

Table 3. *Bond lengths in Ångströms*

	C≡N	C-C	C≡C	Reference
Dicyanoacetylene	1.14	1.37	1.19	This paper
Cyanoacetylene	1.16	1.38	1.20	Westenberg & Wilson, 1950
Cyanogen	1.15	1.38	—	Langseth & Møller, 1950
Diacetylene	—	1.36	1.19	Pauling & coworkers, 1939

factor was found by a least-squares refinement to be  $9.0 \text{ \AA}^2$ . A value of 0.17 was obtained for the reliability index of the (0kl) zone.

### Discussion

The bond lengths obtained for dicyanoacetylene are shown in Table 3, along with the analogous bond lengths in some related molecules. Of particular interest is the fact that the single-bond length in dicyanoacetylene is about the same as that found in the three related molecules, suggesting that the addition of the third triple bond to a conjugated system has only a minor effect on the structure.

The smallest non-bonded approach in the crystal is  $3.30 \text{ \AA}$ , between one of the innermost carbon atoms and the nitrogen on an adjacent molecule. Assuming the van der Waals radius of carbon to be one-half the layer separation in graphite ( $1.7 \text{ \AA}$ ), and using Pauling's (1945) value for the nitrogen radius ( $1.5 \text{ \AA}$ ), the expected carbon-nitrogen separation would be equal to or greater than  $3.2 \text{ \AA}$ . The minimum carbon-

carbon separation is  $3.70 \text{ \AA}$ , while the minimum nitrogen-nitrogen separation is  $3.60 \text{ \AA}$ .

### References

- ABRAHAMS, S. C., COLLIN, R. L., LIPSCOMB, W. N. & REED, T. B. (1950). *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 396.  
 BOOTH, A. D. (1946). *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 77.  
 BUERGER, M. J. (1944). *The Photography of the Reciprocal Lattice*. ASXRED, Monograph No. 1.  
 LANGSETH, A. & MØLLER, C. K. (1950). *Acta chem. scand.* **4**, 725.  
 MILLER, F. A. & HANNAN, R. B. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 110.  
 MOUREU, C. & BONGRAND, J. C. (1909). *Bull. Soc. chim. Fr.* **5**, 846.  
 MOUREU, C. & BONGRAND, J. C. (1920). *Ann. chim.* **14**, 5.  
 PAULING, L., SPRINGALL, H. D. & PALMER, K. J. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 927.  
 PAULING, L. (1945). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 189. Ithaca: Cornell University Press.  
 WASER, J. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 567.  
 WESTENBERG, A. A. & WILSON, E. B. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 199.

*Acta Cryst.* (1953). **6**, 352

## Spectre d'Emission K de l'Aluminium dans la Région de la Bande de Conductibilité

PAR Y. CAUCHOIS

*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, 11 rue Pierre Curie, Paris 5<sup>e</sup>, France*

(Reçu le 1 août 1952, revu le 6 octobre 1952)

The K emission spectrum of pure metallic aluminium has been studied with the help of the focusing spectrograph and experimental technique previously described and used for observing the absorption spectrum. The window of the tube was of beryllium or lithium, instead of aluminium as usual. The breadth of the  $K\beta$  band was found to be smaller than reported in the literature; the maximum of intensity close to the edge reported by Farineau could not be observed. The shape of the  $K\beta$  band is compared with that of the L band and discussed on the new hypothesis of bound levels due to the X ionization in connexion with the distribution of states in the first two Brillouin zones.

Le spectre d'émission K de l'aluminium métallique a fait l'objet de nombreuses publications.\*

La bande appelée  $K\beta$  correspond aux électrons de conductibilité. Le travail le plus complet sur la

variation d'intensité dans cette bande et son interprétation reste celui de Farineau (1938). La courbe de Farineau (Fig. 1) est généralement acceptée; la décomposition indiquée par Farineau lui a été suggérée par la considération des deux premières zones de Brillouin. Il existe entre la distribution d'intensité rapportée par Farineau pour la région de grande

\* On en trouvera les références dans Cauchois (1948). Voir aussi Das Gupta (1950).

