

167. Etude par résonance paramagnétique électronique des radicaux piégés dans un monocristal de diméthylarsinate de sodium irradié aux rayons X

par Michel Geoffroy et Antoine Llinares

Département de Chimie Physique, Section de Chimie, 30, quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Suisse

(8. V. 79)

E.S.R. study of radiation damage in a single crystal of sodium dimethyl arsonate

Résumé

L'irradiation aux rayons X, à 77 K, d'un monocristal de diméthylarsinate de sodium provoque le piégeage de $\text{CH}_3(\text{O})\text{As}(\text{O}^-)\dot{\text{C}}\text{H}_2$ et de $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$. En fonction de la température ces radicaux se réorientent ou donnent naissance à de nouvelles espèces radicalaires. Les tenseurs \bar{g} et de couplage hyperfin avec ^{75}As ont été déterminés à 105 K, 165 K, 215 K et 295 K et permettent de proposer une identification de plusieurs espèces radicalaires localisées sur l'atome d'arsenic. Le rôle de la température d'irradiation et l'influence de l'oxygène sur la réactivité des radicaux piégés dans le cristal sont également étudiés.

Introduction. - L'effet des radiations ionisantes sur les arseniates inorganiques a été largement étudié durant ces dernières années [1] [2]. En effet des modifications importantes des spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE.) sont observées lors de la transition de phase para-ferroélectrique de l'arseniate de potassium et il a été montré que ces modifications étaient dues aux transformations réversibles $\text{K} \rightleftharpoons \text{K}_1$ et $\text{K} \rightleftharpoons \text{Q}$ où K et K_1 sont des radicaux du type AsO_3^- et Q est du type AsO_4^- . Dans ce contexte il était intéressant d'étudier, en fonction de la température, la formation, la réorientation et les transformations de radicaux similaires créés dans des matrices arséniées n'appartenant pas à la famille des cristaux à liaison hydrogène ferro ou antiferroélectriques. L'effet des radiations ionisantes sur les composés arséniés organiques a été peu étudié par RPE. Les résultats les plus marquants sont ceux obtenus par *Symons et al.* [3] concernant $\text{CH}_3\text{AsO}_3^-$ et PrAsO_3H_2 . Cependant ces auteurs ayant travaillé à l'aide de poudres irradiées, la réorientation d'un radical ne pouvait pas être perçue puisque celle-ci n'affecte essentiellement que les directions principales des tenseurs, d'autre part la faible précision des mesures effectuées sur des échantillons polyorientés ne permettait pas d'observer toutes les transitions permises (superposition de signaux) ni de déterminer tous les paramètres RPE. (tenseurs \bar{g}). Dans ce travail, nous avons étudié par RPE. des monocristaux de diméthylarsinate de sodium irradiés aux

rayons X. Les tenseurs \bar{g} et de couplage hyperfin avec ^{75}As sont obtenus à différentes températures; ils permettent une identification raisonnable des radicaux piégés, la mise en évidence des différentes transformations chimiques et montrent comment, en fonction de la température, une des espèces radicalaires peut se réorienter dans le cristal. En radioprotection le rôle sensibilisateur de l'oxygène a souvent été mentionné [4]; dans notre cas nous montrons qu'effectivement, sous atmosphère d'oxygène, certaines espèces radicalaires se transforment pour donner le radical AsO_2^- stable durant plusieurs semaines.

Partie expérimentale

Le diméthylarsinate de sodium est un produit commercial (*Merck*) purifié par recristallisation. Les monocristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans le méthanol. La structure cristalline n'est pas connue, mais des clichés aux rayons X nous ont montré que le cristal est orthorhombique (groupe spatial Pbcm, $a=6,03 \text{ \AA}$, $b=10,58 \text{ \AA}$, $c=23,27 \text{ \AA}$, $Z=8$, la maille comprend huit molécules de solvant). Sur la *Figure 1* nous donnons une représentation du cristal en présence des axes cristallographiques et du repère utilisé pour l'analyse RPE.

Les cristaux ont été irradiés à 77 K et à température ordinaire à l'aide d'un tube *Philips* PW 2184 (30 mA, 30 kV, anticathode de tungstène). Les spectres RPE. ont été obtenus sur un spectromètre *Varian* E9 travaillant en bande X avec modulation de champ à 100 kHz. L'étalonnage du champ est réalisé avec un NMR. marker. La fréquence du klystron est mesurée à l'aide d'un oscillateur de transfert et d'un fréquencemètre *Racal* 9839.

