

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Exposé sur les derniers travaux publiés en résonance nucléaire quadrupolaire pure
Autor: Buyle-Bodin, Maurice
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739661>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

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

Exposé sur les derniers travaux publiés en résonance nucléaire quadrupolaire pure

par Maurice BUYLE-BODIN

Ecole d'Ingénieurs Electroniciens, Grenoble

Au cours de cet exposé, nous nous limiterons strictement à des travaux en résonance nucléaire quadrupolaire (R.N.Q.) « pure » dans l'état solide avec l'intention de mettre en évidence l'orientation qu'ont pris les études dans ce domaine depuis la publication de l'ouvrage de synthèse de Das et Hahn [1].

Au cours des dix dernières années, c'est-à-dire depuis la parution des premiers travaux de Dehmelt et Kruger [2] et de la théorie proposée par Bayer [2] pour expliquer la dépendance de la fréquence de résonance avec la température, on a assisté d'abord à une très abondante publication de résultats qui permirent la constitution du catalogue des fréquences de résonance; ce catalogue a permis ensuite d'orienter le choix des corps à étudier selon les phénomènes physiques que l'on désirait mettre en évidence par la R.N.Q. C'est ainsi que les grandes lignes des études par la R.N.Q. étaient toutes tracées dès 1957-1958 et par cette revue nous constaterons que ces dernières années, elles se sont cristallisées sur quelques chapitres tels que les études de la liaison chimique, les études cristallographiques et les effets d'impuretés. Naturellement, nous devons ici faire apparaître les « chapitres » d'études indépendamment les uns des autres en regardant dans un travail sa partie principale, mais il ne faut pas oublier que dans une même publication, on trouvera souvent des résultats ressortissant de plusieurs chapitres car il est évident qu'un spectre Zeeman donnant des renseignements sur la structure cristallographique d'un corps fournit aussi une information sur l'asymétrie du gradient de champ électrique appliqué au noyau, donc sur le caractère de la liaison chimique.

I. APPAREILLAGE

Traisons d'abord des procédés techniques utilisés. On peut avancer que l'appareillage n'a guère subi de modifications importantes depuis les clas-

siques propositions des oscillateurs à superréaction utilisés par Dehmelt et Krüger et des oscillateurs autodynes tels qu'ils furent proposés par Pound et Watkins. Certes, on peut noter des recherches originales pour sortir des oscillateurs à tubes au profit d'oscillateurs paramétriques [3] ou d'oscillateurs à transistors ou à diodes tunnels. Différents essais de ce type ont été entrepris dans tous les laboratoires sans grande conclusion en vue de la R.N.Q. alors qu'ils ont bénéficié d'un certain succès en résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) et en résonance nucléaire magnétique (R.N.M.) (nous renvoyons le lecteur aux documents les concernant). En effet, du point de vue de la recherche, la grande différence entre la R.N.Q. d'une part et les R.P.E. et R.N.M. d'autre part réside dans la nécessité en R.N.Q. de disposer d'un oscillateur aisément ajustable en fréquence, or jusqu'ici ce sont toujours les tubes qui conservent l'avantage d'avoir des paramètres dont la variation avec la fréquence est suffisamment faible pour permettre la réalisation de spectrographes à fréquence continuellement variable.

Notons donc la proposition de spectrographe par les chercheurs russes [4, 5] dans laquelle ils renouvellent l'intérêt de la détection de phase sur le 2^e Harmonique de la modulation de fréquence. Concernant les oscillateurs à superréaction, il est apparu une proposition d'amélioration du couplage entre l'oscillation radiofréquence et le signal de résonance [6], de même qu'un procédé de suppression des bandes latérales [7].

Certains chercheurs utilisant la modulation Zeeman au lieu de la modulation de fréquence particulièrement pour la recherche des raies de N^{14} lorsque le gradient de champ électrique sur N^{14} n'est pas trop asymétrique, il se devait d'apparaître un circuit transistorisé [8] pour fournir le courant rectangulaire nécessaire à cette modulation.

Enfin un spectromètre enregistreur est proposé par Dean [9] dans le but précis d'une détermination des structures cristallographiques, cet appareil recherchant quasi automatiquement le lieu des directions donnant une raie Zeeman en même position que la raie non décomposée. On sait que l'axe de symétrie du cône de ces directions de « non-décomposition » est l'axe Oz de la direction de la liaison chimique: d'où la situation cristallographique des molécules.

II. ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE (Zeeman)

Le dernier spectromètre cité nous introduit dans ce domaine qui a fait l'objet d'études, essentiellement concentrées dans ces trois dernières années

et entreprises surtout par les chercheurs japonais; le principe de cette analyse, énoncé plus haut, est largement détaillé par Toyama [10] et Dean [11].