énergie de la bande  $K$  et celle rapportée par Skinner (1939, 1940) pour la région correspondante de la bande  $L_{III}$ , une grande analogie; cependant la première doit correspondre aux transitions des électrons de conductibilité vers un état  $s$  et la seconde aux transitions des

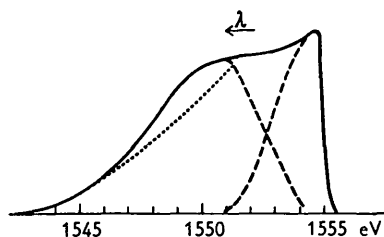


Fig. 1. Bande  $K\beta$  d'après Farineau. ....: courbe théorique (intensité proportionnelle à  $e^{3/2}$ ). - - - -: courbe d'intensité d'une seule zone.

électrons de conductibilité vers un état  $p$ . De plus, la courbe de Farineau diffère des courbes publiées par d'autres auteurs, en particulier Karlsson & Siegbahn (1934) et Yoshida (1936).

J'ai donc été amenée à réexaminer le spectre d'émission  $K$  de l'aluminium pur, au cours d'une étude d'alliages d'aluminium (Cauchois, 1950*a*, *b*). La technique d'obtention des spectres a été décrite (Cauchois, 1952*a*), ainsi que les résultats relatifs à l'absorption (Cauchois, 1952*b*). Le spectre d'émission a été observé dans des conditions très variées: tensions d'excitation échelonnées entre 2 et 10 kV.; fenêtre du tube en aluminium, béryllium ou lithium; temps d'exposition entre quelques minutes et plusieurs heures avec cristaux analyseurs de gypse et de mica, la surface de l'anticathode étant fréquemment nettoyée pendant les poses.\*

Des précautions toute particulières ont été prises pour s'assurer de l'homogénéité de la lame cristalline. Le bon pouvoir de résolution est indiqué par la séparation de doublets fins, servant de test, dans la même région spectrale.

Les sources d'aluminium sont de l'aluminium raffiné, à 99,99%, provenant l'une de la Société Péchiney,† l'autre des Tréfileries et Laminoirs du Havre.‡

L'examen visuel de la bande montre un minimum d'intensité à petite distance de la crête, suivi d'un maximum ayant parfois l'aspect d'une raie superposée à un fond continu d'intensité décroissante; nous avons contrôlé qu'il ne s'agit pas d'une émission d'impureté; mais bien d'une structure de la bande. L'aspect de la bande semble dépendre légèrement de la tension

\* Des lames de quartz parallèles à la face naturelle du prisme ont été essayées, mais ne donnaient pas une meilleure résolution.

† La fiche d'analyse fournie par la Société Péchiney indique les impuretés suivantes: fer: 0,002%; silicium: 0,002%; cuivre: 0,003%.

‡ Je remercie bien vivement les Directeurs et Ingénieurs de ces Sociétés.

d'excitation.\* Mais dans aucun cas les courbes microphotométriques des clichés n'ont montré le renforcement d'intensité formant maximum maximorum au voisinage immédiat de la discontinuité d'émission, tel qu'on le voit sur la courbe de Farineau.

La largeur totale de la bande, même sur des clichés fortement exposés, est plus étroite qu'on ne le croyait: la largeur de  $13 \pm 1$  eV. retenue par Farineau,  $11,3 \pm 2$  donnée par Karlsson & Siegbahn ou  $12,2 \pm 2$  d'après Yoshida pour cette bande  $K$  et  $13,2 \pm 0,5$  d'après Skinner pour la bande  $L_{III}$ , dépasse ce que nous observons.

La bande observée présente l'allure que montre la courbe de la Fig. 2.†

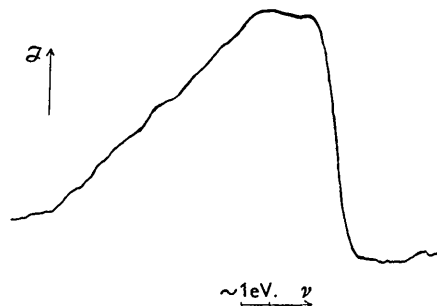


Fig. 2. Exemple de courbe microphotométrique relative à la bande  $K\beta$  enregistrée avec cristal analyseur de mica, à travers une fenêtre de lithium. Grossissement environ 17.

