

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 17 February 2013, At: 05:59
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl15>

Des Ondes Électromagnétiques qui ne Satisfont Pas aux Conditions d'Airy Peuvent se Propager dans les Lames Nématiques Hélicoïdales

J. Billard^a

^a Laboratoire de Physique théorique, Collège de France, Paris

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: J. Billard (1967): Des Ondes Électromagnétiques qui ne Satisfont Pas aux Conditions d'Airy Peuvent se Propager dans les Lames Nématiques Hélicoïdales, Molecular Crystals, 3:2, 227-240

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406708083440>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages

whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Des Ondes Électromagnétiques qui ne Satisfont Pas aux Conditions d'Airy Peuvent se Propager dans les Lames Nématiques Hélicoïdales

J. BILLARD

Laboratoire de Physique théorique, Collège de France, Paris

Received March 3, 1965

Abstract—G. B. Airy, in the year 1830, conceived a hypothesis for light propagation in an anisotropic and active medium: two privileged vibrations orthogonally polarized exist.

Rigorously resolved, the electromagnetic equations of theories of active anisotropic media show two privileged waves polarized non orthogonally. All the crystalline rotatory powers known are too small for experimental observation.

In twisted nematic films the twisting angle is limited to 90° , but the thickness can be arbitrarily fixed. For very small thicknesses the calculation gives a difference between ellipticities of two privileged waves attaining a few degrees.

Thin layers of nematic phase of *pp'* azoxyanisole are oriented between two edges of potassium chloride cleavage (100). Some zones with twisting angle of 90° exist. Between elliptical polarizer and analyser in a polarizing microscope with heating stage we can point privileged waves for sensitive tint. Significant differences of a few degrees between ellipticities are measured. Thickness of nematic layer is about $0.3\mu\text{m}$.

Exposé du problème

Le pouvoir rotatoire a été découvert en 1811 par Arago¹ dans un milieu anisotrope: le quartz α . Pour étudier la propagation des ondes lumineuses dans les milieux anisotropes et actifs Airy^{2, 3, 4} a formulé plusieurs hypothèses. Pour une direction de propagation, deux vibrations elliptiques (caractérisées par l'azimut θ de leur grand axe et l'angle d'ellipticité η) et deux seulement peuvent se propager sans modification de leur état de polarisation; ce sont les *vibrations privilégiées*. Airy postule que les deux vibrations

privilégiées E et E' qui se propagent dans le même sens sont telles que

- (1) leurs axes de mêmes noms sont orthogonaux: $\theta' = \theta + \pi/2$
- (2) leurs sens de parcours sont différents
- (3) leurs ellipticités sont égales: $\eta' = -\eta$

c'est-à-dire que les vibrations privilégiées sont *orthogonales*. Stokes⁵ montre que cette orthogonalité est nécessaire pour que l'énergie électromagnétique soit uniformément répartie dans le milieu. Briot⁶ et Gouy⁷ montrent que l'application du "principe de l'indépendance des effets simultanés" aux biréfringences rectiligne et circulaire conduit à des vibrations privilégiées qui satisfont aux conditions d'Airy. Certaines études théoriques de la propagation de

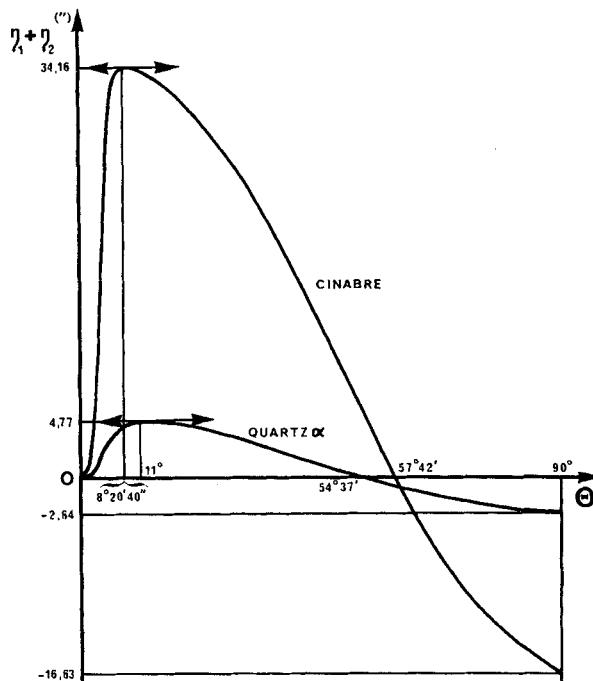


Figure 1. Différence des ellipticités des vibrations privilégiées qui se propagent dans le quartz α et le cinabre en fonction de l'angle que fait la normale à l'onde avec l'axe optique.

la lumière dans les milieux anisotropes actifs semblent prouver l'orthogonalité des vibrations favorisées. En fait les calculs comportent tous au moins une approximation.