Notons les analyses du chlorure de cyanuryle [12, 13] qui mettent bien en évidence la symétrie ternaire de la molécule et la structure monoclinique du cristal. De même ont été reprises les structures du *p*-dichlorobenzène [14] et du *p*-dibromobenzène [15] et ont été étudiés l'acide *p*-chlorobenzoïque [14] et le 1-3-5 trichlorobenzène [16]. L'analyse Zeeman a aussi montré que l'axe du gradient de champ électrique dans les cuprites se situait bien selon l'axe *O-Cu-O* [17] et il faut signaler que dans le cristal de IO_3H [18] cette analyse a été menée simultanément sur chacune des transitions $1/2-3/2$ -et $3/5-5/2$ de I^{127} .

III. ETUDE DES LIAISONS CHIMIQUES (excepté N^{14})

Les expériences précédentes fournissent aussi les deux autres axes principaux (perpendiculaires à la liaison) du gradient de champ électrique et le paramètre d'asymétrie de ce champ par la comparaison des positions et des intensités des raies Zeeman obtenues lorsque le champ magnétique statique est perpendiculaire à l'axe principal du gradient de champ électrique (liaison). On obtient de la sorte un renseignement direct sur le type de la liaison, lequel recoupe les renseignements donnés par la fréquence de résonance en rapport avec son caractère d'ionicté. C'est ainsi que de nombreuses études ont été entreprises pour déterminer:

- le caractère de double liaison et l'importance de l'hybridation des orbitales *s* et *p*;
- l'influence sur une liaison donnée des substituants voisins dans la molécule;
- le choix à faire entre plusieurs structures proposées.

En ce qui concerne les propriétés générales, notons tout d'abord la parution d'une étude large relative à l'influence des substituants sur la R.N.Q. du chloron [19], puis, une proposition de relation empirique entre le caractère d'ionicté de l'hybridation des orbitales *s* et les constantes de couplage quadrupolaire [20] et enfin une étude des effets d'induction dans divers composés organiques par la R.N.Q. de *Cl* et de *Br* [21].

Les autres publications dans ce domaine traitent de cas particuliers dont beaucoup constituent des compléments à des études antérieures, complé-

ments apportés par des chercheurs qui désiraient soit préciser le caractère de la liaison, soit faire intervenir des composés complexes. Nous citerons les travaux sur les chloropyrimidines [22], à nouveau le chlorure de cyanurique [23], les halogénures d'arsenic et d'antimoine [24], $HgBr_2$ et HgI_4K_2 [25], le chloranil et son composé avec l'hexaméthylbenzène — [26], l'iodure d'arsenic et ses composés avec le soufre [27], une étude du choix entre les différentes sortes de dichlorohexanone [28]. Enfin, alors que les chlorates, nous le verrons, ont fait l'objet de très nombreuses études, il faut signaler l'apparition des résultats sur les chlorites [29].

IV. COMPOSÉS DE L'AZOTE

Nous avons extrait ces composés car leur étude, longtemps en sommeil, a pris un grand développement ces dernières années, la difficulté des résonances quadrupolaires de N^{14} résidant surtout dans la faiblesse du signal de résonance et sa facile saturation. Cependant, l'intérêt de ces mesures est de faire apparaître simplement l'asymétrie du gradient de champ électrique par un dédoublement des raies de résonance [30].

Citons l'étude des composés amino et amido [31, 32] des nitriles [33, 34], de l'urée et des associations de divers composés [35, 36] et de NH_3 [37].

V. RELATION FRÉQUENCE-TEMPÉRATURE

La variation de fréquence de résonance avec la température a fait à nouveau l'objet de nombreuses expériences pour déterminer l'influence relative sur le gradient de champ électrique, d'une part du mouvement de la liaison et d'autre part de l'interaction avec les voisins environnants. On sait que la théorie de Bayer avait déjà fait l'objet des discussions et de contre-expériences sous la forme d'études sous pression suggérées séparément en 1954 par l'équipe Dreyfus et Dautreppe [38] et en 1956 par l'équipe Kushida-Benedek-Bloembergen [39].

Ces expériences ont été reprises par de nombreux auteurs utilisant principalement les corps traditionnels tels que le *p*-dichlorobenzène et les chlorates [40, 41, 42] faisant à la fois varier la pression et la température. Toutes ces expériences confirment les résultats connus.