Dans une expérience préliminaire nous avons étudié pour une orientation fixe, l'évolution avec la température du spectre RPE. obtenu avec un cristal irradié à 77 K. Ceci nous ayant permis de repérer les températures auxquelles se produisent des modifications du spectre, nous avons déterminé les différents tenseurs RPE. de la manière suivante: un monocristal de grande taille est divisé en trois fragments taillés perpendiculairement à la direction OZ; chaque fragment est alors aligné et collé suivant l'un des axes du référentiel le long d'une mince tige en «inox». La variation angulaire des signaux RPE., dans chaque plan de référence, est alors obtenue à 105 K, 165 K, 215 K et 295 K.

Les tenseurs \bar{g} , de couplage hyperfin magnétique et d'interaction quadropolaire ont été obtenus suivant une méthode déjà utilisée [5]: minimisation à l'aide d'un programme de perturbation au 2^e ordre, évaluation de la différence entre perturbation et diagonalisation directe de l'Hamiltonien, nouvelle minimisation en tenant compte de cette correction. Ce processus est réitéré jusqu'à ce que les points obtenus par diagonalisation coïncident, dans la limite de la largeur de raie, avec les points expérimentaux.

Résultats. - *Irradiation à 77 K.* Nous donnons sur la *Figure 2* des exemples de spectres RPE. obtenus à 105 K, 165 K, 215 K et 295 K à l'aide d'un même cristal irradié à 77 K et pour une même orientation.

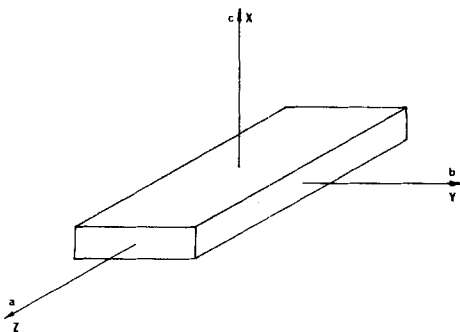


Fig. 1. Système de référence RPE. et axes cristallographiques liés à un monocristal de diméthylarsinate de sodium