La résolution rigoureuse des équations de propagation des diverses théories des propriétés optiques des milieux anisotropes actifs conduit à des vibrations privilégiées d'ellipticités différentes. Ainsi la théorie de Gibbs⁸, et Born^{9, 10, 11, 12} permet de prévoir, en fonction de l'angle Θ entre l'axe optique et la normale à l'onde, les écarts $\eta' + \eta''$ entre les ellipticités des vibrations privilégiées qui se propagent dans le quartz α ou le cinabre. Ces écarts sont trop faibles pour être décelés expérimentalement. Aucun cristal ne possède, à ma connaissance, un pouvoir rotatoire assez grand, pour que l'écart $\eta' + \eta''$ puisse être mis simplement en évidence. Ceci explique que les divers expérimentateurs qui ont étudié ce problème: Airy^{2, 3, 4}, Jamin,¹³ von Lang,^{14, 15} Croullebois,^{16, 17} Hecht,^{18, 19, 20} MacConnel,^{21, 22, 23} Wedding,²⁴ Chauvin,²⁵ Beauillard,^{26, 27, 28} Monnory,²⁹ Dongier,³⁰ de Mallemann,³¹ Szivessy et Schweers,³² Szivessy et Münster,³³ Bruhat et Grivet³⁴ n'aient pas trouvé de désaccord significatif entre leurs résultats et l'hypothèse d'Airy.

Emploi de Lames Nématiques Hélicoïdales

Les phases nématiques sont spontanément biréfringentes et, par torsion d'un angle ϕ elles acquièrent une sorte de pouvoir rotatoire.^{35, 36, 37} Cet angle ϕ est nécessairement comprise entre $-\pi/2$ et $+\pi/2$ mais l'épaisseur e de la lame peut être choisie. Si l'épaisseur est assez faible la rotation spécifiques est suffisamment grande pour que l'écart aux conditions d'Airy soit mesurable.

Mauguin³⁶ a défini la structure des lames nématiques hélicoïdales: c'est une pile de strates biréfringentes d'épaisseur moléculaire telles que leurs lignes neutres sont contenues dans une surface hélicoïdale de pas $p = 2\pi e/\phi$. Un tel milieu n'est *pas homogène* et les vibrations privilégiées n'y existent pas. Mauguin³⁶ a montré que, pour les ondes perpendiculaires à l'axe de torsion, deux vibrations qui possèdent, en tout point, le même état de polarisation par rapport au milieu peuvent s'y propager: ce sont des *vibrations favorisées*. Si

le milieu est supposé parfaitement transparent et magnétiquement isotrope les indices de réfraction relatifs aux vibrations favorisées sont tels que

$$n^2 = \frac{n_0^2 + n_e^2}{2} + \frac{\lambda^2}{p^2} \pm \sqrt{\frac{(n_0^2 - n_e^2)^2}{4} + \frac{2\lambda^2}{p^2} (n_0^2 + n_e^2)}$$

où n_0 et n_e sont les indices principaux du milieu de torsion nulle et λ est la longueur d'onde dans le vide du rayonnement utilisé. Les composantes dans le plan d'onde E_η et E_ξ du champ électrique d'une onde favorisée sont telles que

$$\frac{E_\eta}{E_\xi} = \pm i \sqrt{\frac{n^2 - n_e^2 + \lambda^2/p^2}{n^2 - n_0^2 + \lambda^2/p^2}}$$