Deux études concernant la seule variation de la fréquence en fonction de la température [43, 44] mettent l'accent sur la relation entre la variation de fréquence quadrupolaire et la variation de fréquence des mouvements

de la liaison. Comme prévu par Dreyfus, il faut, pour rendre compte des phénomènes, admettre une diminution des fréquences de pivotement des liaisons à température croissante, l'étude par la R.N.Q. pouvant suppléer l'absence des renseignements par effet Raman. Enfin, on propose la R.N.Q. du chlorate de potassium comme thermomètre [45].

VI. MOUVEMENTS MOLÉCULAIRES — EFFETS ISOTOPIQUES

Dans le même esprit, mais considérant l'influence sur la R.N.Q. de larges mouvements moléculaires, il faut faire apparaître les études sur les corps doués de semi-rotations. La R.N.Q., on le sait, est particulièrement apte à déceler ces mouvements et nous renvoyons le lecteur à un exposé rapide de la question [46]. Ces dernières années ont vu la conclusion d'un travail sur le 1-2 dichloréthane [47] et la publication des résultats sur le 1-2 dibrométhane [48], l'hexachlorobenzène et le 1-2-3 trichlorobenzène [49].

La présence d'isotopes dans certaines molécules donnant selon l'isotope considéré des mouvements différents à la liaison, donc à la fréquence de R.N.Q., on a de la sorte pu mettre en évidence des structures fines sur le chlore solide [50, 51] et sur les composés trihalogénés du Bore à cause de la présence des isotopes B^{10} et B^{11} de masses relativement très différentes [52, 53].

VII. IMPURETÉS — IRRADIATIONS

Comme il avait été proposé [54], on peut influencer sur le gradient de champ électrique en perturbant la structure cristalline par la présence dans le réseau de molécules étrangères quoique proches de celles de l'hôte. Cette fois encore (et concurremment avec les effets de pression) les corps d'étude ont été souvent le *p*-dichlorobenzène et les chlorates [55, 56, 57] étudiés par l'intermédiaire du chloron. Cependant la R.N.Q. de N^{14} a enfin servi à ces expériences pour des solutions solides de nitrate [58]. Il a même été proposé d'étudier certains corps ne se prêtant pas par eux-mêmes à la R.N.Q. en y introduisant à titre d'élément d'épreuve, des molécules étrangères telles que le *p*-dichlorobenzène dont on observe la résonance [59]. Enfin on a aussi observé l'influence du benzène comme impureté dans le chlorobenzène et le 1-2 dibromoéthane [60] pour y constater que sa présence influait sur le mode de cristallisation décelé par la présence de raies parasites pour 1-2 dibromoéthane.

Un autre moyen de créer des impuretés consiste à irradier le corps soit

par les rayons X, soit par des électrons ou des neutrons. Les corps utilisés à l'état pur sont encore le *p*-dichlorobenzène et les chlorates [61, 62]. Dans ce cas aussi il a été proposé par Duchesne et son équipe d'utiliser la R.N.Q. du *p*-dichlorobenzène (particulièrement) sous forme d'impureté comme sonde pour la mesure de la radiorésistance du corps étudié [63, 64].

VIII. RELAXATION SPIN-RÉSEAU

On sait que l'étude du mouvement de la liaison ne peut être complète qu'en y introduisant les données du temps de relaxation spin-milieu T_1 . Dans ces dernières années on a surtout cherché à distinguer dans la constitution de ce temps l'influence relative des transitions $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$, mettant en évidence, contrairement à ce qui était avancé précédemment, que la contribution des transitions $\Delta m = \pm 1$ était loin d'être négligeable devant celle des transitions $\Delta m = \pm 2$.

Les mesures ont encore été menées surtout sur le *p*-dichlorobenzène et les chlorates selon divers procédés. En particulier, à la suite de Bloom, Hahn et Herzog [65] on a vu apparaître un emploi plus généralisé de la méthode des impulsions [66, 67, 68, 69]. Une étude présentée à ce Colloque donne des résultats en accord avec les précédents par la mesure du temps de saturation des raies de R.N.Q.

IX. DIVERS

a) *Changements de phase*

En annexe de ces diverses expériences, les mesures en R.N.Q. ont fait apparaître des changements de phase dans IO_3K [70] et en ont laissé soupçonner pour divers composés iodés et bromés [71].

b) *Métaux*

Si la R.N.Q. pure ne s'était pas encore attaquée à l'étude des métaux, cela tient à ce que le couplage quadrupolaire d'ordinaire faible ne le permettait pas et qu'il était plus intéressant de l'attaquer par le biais de la résonance nucléaire magnétique. Or, pour certains métaux tels que le Gallium et l'Indium, le couplage quadrupolaire trop important interdit l'observation de la R.N.M. mais autorise celui de la R.N.Q.