Elle a les caractères suivants:

Largeur totale‡:  $10 \pm 1$  eV.

Minimum faible à  $-1,6$  eV. de la discontinuité.

Maxima de part et d'autre de ce minimum à  $-0,9$  et  $-2,1$  eV. de la discontinuité.

Largeur brute de la discontinuité d'émission:  $1,5 \pm 0,5$  eV.

Petit maximum au pied de la discontinuité à  $+1,4$  eV.

Deuxième maximum au pied de la discontinuité à  $+3,4$  eV.

D'autres maxima d'intensité observables vers les grandes fréquences, ainsi que les bandes satellites  $\beta_{III}$  et  $\beta_{IV}$  (Karlsson & Siegbahn, 1934) ne seront pas analysés ici.

En se référant à un précédent article sur l'absorption  $K$  de l'aluminium (Cauchois, 1952*b*), on remarque que la largeur brute de la discontinuité d'émission est la

\* Il faut probablement y voir le rôle de l'oxydation et des impuretés superficielles, rôle négligeable à une tension suffisante.

† Les données numériques indiquées résultent de moyennes sur de nombreuses courbes obtenues à l'aide de différents microphotomètres. La courbe de la Fig. 2 a été obtenue sur microphotomètre Challenge par M. Sakellaridis à qui j'adresse mes sincères remerciements.

‡ La largeur d'une telle bande est toujours difficile à définir; il y a toujours un fort étalement vers les petites fréquences, dont l'interprétation a été donnée par Skinner et précisée par Landsberg and Lee-Whiting (cf. Mott, 1952, référence 12), sur la base de transitions Auger qui diminuent la vie moyenne des états du fond de la bande de conductibilité.

même que celle de la discontinuité d'absorption et que le petit maximum de grande fréquence signalé ici est à peu près à la même position que le minimum d'absorption noté  $OO$  dans l'article cité, le second étant à peu près à la même position que celui noté  $O$ .

Voici maintenant un essai d'interprétation des faits d'expérience.

Friedel (1952) a montré qu'il est énergétiquement possible que la formation d'une lacune en couche  $K$  (par exemple), dans un atome au sein d'un métal monovalent, s'accompagne de la formation d'un système de niveaux quantifiés sous la bande de conductibilité de ce métal, niveaux liés à l'atome ionisé.

Essayons d'étendre la représentation de Friedel à l'aluminium (trivalent). Nous schématisons l'atome d'aluminium ionisé, après l'absorption  $X$ , par la Fig. 3(a); l'un des niveaux liés, que nous appelons  $F'$ ,

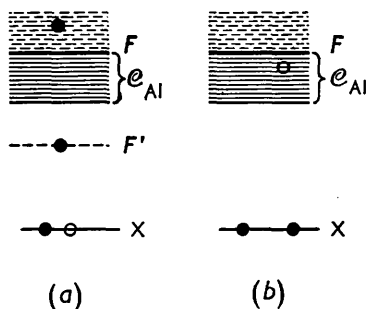


Fig. 3. Mécanisme schématique possible de l'émission  $K\beta$ . (a) État initial; l'électron au niveau  $F'$  fait écran à la lacune en couche  $X$ . La bande de conductibilité  $E_{Al}$  qui comprend normalement  $N$  états, n'en comporte plus que  $N-1$ . (b) État final; couche  $X$  complète; lacune dans  $E_{Al}$ .

est occupé par un électron de conductibilité qui vient former écran à la lacune  $X$  (ici  $X = K$ ). L'atome immédiatement après l'émission est schématisé par la Fig. 3(b). La lacune  $X$  a disparu; une lacune s'est formée dans la bande de conductibilité. La bande  $K\beta$  décrit la distribution de telles lacunes, compte tenu des probabilités de transition. Par la contribution du niveau  $F'$  tout se passerait alors comme si la surface  $F$  de la bande de conductibilité  $E_{Al}$  était située en  $F'$ . Suivant la nature de  $X$  et de  $F'$ , la transition  $F'X$  est *a priori* possible soit par l'intermédiaire de la bande de conductibilité seulement, soit de *plus* directement.