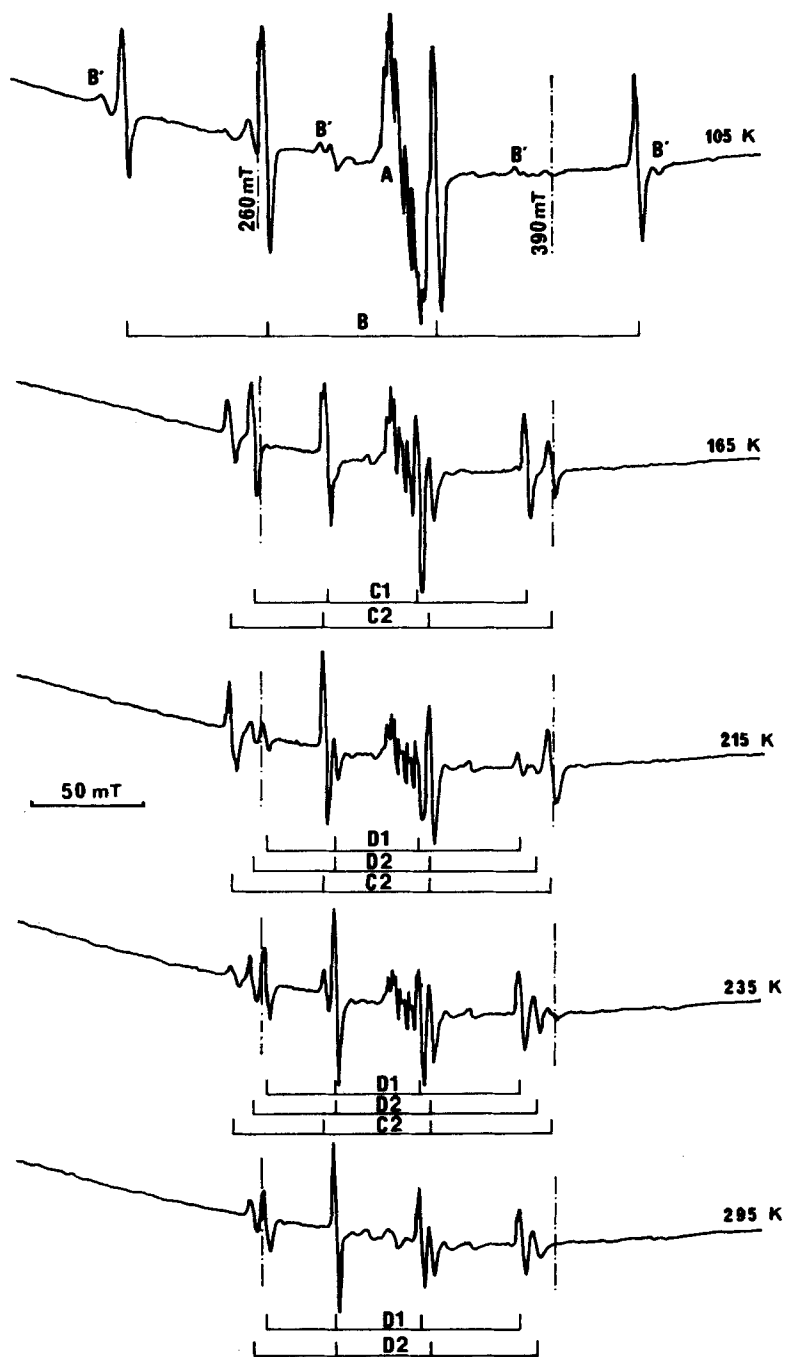


Fig. 2. Evolution avec la température du spectre RPE, obtenu avec un monocristal de diméthylarsinate de sodium irradié à 77 K

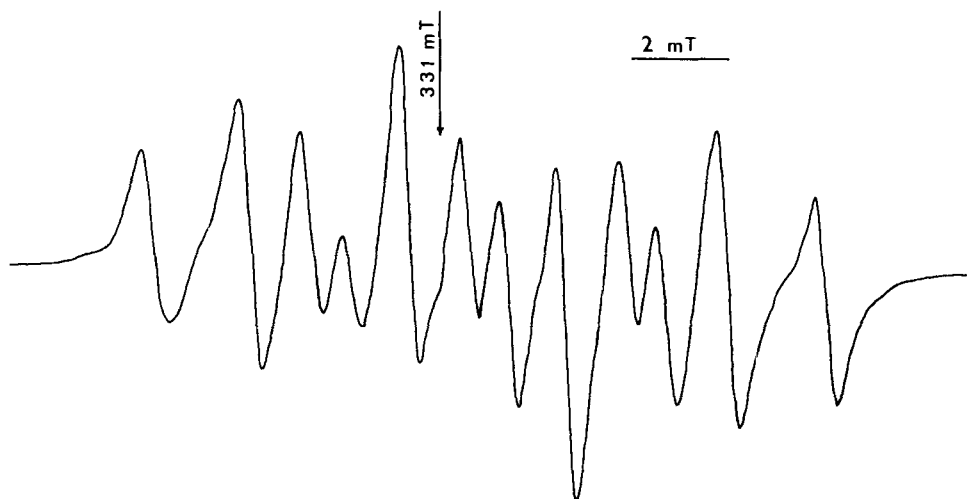


Fig. 3. Partie centrale du spectre RPE. obtenu à 105 K à l'aide d'un monocristal de diméthylarsinate de sodium irradié à 77 K

Spectre RPE. à 105 K. On distingue: a) un motif central (marqué A) dont l'enregistrement en expansion d'échelle (Fig. 3) montre qu'on est en présence d'une interaction hyperfine avec un noyau de spin $3/2$ (^{75}As) et de deux noyaux de spin $1/2$ équivalents (^1H); b) un quartet de forte intensité (signaux B). Lorsque le champ magnétique n'est aligné avec aucun élément de symétrie du cristal on constate que quatre sites sont présents. Par suite de la faible temps de relaxation l'intensité de ces signaux est très sensible à la température. Le tenseur \bar{g} et le tenseur d'interaction hyperfine avec ^{75}As sont reportés dans le *Tableau 1*. Un quartet B', d'intensité trop faible pour qu'on puisse obtenir les tenseurs correspondants, est également observé pour certaines orientations.