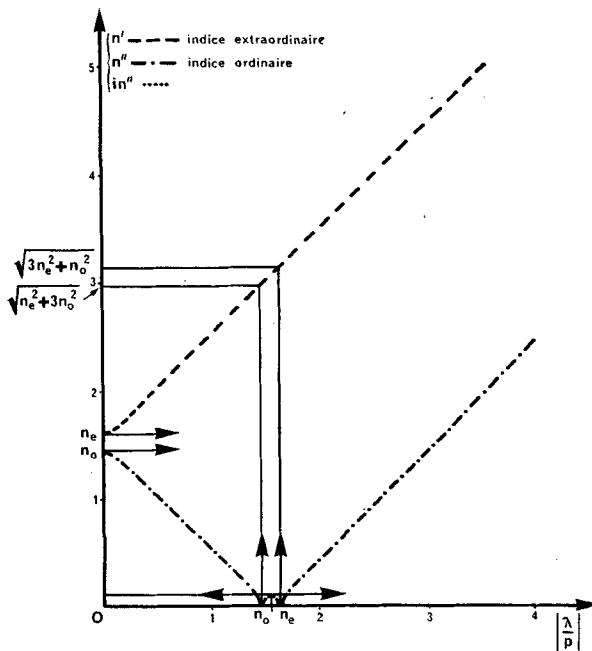


Figure 2. Variations, en fonction de la torsion spécifique d'une lame nématische hélicoïdale, des indices de réfraction relatifs aux vibrations favorisées des ondes perpendiculaires à l'axe de torsion. Les valeurs numériques sont relatives à l'acide para-normal butyloxybenzoïque à 149°C et $\lambda = 5461 \text{ \AA}$.

Le pas p de l'enroulement hélicoïdal figure seulement sous la forme de la quantité λ/p que nous appelons *torsion spécifique*.

Pour les torsions spécifiques comprises entre n_0 et n_e l'indice de la vibration lente (extraordinaire) est imaginaire pur. On peut ainsi calculer les caractéristiques de la lumière diffusée sélectivement par les préparations cholestériques. Si $\lambda/p < n_0$, les vibrations favorisées sont des vibrations elliptiques de sens de parcours inverses qui admettent en tout point les lignes neutres du milieu comme axes principaux et dont les ellipticités sont telles que

$$\eta' = -\operatorname{Arctg} \sqrt{\frac{n''^2 - n_e^2 + \lambda^2/p^2}{n''^2 - n_0^2 + \lambda^2/p^2}}, \quad \eta'' = \operatorname{Arctg} \sqrt{\frac{n''^2 - n_e^2 + \lambda^2/p^2}{n''^2 - n_0^2 + \lambda^2/p^2}}$$

Leur différence (somme algébrique)

$$\begin{aligned} \eta' + \eta'' &= \operatorname{Arctg} \frac{\frac{2\lambda}{P} \left(1 - \sqrt{\frac{n_0^2 - \lambda^2/p^2}{n_e^2 - \lambda^2/p^2}} \right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{n_0^2 - \lambda^2/p^2}{n_e^2 - \lambda^2/p^2}} \right) \sqrt{n_0^2 + n_e^2 + \frac{2\lambda^2}{p^2} - 2\sqrt{\left(n_0^2 - \frac{\lambda^2}{p^2}\right)\left(n_e^2 - \frac{\lambda^2}{p^2}\right)}}} \end{aligned}$$

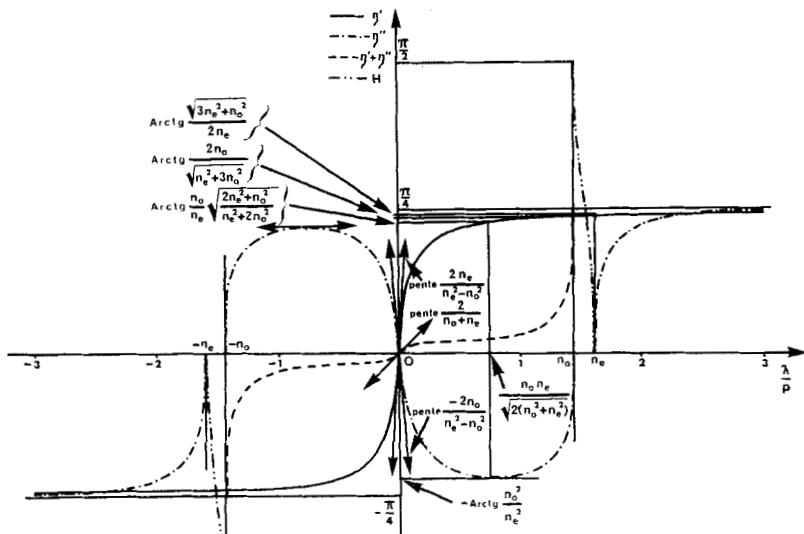


Figure 3. Variations en fonction de la torsion spécifique d'une lame nématique hélicoïdale, des ellipticités des vibrations favorisées des ondes planes perpendiculaires à l'axe de torsion. Les valeurs numériques sont relatives à l'acide para-normal butyloxybenzoïque à 149°C et $\lambda = 5461 \text{ \AA}$.