C'est pour cela que l'on a pu entreprendre des études sur le gallium

[72, 73] et l'indium [74] jusque dans l'état supraconducteur; l'intensité de la raie dans cet état permettant même d'y déterminer la profondeur de pénétration de l'onde radiofréquence.

c) Ferroélectrique

Une étude en R.N.Q. de Nb^{93} dans $KNbO_3$ a permis par la loi fréquence température de déterminer avec précision l'existence de trois phases [75].

d) Azote dans les clathrates [76]

On a pu mettre en évidence la R.N.Q. de N^{14} des molécules d'azote emprisonnées dans les clathrates (β quinol) donnant une structure complexe d'au moins 7 raies dont l'intensité dépendait des conditions d'opération.

e) Paramagnétiques et antiferromagnétiques

La R.N.Q. a été observée dans différents paramagnétiques [77] tels que les chlorures de Ti , V , Cr et Br_3Cr à température supérieure à celle d'établissement d'un ordre magnétique; l'étroitesse inattendue des raies peut être attribuée à la réduction des effets des champs dipolaires des ions magnétiques par le fait de leur interaction d'échange.

Cependant, tout récemment on a obtenu la R.N.Q. de I^{127} dans le composé $Ni(IO_3)_2 \cdot 2H_2O^{(78)}$ de part et d'autre de la température de transition de Neel. En particulier, à l'état antiferromagnétique la séparation en deux raies permet d'appréhender l'ordre de grandeur du champ magnétique interne à la position du noyau I mesuré.

BIBLIOGRAPHIE

1. DAS, T. P. et E. L. HAHN, Solid State Physic Supp. n° 1, Nuclear Quadrupole Spectroscopy, Acad. Press, N.-Y., 1958.
2. Zeits f. Physik, 130, 227, 401, 480, 1951.
3. JELENSKI, A., Bull. Gr. Ampère, 9^e Coll. 649, 1960.
4. FEDIN, E. I. et Y. S. KONSTANTINOV, Pribory i Tekh. Eksper, 27, 1959.
5. GRECHISKIN, V. S., Pribory i Tekh Eksper, 31, 1959.
6. KESSELRING, P., F. HERLACH, D. ITSCHNER, H. R. WINTERLER, Bull Gr. Ampère, 9^e Coll., 645, 1960.
7. REHN, V. et C. DEAN, Rev. Sci. Instr., 31, 72, 1960.
8. KESSELRING, P., Helv. Phys. Acta, 33, 612, 1960.
9. DEAN, C., Rev. Sci. Instr., 31, 934, 1960.
10. TOYAMA, M., J. Phys. Soc. Japan, 14, 1727, 1959.