Spectre RPE. à 165 K. L'intensité du radical B a considérablement diminué. Un nouvel enregistrement à 105 K montre que cette espèce disparaît d'une manière irréversible. Deux ensembles de quartets C1 et C2 (C1 plus intense que C2) apparaissent. Chaque radical est piégé dans quatre sites. Les tenseurs correspondants sont donnés dans le *Tableau 1*.

Spectre RPE. à 215 K. L'intensité des signaux C2 croît au détriment des signaux C1. De nouveaux signaux (D1 et D2) apparaissent.

Spectre RPE. à 295 K. Le motif central A disparaît. Les transitions C2 diminuent d'intensité alors que l'intensité des quartets D1 et D2 augmente. Les tenseurs \bar{g} et de couplage hyperfin pour les radicaux D1 et D2 sont également donnés dans le *Tableau 1*.

Irradiation à température ordinaire (Fig. 4). L'irradiation d'un monocristal à température ordinaire, dans un tube scellé, sous atmosphère d'argon donne essentiellement naissance aux radicaux D1 et D2 ainsi que, en plus faible abondance, aux radicaux E et F dont les paramètres sont reportés dans le *Tableau 2*.

Rôle de l'oxygène. Si, à température ordinaire, un cristal préalablement irradié à 77 K, est placé sous atmosphère d'oxygène, les radicaux D1 et D2 se trans-

Tableau 1. Paramètres RPE. des radicaux localisés sur l'atome d'arsenic piégés dans un monocristal de $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^- \text{Na}^+$ irradié aux rayons X à 77 K

Radical	Tenseur d'interaction hyperfine avec ^{75}As (mT) et tenseur \bar{g}	Cosinus directeurs			Couplage isotrope et caractère s	Couplage anisotrope et caractère p	Spin total Σ	Rapport d'hybridation λ^2
		λ	μ	ν				
B	$T_{//} = 76,9$	0,09	0,91	0,41	$A = 67,8$ $c_s^2 = 0,18$	$\tau_{//} = 9,1$ $c_p^2 = 0,46$	0,64	2,5
	$T_{\perp 1} = 64,5$							
	$T_{\perp 2} = 62,0$							
	$g_1 = 2,012$	0,98	-0,15	0,12				
	$g_2 = 2,001$	0,18	0,44	-0,88				
	$g_3 = 1,998$	0,09	0,90	0,43				
C1	$T_{//} = 56,7$	0,78	0,05	0,62	$A = 45,6$ $c_s^2 = 0,12$	$\tau_{//} = 11,1$ $c_p^2 = 0,57$	0,69	4,75
	$T_{\perp 1} = 42,8$							
	$T_{\perp 2} = 37,3$							
	$g_1 = 2,017$	0,63	-0,33	-0,70				
	$g_2 = 2,009$	-0,12	-0,93	0,33				
	$g_3 = 1,998$	0,77	0,12	0,63				
C2	$T_{//} = 58,0$	0,19	0,55	0,81	$A = 46,6$ $c_s^2 = 0,12$	$\tau_{//} = 11,4$ $c_p^2 = 0,57$	0,70	4,8
	$T_{\perp 1} = 43,4$							
	$T_{\perp 2} = 38,5$							
	$g_1 = 2,013$	0,92	0,21	-0,32				
	$g_2 = 2,008$	-0,35	0,81	-0,47				
	$g_3 = 2,001$	0,16	0,55	0,82				
D1	$T_{//} = 52,4$	0,15	0,52	0,84	$A = 41,7$ $c_s^2 = 0,11$	$\tau_{//} = 10,7$ $c_p^2 = 0,55$	0,66	5,0
	$T_{\perp 1} = 36,5$							
	$T_{\perp 2} = 36,2$							
	$g_1 = 2,010$	0,97	-0,16	0,17				
	$g_2 = 2,006$	0,22	0,88	-0,42				
	$g_3 = 1,999$	-0,08	0,45	0,89				
D2	$T_{//} = 53,3$	0,70	0,09	0,71	$A = 42,3$ $c_s^2 = 0,11$	$\tau_{//} = 11$ $c_p^2 = 0,56$	0,67	5,1
	$T_{\perp 1} = 37,1$							
	$T_{\perp 2} = 36,1$							
	$g_1 = 2,009$	0,79	0,12	-0,60				
	$g_2 = 2,006$	-0,04	0,99	0,15				
	$g_3 = 1,999$	0,62	-0,09	0,78				

forment progressivement (une heure) en une nouvelle espèce radicalaire (signaux G). Le spectre correspondant est donné sur la *Figure 5*. Les tenseurs \bar{g} et d'interactions hyperfines (magnétique et quadrupolaire) ont été déterminés.