est, en général, différente de zéro; la troisième condition d'Airy n'est pas vérifiée. Une lame qui introduit une différence de marche λ/k entre les deux vibrations favorisées a pour épaisseur

$$e = \lambda/k \sqrt{n_0^2 + n_e^2 + 2\lambda^2/p^2 - 2n_0 n_e \sqrt{(1 - \lambda^2/p^2 n_0^2)(1 - \lambda^2/p^2 n_e^2)}}$$

Pour que la torsion spécifique soit importante il faut que l'épaisseur de la lame soit faible. L'angle de torsion est limité à 90° , les torsions

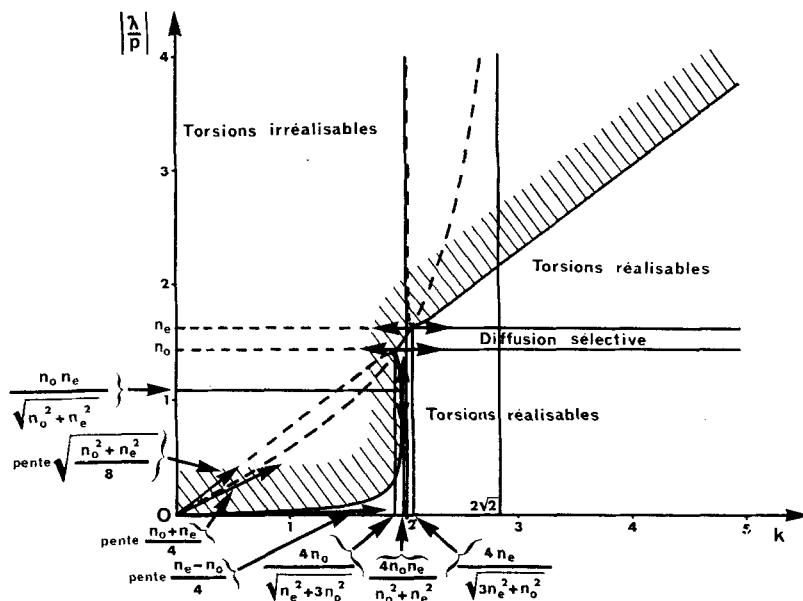


Figure 4. Torsions spécifiques réalisables avec des lames nématiques hélicoïdales. Les valeurs numériques sont relatives à l'acide para-normal butyloxybenzoïque à 149°C et $\lambda = 5461\text{\AA}$.

spécifiques réalisables avec les lames nématiques hélicoïdales sont indiquées sur la Fig. 4. Pour contrôler expérimentalement ces prévisions sans mesurer les épaisseurs des lames l'écart $\eta' + \eta''$ entre les ellipticités peut être étudié en fonction de l'une d'entre elles, η' par exemple.

Conditions de l'Observation

Des lames nématiques hélicoïdales peuvent être obtenues en insérant une substance nématique dans une amorce de clivage d'un cristal.^{37, 38, 39} Pour faciliter l'observation des vibrations favorisées il faut choisir un cristal cubique inactif et transparent. Le chlorure

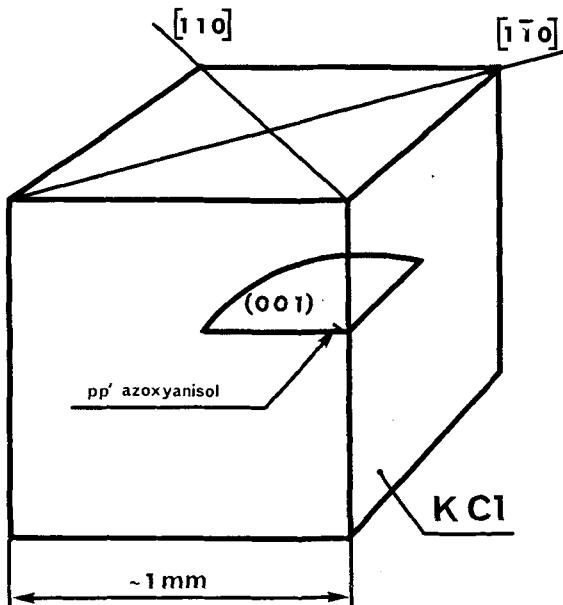


Figure 5. Obtention de lames nématiques hélicoïdales dans une amorce de clivage.

de potassium convient et son clivage facile (100) est utilisé. Les faces (100) de KCl orientent la phase nématique du *pp'* azoxyanisole de façon à rendre l'axe optique parallèle aux rangées [0 1 1] ou [0 1 1].

