celles imputables à une origine physique.

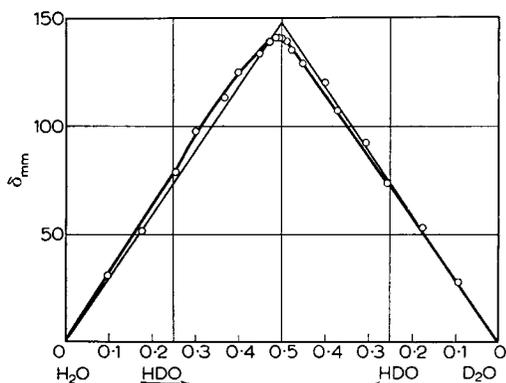


Fig. 8. Ecart en fonction de la concentration en HDO à 1465  $\text{cm}^{-1}$ .

### Bibliographie

- [1] ELLIS J. W. et SORGE B. W. *J. Chem. Phys.* 1934, 560.
- [2] COLLINS J. R. *Phys. Rev.* 1939 **55** 471.
- [3] FOX J. J. et MARTIN A. E. *Proc. Roy. Soc.* 1940 174-235.
- [4] SOHM M. *Z. Phys.* 1940 34-36.
- [5] CURCIO J. A. et PETTY C. C. *J. Opt. Soc. Amer.* 1951 **41** 303.
- [6] ANDREYEV S. N. et BALICHEVA T. G. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1953 **90** 149.
- [7] PLYLER E. K. et ACQUISTA N. *J. Opt. Soc. Amer.* 1954 **44** 505.
- [8] DICKEY F. D. et HOFFMAN J. M. *J. Chem. Phys.* 1955 **23** 1789.
- [9] WELSBAUM S., BEERS Y., et HERRMANN G. *J. Chem. Phys.* 1955 **23** 1603.
- [10] MAGAT M. Thèse, Paris 1936.
- [11] CROSS P. C., BURNHAM J., et LEIGHTON P. A. *J. Amer. Chem. Soc.* 1937 **59** 1134.
- [12] CECCALDI M., THRO C., et ROTH E. *Cahiers de Physique* 1953 **73** 37.