Discussion.

Identification des radicaux. - *Signaux A.* Ces signaux rendent clairement compte d'une interaction hyperfine avec ^{75}As de l'ordre de 3,3 mT et de faible anisotropie ainsi que d'une interaction isotrope avec deux protons équivalents ($A_{\text{iso}} = 2$ mT). Il s'agit sans aucun doute du radical $\text{Me}(\text{O})\text{As}(\text{O}^-)\dot{\text{C}}\text{H}_2$.

Signaux B. Les signaux B sont dus à un radical dont le couplage hyperfin magnétique avec ^{75}As possède une symétrie axiale marquée $T_{//} = 77$ mT, $T_{\perp} = 63$ mT. Malheureusement très peu de radicaux arséniés organiques tétracoor-

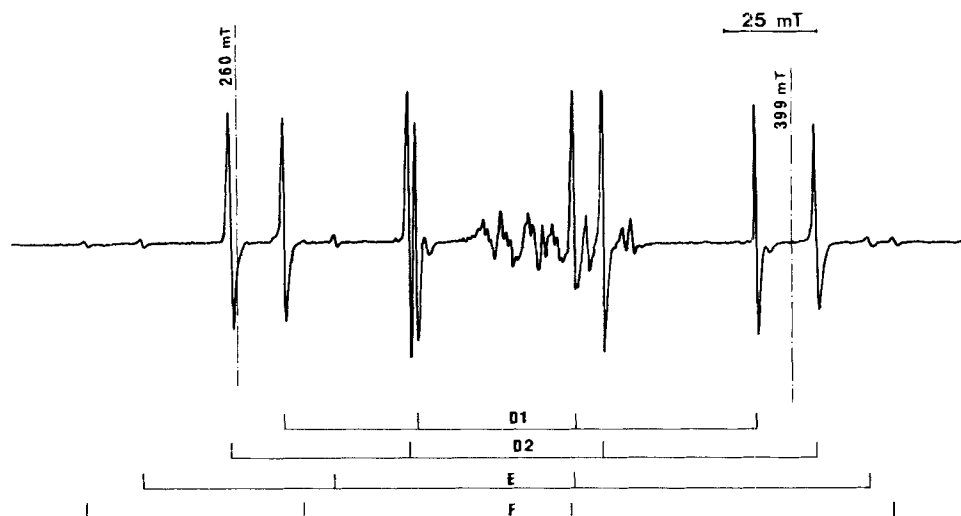


Fig. 4. Exemple de spectre RPE, obtenu après irradiation, à température ordinaire, d'un monocristal de diméthylarsinate de sodium

donnés ont été étudiés après piégeage dans des monocristaux. Les valeurs les plus représentatives, bien que le plus souvent obtenues à l'aide d'échantillons poly-orientés, sont reportées dans le *Tableau 3*. Les valeurs relatives au radical B sont compatibles avec le rapport d'hybridation d'un radical comportant un atome d'arsenic tétracoordonné. Le couplage isotrope des groupes méthyle dans $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{P}}(\text{OR})_2$ est de 0,25 mT (spectre en solution). Il n'est donc pas surprenant qu'on ne puisse pas observer à l'état solide la structure hyperfine due aux protons. La structure la plus probable pour B est donc $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{A}}\text{SO}_2^-$. On remarquera que l'interaction hyperfine avec ^{75}As est sensiblement plus faible que celle trouvée

Tableau 2. Paramètre RPE, de radicaux localisés sur l'atome d'arsenic et piégés dans un monocristal de $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^- \text{Na}^+$ irradié à température ordinaire