Supposons que le niveau d'écran  $F'$  soit un état  $3s'$  que nous appelons  $3s'$  (suivant la notation de Friedel). La transition  $3s'2p$  serait alors responsable du maximum d'intensité très prononcé observé par Skinner et par Das Gupta à la limite de grande fréquence de la bande d'émission  $L_{III}$ . Par contre, on ne s'attendrait pas à ce que la transition directe  $3s'1s$  soit observable; ce qui expliquerait que nous n'observions pas de renforcement de l'émission à la limite de  $K\beta$ . Si, de plus, l'électron formant écran à la lacune  $X$  pouvait,

alternativement, occuper un état  $3p'$  (ou  $np'$ ) au-dessus de  $3s'$ , les transitions  $3p'1s$  (ou  $np'1s$ ) étant directement possibles, on pourrait s'attendre à la présence d'émissions satellites, de fréquences supérieures, à celle de la discontinuité. Mais les ordres de grandeur indiqués par les spectres optiques ne permettent pas de dire que les satellites observés ont cette origine (voir plus loin).

Nous verrons ci-dessous une objection à l'interprétation énoncée, basée sur une comparaison de l'aluminium pur avec les alliages d'aluminium.

Passons maintenant à la forme de la bande  $K$  en relation avec la distribution des états dans la bande de conductibilité. La distribution des électrons de l'aluminium a été étudiée théoriquement par Matyas (1948) et par Leigh (1951). Quoi que nous n'ayons pas effectué de photométrie rigoureuse de la bande  $K\beta$ , et qu'il soit impossible de connaître exactement les probabilités de transition, nous croyons que nos courbes expérimentales peuvent apporter quelques renseignements sur la distribution des électrons, plus directs que les estimations théoriques. Nous décrirons les fonctions d'onde des électrons de conductibilité de la manière habituelle, par:

$$\psi_c = A_s\psi_s + A_p\psi_p + A_d\psi_d + \dots,$$

$\psi_s, \psi_p, \psi_d$ , étant calculables à partir des fonctions d'onde atomiques.

Le coefficient  $A_d$  est probablement négligeable ici.  $A_s$  est probablement très supérieur à  $A_p$  au début de la première zone et l'hybridation  $s+p$  importante à la surface de Fermi. On peut donc s'attendre à ce que le début de la première zone ne contribue que faiblement à l'émission  $K$ , mais se manifeste nettement dans l'émission  $L_{III}$ . On trouve là l'explication de la largeur plus faible de la bande  $K$  que de la bande  $L_{III}$ . En conséquence, parce qu'il est difficile de situer le fond de la première zone à l'aide de la 'limite' de petite fréquence de la bande  $K$ , qui est perturbée par effet Auger, nous rapportons ici les données numériques sur les caractères de la bande à la discontinuité, c'est-à-dire à la surface de Fermi.

Faisons abstraction du maximum sur la discontinuité  $L_{III}$ , dont on a vu l'interprétation possible. On relève alors sur la courbe  $L_{III}$  de Skinner un minimum d'intensité à environ 2 eV. de la discontinuité; il correspond au maximum à 2,1 sur la courbe  $K$ ; au petit maximum vers 1-1,2 eV. sur  $L_{III}$  correspond sur  $K$  le minimum à 1,6 eV. environ; la concavité de la courbe  $K$  commence à peu près vers le maximum d'intensité de l'émission  $L_{III}$  donnant une bosse de la courbe  $L_{III}$  vers 6,5-7 eV. Les deux courbes sont donc complémentaires, comme il fallait s'y attendre. Le maximum à 6,5-7 eV. sur  $L_{III}$  peut correspondre à la discontinuité d'énergie au contact avec le centre des faces hexagonales de la première surface de Brillouin, dans la première zone (états essentiellement  $s$ ); le maximum à 2,3 sur  $K$  résulterait de l'élaboration de la deuxième zone qui débiterait vers 3 eV. La pre-

mière zone se terminerait vers 1-1,5 eV. par des états  $s$  assez purs d'où il résulterait les fluctuations d'intensité de  $L_{III}$  et de  $K$ . La Fig. 4(a) rappelle la forme