11. DEAN, C., M. POLLAK, B. M. GRAVEN et G. A. JEFFREY, *Acta Cryst.*, **11**, 710, 1958.
12. ADRIAN, F. J., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1381, 1958.
13. MORINO, Y., T. CHIBA, T. SHIMOZAWA et M. TOYAMA, *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 869, 1958.
14. OGAWA, S. et K. OHI, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1064, 1960.
15. SHIMOMURA, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 235, 1959.
16. MORINO, Y. et M. TOYAMA, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 288, 1960.
17. COX, H. L. et D. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, **32**, 633, 1960.
18. SHIMOMURA, K. et N. INONE, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 86, 1959.
19. SCROCCO, E., P. BUCCI et M. MAESTRO, *J. de Chimie. Phys.*, **623**, 1959.
20. WILMSHURST, J., *Chem. Phys.*, **30**, 561, 1959.
21. HOOPER, H. O. et P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, **33**, 334, 1960.
22. — et P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, **30**, 957, 1959.
23. KOJUNA, S. et M. MINEMATSU, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 355, 1960.
24. OGAWA, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 618, 1958.
25. NAKAMURA, D., Y. UEHARA, Y. KURITA et M. KUBO, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1433, 1959.
26. DOUGLASS, D. C., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1882, 1960.
27. ABE, Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 918, 1958.
28. KOJIMA, K. et S. SAITO, *J. Chem. Phys.*, **31**, 560, 1959.
29. RAGLE, J. L., *J. Chem. Phys.*, **32**, 403, 1960.
30. CASABELLA, P. A. et P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1105, 1958.
31. KOJIMA, S., M. MINEMATSU et M. TANAKA, *J. Chem. Phys.*, **31**, 271, 1959.
32. MINEMATSU, M., *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 1030, 1959.
33. NEGITA, H. et P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1876, 1960.
34. —, P. A. CASABELLA et P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, **32**, 314, 1960.
35. CHIBA, T., M. TOYAMA et Y. MARINO, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 80, 1959.
36. GUIBÉ, L., *Bull. Gr. Ampère*, 9^e Coll., 657, 1960.
37. KATO, Y., *J. Chem. Phys.*, **34**, 619, 1961.
38. DAUTREPPE, D. et B. DREYFUS, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **241**, 795, 1955.
39. KUSHIDA, T., G. B. BENEDEK et N. BLOEMBERGEN, *Phys. Rev.*, **104**, 1360, 1956.
40. GLOBA, A., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **248**, 1983, 1959.
41. BROWN, R. J. C., *J. Chem. Phys.*, **32**, 116, 1960.
42. FUKU, T., *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 266, 1961.
43. GRECHISHKIN, V. C., F. I. SKRIPOV, *Dokl. Akad. Nauk*, **126**, 1229, 1959.
44. GUTOWSKY, H. S., D. W. CALL, *J. Chem. Phys.*, **32**, 548, 1960.
45. VANIER, J., *Canada J. Phys.*, **38**, 1397, 1960.
46. BUYLE-BODIN, M., *Arch. Sci. (Genève)*, **12** (spéc.), 166, 1959.
47. RAGLE, J. L., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1395, 1959.
48. DODGEN, H. W. et R. E. ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, **31**, 85, 1959.
49. TATSUZAKI, I., *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 578, 1959.
50. CRAW, L., R. ANDERSON et H. G. ROBINSON, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4**, 11, 1959.
51. DOUGLASS, D. C., *J. Chem. Phys.*, **31**, 504, 1959.
52. CHIBA, T., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 860, 1958.
53. KOSKI, S., Communication Colloque Bruxelles, 6-7 April 1961.
54. DREYFUS, B., *Ann. Phys. Paris*, **3**, 683, 1958.

55. RANDALL, J. L., W. G. MOULTON et W. B. ARD JR., *J. Chem. Phys.*, **31**, 730, 1959.
 56. DOUILLET, A. et B. DREYFUS, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **248**, 2087, 1959.
 57. IMAEDA, Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1699, 1960.
 58. KORNFELD, M. I. et V. V. LEMANOV, *Z. eksper. teor. Fiz.*, **39**, 53, 1960.
 59. BAER, R. et C. DEAN, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1690, 1959.
 60. ZEIL, W. et A. SCHMITT, *Z. Naturforschung*, **13 a**, 241, 1958.
 61. DEPIREUX, J., J. DUCHESNE et A. VAN DE VORST, *Bull. Acad. Roy. Belgique Sci.*, **64**, 693, 1958.
 62. KITAIGORODSKII, A. I. et E. I. FEDIN, *Dokl. Akad. Nauk*, **130**, 1005, 1960.
 63. DEPIREUX, J., N. CORNET, M. READ et J. DUCHESNE, *Bull. Gr. Ampère*, 9^e Coll., 661, 1960.
 64. DUCHESNE, J., *Advances in Chemical Physics II*, 187, 1958.
 65. BLOOM, M., E. L. HAHN et B. HERZOG, *Phys. Rev.*, **97**, 1699, 1955.
 66. HIRAI, A., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 201, 1960.
 67. BENDER, P. A., D. A. JENNINGS et W. H. TANTTILA, *J. Chem. Phys.*, **32**, 499, 1960.
 68. WEBER, M. J. et E. L. HAHN, *Phys. Rev.*, **120**, 365, 1960.
 69. ———, *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 267, 1961.
 70. HERLACH, F., H. GRÄNICHER et D. ITSCHNER, *Arch. Sci. (Genève)*, **12** (spéc.), 182, 1959.
 71. ALDERDICE, D. C., R. J. C. BROW et T. IREDALE, *J. Chem. Phys.*, **30**, 344, 1959.
 72. HEWITT, R. R. et W. D. KNIGHT, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 18, 1959.
 73. SIMMONS, W. W., C. P. SLICHTER, *Phys. Rev.*, **121**, 1580, 1961.
 74. HAMMOND, R. H. et W. D. KNIGHT, *Phys. Rev.*, **120**, 762, 1960.
 75. HEWITT, R. E., *Phys. Rev.*, **121**, 45, 1961.
 76. MEYER, H. et T. A. SCOTT, *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 215, 1959.
 77. BARNES, R. G. et S. L. SEGEL, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 462, 1959.
 78. BURGIEL, J. C., V. JACCARINO et A. L. SCHAWLOW, *Phys. Rev.*, **122**, 429, 1961.
-