Radical	Tenseur d'interaction hyperfine avec ^{75}As (mT) et tenseur g	Cosinus directeurs			Couplage isotrope et caractère s	Couplage anisotrope et caractère p	Spin total Σ	Rapport d'hybridation i^2
		λ	μ	ν				
E	$T_{//} = 69,3$	0,32	0,58	0,75	$A = 59,3$ $c_s^2 = 0,15$	$\tau_{//} = 10,0$ $c_p^2 = 0,51$	0,66	3,4
	$T_{\perp 1} = 54,7$							
	$T_{\perp 2} = 53,9$							
	$g_1 = 2,005$	0,91	0,12	-0,40				
	$g_2 = 1,998$	0,29	0,51	0,81				
	$g_3 = 1,992$	0,30	-0,85	0,43				
F	$T_{//} = 81,0$	0,15	0,97	0,19	$A = 68,2$ $c_s^2 = 0,18$	$\tau_{//} = 12,7$ $c_p^2 = 0,65$	0,83	3,6
	$T_{\perp 1} = 62,9$							
	$T_{\perp 2} = 60,9$							
	$g_1 = 2,008$	0,81	-0,27	-0,52				
	$g_2 = 2,006$	-0,47	0,21	-0,85				
	$g_3 = 1,995$	0,34	0,94	0,05				

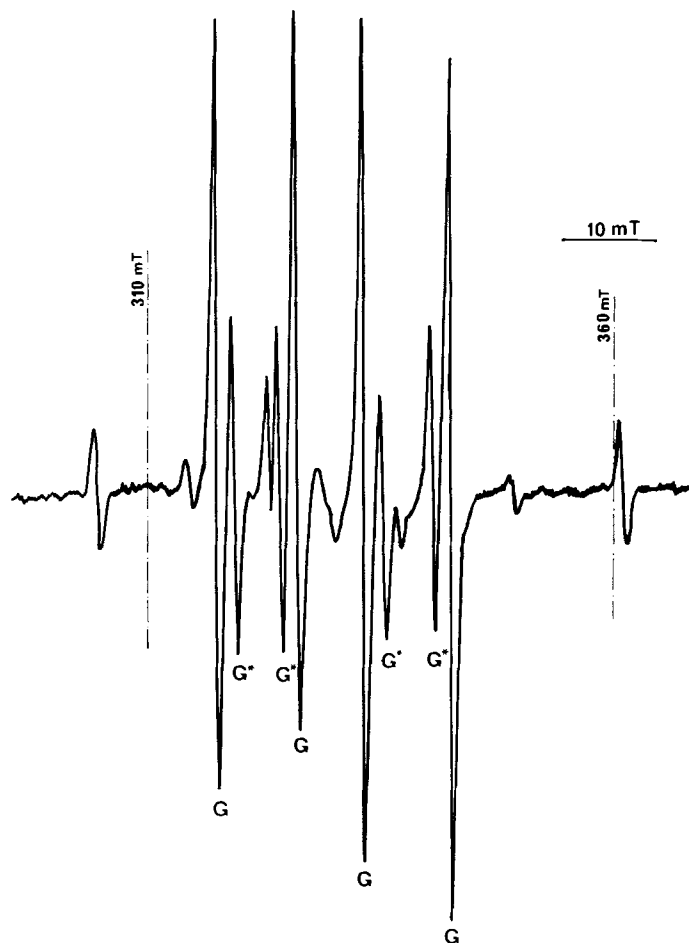


Fig. 5. Spectre attribué au radical AsO_2^- obtenu après avoir placé sous atmosphère d'oxygène un monocristal de diméthylarsinate de sodium préalablement irradié aux rayons X (les signaux G et G* sont respectivement les transitions $\Delta M_1 = 0$ et $\Delta M_1 = \pm 1$)

par Symons *et al.* pour MeAsO_3^{3-} (3), mais ceci semble cohérent avec la diminution du couplage hyperfin entraînée par la substitution d'un O^- par un groupe alkyle.

Signaux C. Les signaux C1 et C2 correspondent à des radicaux ayant des paramètres RPE. très voisins. L'interaction hyperfine, plus faible que pour le radical B, possède encore une symétrie axiale marquée. Le rapport d'hybridation, sensiblement supérieur à celui obtenu pour le radical B est tout à fait comparable à la valeur obtenue avec l'unique radical arsénié organique tricoordonné connu $\text{PrAs}(\text{O})\text{OH}$. Il est cependant difficile de choisir entre $\text{CH}_3\text{As}(\text{O})\text{O}^-$ et $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})$. Néanmoins on s'attendrait à une diminution sensible de la constante de couplage isotrope en passant de $\text{RAs}(\text{O})\text{OH}$ à R_2AsO (R = groupe alkyle), (exemple: $\text{PhP}(\text{O})\text{OH}$: $T_{\parallel} = 66,7$ mT, $T_{\perp} = 47,6$ mT, $\lambda^2 = 4,1$; $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$: $T_{\parallel} = 51,3$ mT, $T_{\perp} = 32,7$ mT, $\lambda^2 = 5,4$) et la similitude avec PrAsO_2^- favorise $\text{CH}_3\text{AsO}_2^-$.