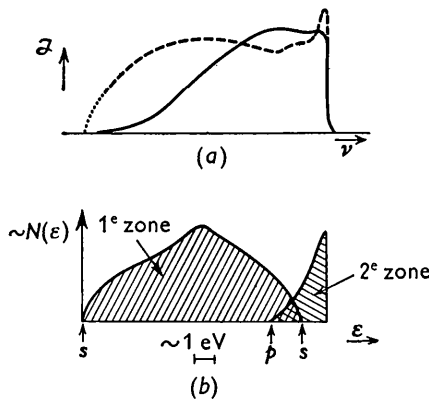


Fig. 4. (a) Forme approximative comparée des bandes  $L_{III}$  (d'après Skinner) et  $K$ . (b) Représentation schématique de la densité des états en fonction de l'énergie.

générale des bandes d'émission  $K$  et  $L_{III}$ ; la courbe, Fig. 4(b) propose un schéma très approximatif de la densité des états en fonction de l'énergie, d'après les données d'expérience. On doit considérer que l'intensité au début des bandes est perturbée par les transitions sans rayonnement (effet Auger intéressant les électrons du fond de la distribution de Fermi) et que l'intensité corrigée pour cet effet doit varier comme  $\epsilon^{\frac{1}{2}}$  au début de la bande  $K$  et comme  $\epsilon^{\frac{1}{2}}$  au début de la bande  $L$ , si  $\epsilon$  est l'énergie comptée à partir du fond de la distribution (cf. Cauchois, 1948).

Nous avons déjà signalé très brièvement ce qu'est le spectre lorsque l'aluminium est à l'état de solution solide diluée dans le cuivre (Cauchois, 1950a, b). Les modifications de la bande  $K\beta$  que nous avons observées ont servi d'appui expérimental à des développements théoriques de Friedel (1952). Nous reprendrons les confrontations théorie-expérience dans un article relatif aux alliages dilués. Mais il semble qu'il y ait incompatibilité entre la représentation ci-dessus pour l'aluminium pur si l'écran était dû à  $3s'$  et la représentation de Friedel pour l'aluminium dilué dans le cuivre (Friedel, 1952, p. 185).

En effet: dans le spectre de l'alliage qui montre un dédoublement de  $K\beta$ , la discontinuité persiste à la limite de la composante de grande fréquence, pratiquement à la même position que dans l'aluminium pur.\*

Or, selon Friedel, un atome d'aluminium en solution solide dans le cuivre retient ses deux électrons  $3s$  sur un niveau lié. Friedel l'appelle le niveau  $3s'$ . L'ionisation en couche  $K$  doit alors entraîner le transfert d'un électron de conductibilité sur  $3p'$ ; sur les deux schémas (a) et (b) de Friedel, reproduits ici, Fig. 5, on voit que

\* De plus, le maximum à +3,5 eV. est relativement plus intense que dans l'aluminium pur; nous ne pouvons encore rien dire sur celui à 1,5 eV., n'ayant pu étudier d'alliage, avec fenêtre de lithium, sous une dispersion suffisante.

le niveau  $3p'$  sert de niveau de référence au tracé de la bande de grande fréquence correspondant à la distribution des électrons de conductibilité du cuivre dans le

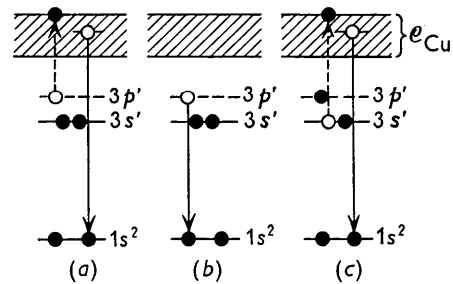


Fig. 5. Mécanisme de l'émission de la bande double de l'aluminium dilué dans le cuivre d'après Friedel. La bande  $e_{Cu}$  est sensiblement celle du cuivre.