De très fins cristaux de *pp'* azoxyanisole sont déposés sur les faces du cristal au voisinage d'une amorce de clivage. L'ensemble est placé dans une chambre chauffante sur la platine tournante d'un microscope polarisant. Entre polariseurs rectilignes croisés on distingue des plages sans torsion orientées suivant les directions



Figure 6. Photomicrographie d'une lame de pp' azoxyanisole dans une amorce de clivage (100) d'un cristal de chlorure de potassium. Les plages parallèles sont à l'extinction entre polariseurs rectilignes croisés. ↑ Les plages hélicoïdales ne sont pas éteintes.

[0 1 1] ou [0 $\bar{1}$ 1] du cristal et des plages uniformes qui ne s'éteignent pas, quelle que soit l'orientation de la platine tournante. Ces dernières s'éteignent par élévation de la température au dessus de 134° C (fusion isotrope) ou entre polariseurs rectilignes parallèles pour les positions de la platine qui éteignent les plages sans torsion

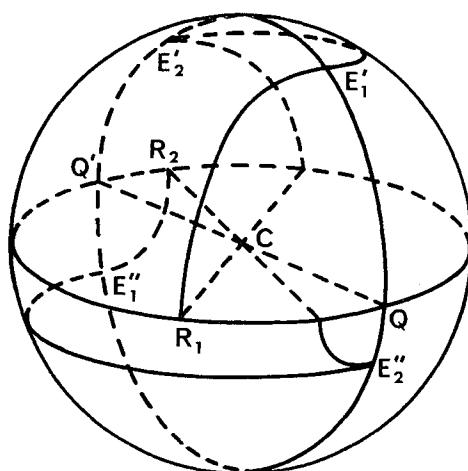


Figure 7. Représentation, sur la sphère de Poincaré, des vibrations favorisées d'une lame nématique hélicoïdale d'angle de torsion $\phi = 90^\circ$. Principe de la méthode de mesure de leurs ellipticités.

entre polariseurs croisés: ce sont donc des plages hélicoïdales dont l'angle de torsion est de 90°. La chambre chauffante assure l'uniformité de la température de la préparation: de légères variations de température au voisinage des points de transition entraînent la transformation simultanée de toutes les plages du champ. Les mesures rapportées ci-dessous sont effectuées à la température constante de 122, 2° C.

Sur la sphère de Poincaré (Fig. 7) les points E'_1 et E''_1 représentent les vibrations favorisées au niveau de la face d'entrée d'une lame nématique hélicoïdale. E'_2 et E''_2 représentent les vibrations favorisées au niveau de la face de sortie de la lame. Deux lames quart d'onde à lignes neutres parallèles au grand axe de E'_1 sont

placées de part et d'autre de la lame nématische hélicoïdale. Leurs actions sur la lumière polarisée sont représentées, sur la sphère de Poincaré, par des rotations de 90° autour de QQ' . Si la vibration qui émerge du polariseur rectiligne est représentée par R_1 , la vibration émergente est représentée par le point diamétralalement opposé à R_1 . Il peut donc y avoir extinction si l'analyseur rectiligne est parallèle au polariseur. Les angles R_1CQ et E'_1CQ sont égaux, donc $\eta' = R_1CQ/2$; de même $R_2CQ/2 = \pi/2 - \eta''$. Les polariseurs sont réglés au parallélisme et laissés fixes. Les lames quart d'onde sont fixées sur la platine tournante. De l'air comprimé à pression stabilisée circule entre deux lames de verre minces pour éviter l'échauffement des lames quart d'onde. Le microscope polarisant utilisé ne comporte pas de dispositif de pénombre. Dans ces conditions la meilleure sensibilité est obtenue en éclairant avec de la lumière blanche et en observant le passage à la teinte sensible ($\lambda = 550 \text{ m}\mu\text{m}$).^{40, 41, 42, 43}

Le parallélisme des lignes neutres des plages sans torsion avec les axes principaux des vibrations favorisées aux niveaux des faces de la lame est mis à profit pour effectuer les réglages. Entre polariseurs rectilignes croisés la platine, dépourvue de lame quart d'onde, est tournée jusqu'à l'extinction des plages sans torsion. Les lames quart d'ondes sont successivement mises en place en conservant l'extinction. Pendant ces réglages une lame auxiliaire teinte sensible est placée devant l'analyseur rectiligne avec ses lignes neutres à 45° du plan de section principale de l'analyseur. Une plage hélicoïdale est placée au centre du champ. L'analyseur rectiligne est tourné de 90° . L'orientation de la platine est modifiée jusqu'à obtention de la teinte sensible. L'angle de cette rotation est mesuré. Quatre positions de la platine permettent d'obtenir la teinte sensible; deux fournissent η' , les deux autres η'' .