Tableau 3. Distribution du spin pour quelques radicaux arséniés tétra ou tri-coordonnés

Radical	A_{iso} (mT)	τ_{\parallel} (mT)	Caractère s	Caractère p	Densité de spin totale Σ	λ^2	Ref.
AsO_4^-	115,8	8,0	0,30	0,41	0,71	1,4	[2]
MeAsO_3^-	104,3	8,7	0,27	0,44	0,71	1,6	[3]
PrAsO_3^-	88,7	11,3	0,23	0,58	0,81	2,5	[3]
Ph_3AsCl	68,0	12,0	0,18	0,61	0,79	3,4	[6]
Et_3AsH	50,5	11,1	0,13	0,56	0,70	4,3	[7]
AsO_3^- (dans Na_2HAsO_4)	62,3	10,7	0,16	0,54	0,70	3,3	[3]
AsO_3^- (dans $\text{Na}_2\text{MeAsO}_3$)	76,4	11,6	0,20	0,59	0,79	3,0	[3]
PrAsO_2^-	46,2	12,3	0,12	0,62	0,75	5,2	[3]

Radicaux D. Les mêmes remarques que pour C1 et C2 sont valables pour D1 et D2 et la légère augmentation de λ^2 rend vraisemblable, pour ces deux derniers radicaux la formule $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}$. Une réorientation de C pour donner D1 et D2 est cependant très plausible et le fait que l'interaction hyperfine des groupes méthyle ne puisse pas être observée (cas similaire à PrAsO_2^-) rend impossible toute description précise des radicaux D1 et D2.

Réorientation. - D'après la symétrie du cristal, chaque espèce paramagnétique doit être piégée dans quatre sites: $\lambda, \mu, \nu; \bar{\lambda}, \mu, \nu; \lambda, \bar{\mu}, \nu$ et $\lambda, \mu, \bar{\nu}$. Ceci est bien observé pour l'ensemble des radicaux. Les valeurs diagonales de C1 et C2 montrent clairement qu'on est en présence du même radical piégé suivant deux orientations distinctes. Ainsi, par exemple chaque site de C1 (direction de $^{75}\text{As-T}_{\parallel}$) fait-il un angle de $47,4^\circ$ avec un site de C2 (direction de $^{75}\text{As-T}_{\parallel}$). Entre 200 K et 215 K le radical C1 semble se réorienter, d'une manière irréversible, pour donner C2. D1 et D2 semblent également correspondre à une même espèce radicalaire piégée suivant deux orientations distinctes. On passe d'un site de D1 à un site de D2 par une rotation de $41 \pm 1^\circ$. Cependant, contrairement à C1 et C2, D1 et D2 apparaissent simultanément.

Rôle de l'oxygène. - Au contact de l'oxygène, les radicaux D1 et D2 se transforment pour donner une espèce radicalaire, bien stabilisée, que nous avons pu identifier avec certitude. L'analyse du tenseur \bar{g} , de l'interaction magnétique hyperfine avec ^{75}As et de l'interaction quadrupolaire montrent sans ambiguïté qu'on est en présence du radical AsO_2^- . En effet, ces paramètres sont tout à fait en accord avec les résultats de *Marshall & Serway* [9] qui ont piégé AsO_2^- dans des monocristaux de calcite irradiés aux rayons X (*Tabl. 4*).