spectre de l'aluminium dilué; de même que  $3s'$  servirait de niveau de référence au tracé de la bande unique, correspondant à la distribution des électrons de conductibilité de l'aluminium, dans l'émission de l'aluminium pur schématisée Fig. 3, où  $F'$  serait  $3s'$ . On s'attendrait à observer un déplacement de la discontinuité d'émission, lorsque l'on passe de l'aluminium pur à l'aluminium dilué, de l'ordre de plusieurs électrons volts, vers les grandes fréquences. Si ce déplacement existait, il serait nettement observable dans nos expériences, effectuées sur des alliages à 4, à 2 et à 1% d'aluminium et à l'aide de fenêtres de beryllium ou de lithium.† On sait qu'il n'en est rien. Dans ce cas, comme pour un grand nombre d'autres alliages dilués de divers métaux que nous avons étudiés, la discontinuité ne se déplace pratiquement pas par rapport au métal pur. Nous sommes donc amenés à modifier, soit le schéma de l'émission de l'aluminium pur, soit le schéma des niveaux de l'aluminium dilué, sinon les deux. Dans le premier cas, nous pourrions envisager que pour l'aluminium pur, la fréquence de la discontinuité  $K$  corresponde à  $1s3p'$ , la fréquence  $L_{III}$  correspondant à  $2p3s'$ . Les schémas de la Fig. 3 où  $X$  serait  $K$  ou  $L_{III}$  et où  $F'$  serait  $3p'$  ou  $3s'$ , expliqueraient les spectres  $L$  et  $K$  du métal pur. Il y a deux objections: l'argument exposé pour justifier la présence du maximum maximorum sur la bande  $L_{III}$  et son absence sur  $K\beta$ , tombe; d'autre part, les mesures indiquent que la somme des fréquences de  $K\alpha_1(KL_{III})$  et de la discontinuité  $L_{III}$  est exactement égale à la fréquence de la discontinuité  $K$ ; les discontinuités  $K$  et  $L_{III}$  doivent donc mettre en jeu le même niveau d'écran et la forme des bandes à la limite suggérerait qu'il s'agit de  $3s'$ .

Un autre argument serait en faveur d'un niveau d'écran  $s$ :

Les bandes satellites  $K\beta_{III}$  et  $K\beta_{IV}$  reproduisent à peu près la forme de la bande principale  $K\beta$ ; chacune

† Une fenêtre d'aluminium ne peut donner de renseignements sur un déplacement éventuel de la discontinuité d'émission vers les grandes fréquences.

montre, en particulier, une discontinuité à sa limite de grande fréquence, mais plus floue que celle de  $K\beta$ . D'après les mesures de Karlsson & Siegbahn (1934), la distance entre les discontinuités de  $\beta$  et de  $\beta_{III}$  est d'environ 25 eV., la valeur correspondante étant d'environ 32 eV. pour  $\beta_{IV}$ .

Admettons que ces bandes correspondant elles aussi au mécanisme schématisé par la Fig. 3, avec le même état final (Fig. 3(b)) et des états initiaux différents, de probabilités différentes.

Si l'écran  $F'$  le plus probable, donnant naissance à  $K\beta$ , est  $3s'$ , envisageons les autres états initiaux possibles où l'écran  $F'$  serait respectivement  $4s'$  ou  $5s'$ . Les différences d'énergie entre les états correspondants de l'aluminium ionisé en couche  $K$  doivent être du même ordre de grandeur que l'énergie d'excitation du silicium triplement ionisé Si IV; les séparations  $3s4s$  et  $3s5s$  de Si IV sont respectivement de 24 et 33 eV., donc en accord remarquable avec les séparations  $K\beta_{III}-K\beta$  et  $K\beta_{IV}-K\beta$ . Cependant l'émission satellite possible où  $F'$  serait  $3p'$  qui devrait se situer à environ 9 eV. de  $K\beta$  n'a pas été observée.