Irradiation à température ordinaire. - A température ordinaire, l'irradiation conduit essentiellement aux radicaux tricoordonnés D1 et D2, déjà décrits ainsi qu'aux espèces E et F non observables lors d'une irradiation à 77 K. Seules des suggestions peuvent être avancées quant à l'identification de ces deux derniers radicaux. Les valeurs du rapport d'hybridation et de la densité de spin totale sur l'arsenic, pour E, sont voisines de celles reportées pour l'espèce B. Seule la constante de couplage isotrope est sensiblement différente, or on sait que celle-ci est très sensible à l'effet de matrice [10], et par conséquent à l'orientation du radical. Il est donc raisonnable de penser que E est une espèce tétracoordonnée piégée

Tableau 4. Paramètres RPE pour le radical G et AsO_2^- . (L'interaction quadrupolaire reportée dans [9] a été calculée en supposant un paramètre d'asymétrie $\eta = 0$)

Radical	Tenseur \bar{g}	Interaction hyperfine magnétique (avec ^{75}As)	Interaction quadrupolaire avec ^{75}As
Radical G	2,012	$ T_1 = 18,3 \text{ mT}$	$e^2Qq_i = 4,08 \text{ mT}$
	1,995	$ T_2 = 8,5 \text{ mT}$	$e^2Qq_j = 2,16 \text{ mT}$
	1,967	$ T_3 = 7,5 \text{ mT}$	$e^2Qq_k = -6,24 \text{ mT}$
AsO_2^- [9] (piégé dans la calcite)	2,015	$ T_1 = 21,9 \text{ mT}$	$e^2Qq_i = 3,42 \text{ mT}$
	1,999	$ T_2 = 6,9 \text{ mT}$	$e^2Qq_j = 3,42 \text{ mT}$
	1,991	$ T_3 = 5,4 \text{ mT}$	$e^2Qq_k = -6,84 \text{ mT}$

dans un environnement inaccessible après une irradiation à la température de l'azote liquide. Quant au radical F deux possibilités existent: soit un radical tétra-coordonné ayant une structure voisine de celle obtenue pour Ph_3PCl (peut-être $\text{CH}_3\text{AsO}_3^-$), soit, plus vraisemblablement AsO_3^- (le radical F et AsO_3^- possèdent des valeurs de Σ et λ^2 similaires).

Conclusion. - La nature et l'orientation des radicaux piégés dans un monocristal de diméthylarsinate de sodium irradié aux rayons X sont très sensibles à la température d'irradiation, à la présence d'oxygène et au réchauffement subi par le cristal. Les premiers radicaux piégés à 77 K sont certainement $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$ et $(\text{CH}_2\text{As}(\text{O})_2\text{CH}_3)^-$. Ils sont vraisemblablement produits suivant un mécanisme du type: formation de Me_2AsO_2 par éjection d'un électron et décomposition de Me_2AsO_2 en $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{As}(\text{Me})\text{O}_2$, capture d'un électron par Me_2AsO_2 pour donner $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$. Ce radical tétra-coordonné peut se décomposer thermiquement pour donner un radical tricoordonné $\text{CH}_3\dot{\text{A}}\text{SO}_2$ ou $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{A}}\text{SO}$. En présence d'oxygène, ces radicaux se transforment pour donner, à température ordinaire, une espèce stable AsO_2^- . Concernant la réorientation des radicaux C1 et C2 et la transformation de $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$ en radical tricoordonné, on remarquera que ces phénomènes sont très voisins de ceux observés au voisinage de la transition de phase de KH_2AsO_4 irradié, la différence fondamentale étant en fait le caractère irréversible de la transformation observée avec le composé organique.

Nous remercions le Dr G. Bernardinelli, du Département de Chimie Organique, qui nous a déterminé les paramètres de la maille cristalline, ainsi que le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour son aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Gaillard & P. Gloux, J. de Phys. 37, 407 (1976).
- [2] J. Gaillard & P. Gloux, Solid State Commun. 17, 817 (1975).
- [3] A. R. Lyons & M. C. R. Symons, J. chem. Physics 60, 164 (1974).
- [4] J. Hütterman, W. Köhnlein & R. Téoule, 'Effect of Ionizing Radiation on DNA', Springer, Berlin 1978.
- [5] M. Geoffroy, L. Ginet & E. A. C. Lucken, J. chem. Physics 65, 729 (1976).
- [6] T. Berclaz, M. Geoffroy & E. A. C. Lucken, J. magn. Res. 33, 577 (1979).
- [7] M. C. R. Symons, Mol. Physics 27, 785 (1974).
- [8] M. Geoffroy & E. A. C. Lucken, Mol. Physics 22, 257 (1971); Mol. Physics 24, 335 (1972).
- [9] S. A. Marshall & R. A. Serway, J. chem. Physics 50, 435 (1969).
- [10] T. Berclaz & M. Geoffroy, Helv. 61, 684 (1978).