Si le niveau d'écran le plus probable n'est pas  $3s'$  mais  $3p'$ , des considérations analogues laisseraient attendre des bandes satellites correspondant à peu près aux séparations Si IV  $3p4p$ : 18 eV.,  $3p5p$ : 25 eV.,  $3p6p$ : 29 eV., etc. L'accord semble moins bon; mais il faudrait évidemment effectuer des calculs qui tiennent compte des énergies d'échange.

On sait que l'interprétation jusqu'ici admise pour  $\beta_{III}$  et  $\beta_{IV}$  est la suivante: une ionisation double,  $1s2p$ , c'est à dire en couche  $K$  et de plus en couche  $L_I$  ou  $L_{IIIII}$ ; l'accord numérique pour  $\beta_{III}$  semble appuyer indifféremment ce point de vue (Karlsson & Siegbahn, 1934).

On voit qu'il reste des points obscurs dans la théorie de ces phénomènes.

*Note.*—Il est surprenant que nous n'ayons pu retrouver le maximum de grande fréquence signalé par Farineau, quoi que nous nous soyons efforcée de reproduire les conditions d'excitation qu'il a indiquées. L'aluminium qu'il a employé n'était apparemment pas plus pur (aluminium raffiné à 99,9%). Sur la surface de notre anticathode, il se forme à la longue un léger dépôt de tungstène; des nettoiyages très fréquents de

la surface anticathodique n'ont cependant pas modifié nos résultats. M. M. Morand a bien voulu rechercher les documents laissés par Farineau dans son Laboratoire de Liège en 1939. Certains enregistrements microphotométriques ne laissent aucun doute sur la présence d'un maximum très marqué sur la discontinuité d'émission; mais aucun cliché original correspondant n'a pu être retrouvé. Farineau a signalé qu'il a pris des clichés avec mica et avec quartz courbés sous 20 cm. de rayon. Le quartz, dans une coupe parallèle aux faces, donne une dispersion meilleure que les micas. Mais les lames de quartz dont nous avons pu équiper notre spectrographe, n'ont pas montré la forme de bande indiquée par Farineau. M. Morand et moi-même envisageons comme une cause possible de divergence entre nos résultats une éventuelle inhomogénéité du cristal de Farineau; ou encore la présence d'une raie noire parasite sur ses spectres (raie d'émission d'impureté ou raie noire due à la structure cristalline). On pourrait aussi penser à un effet de température.

Je remercie bien vivement le Professeur Morand qui a rendu possibles ces confrontations et pour l'aide qu'il m'a apportée en vue d'essayer de régler cette question qui reste cependant non résolue. Je tiens à exprimer mes meilleurs remerciements au Professeur N. F. Mott pour de très utiles discussions.

#### Références

- CAUCHOIS, Y. (1948). *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*. Paris: Gauthier-Villars.  
 CAUCHOIS, Y. (1950a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **231**, 574.  
 CAUCHOIS, Y. (1950b). 'Applications of X-ray spectroscopy to solid state problems.' Madison Conference.  
 CAUCHOIS, Y. (1952a). *Acta Cryst.* **5**, 348.  
 CAUCHOIS, Y. (1952b). *Acta Cryst.* **5**, 351.  
 DAS GUPTA, K. (1950). *Phys. Rev.* **80**, 281.  
 FARINEAU, J. (1938). *Ann. Phys., Paris* (11), **10**, 20.  
 FRIEDEL, J. (1952). *Phil. Mag.* (7), **63**, 153.  
 KARLSSON, H. & SIEGBAHN, M. (1934). *Z. Phys.* **88**, 76.  
 LEIGH, R. S. (1951). *Phil. Mag.* (7), **42**, 139.  
 MATYAS, Z. (1948). *Phil. Mag.* (7), **39**, 429.  
 MOTT, N. F. (1952). *Progress in Metal Physics*, **3**, 76.  
 SKINNER, H. W. B. (1939). *Rep. Progr. Phys.* **5**, 257.  
 SKINNER, H. W. B. (1940). *Philos. Trans. A*, **239**, 95.  
 YOSHIDA, S. (1936). *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **28**, 243.