Pour vérifier la validité de cette méthode de mesure une pile de lames équivalentes à une lame à biréfringence elliptique à vibrations privilégiées orthogonales est étudiée dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont représentés par les croix de Saint André de la Fig. 8. La somme $\eta' + \eta''$ est nulle, aux erreurs expérimentales près, quel que soit η' .

Résultats

Une première série de mesures est effectuée avec du *pp'* azoxyanisole "Schuchardt". Les résultats sont représentés par les points de la Fig. 8. Le produit est chassé par distillation et remplacé par du *pp'* azoxyanisole d'origine différente (produit "Merck")

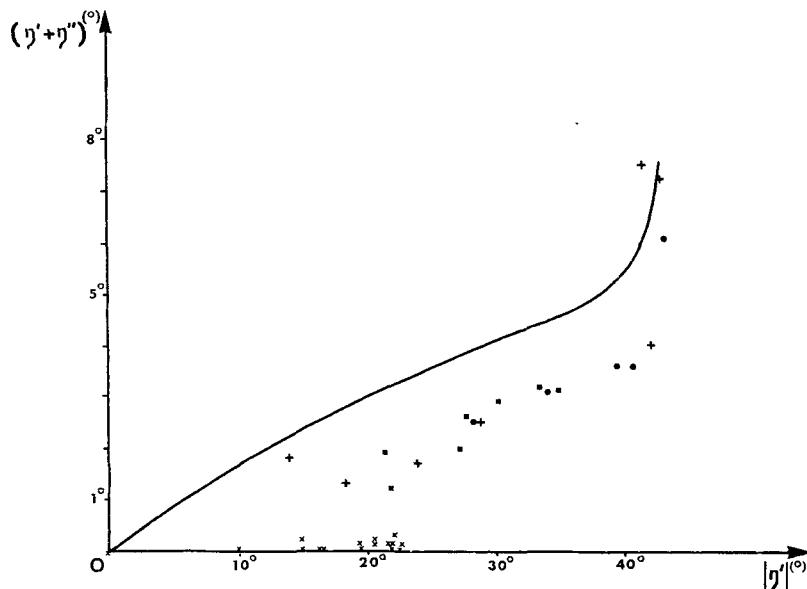


Figure 8. Différence des ellipticités des vibrations favorisées des ondes planes perpendiculaires à l'axe de torsion qui se propagent dans une lame nématische hélicoïdale de *pp'* azoxyanisole en fonction de l'ellipticité de la vibration lente. Les points, les carrés et les croix grecques représentent les grandeurs mesurées. La courbe indique les valeurs calculées. Les croix de Saint André figurent les résultats d'expériences de contrôle de la méthode.

préparé avant 1914). Les résultats obtenus sont mentionnés par les carrés. Une troisième série de mesures porte sur du *pp'* azoxyanisole "Schuchardt" inséré dans un autre cristal de chlorure de potassium. Les croix grecques de la Fig. 8 représentent les résultats. Les valeurs obtenues dans ces conditions variées sont comparables. Les ellipticités des deux vibrations favorisées diffèrent d'une façon significative.

L'interpolation des résultats de mesures réfractométriques^{44, 45} conduit à $n_0 = 1,578$ et $n_e = 1,877$ dans les conditions de l'expérience. Avec ces valeurs on peut calculer $\eta' + \eta''$ en fonction de η' , ce qui conduit à la courbe de la Fig. 8. Les valeurs calculées ne sont que qualitativement en accord avec les valeurs mesurées. Un désaccord numérique existe. Il peut être du.

- aux réflexions sur les dioptres qui sont responsables de couplages entre les vibrations favorisées,
- au dichroïsme du *pp'* azoxyanisole,
- à l'obliquité de certains des rayons lumineux

qui sont négligés dans le calcul ; ou encore à l'emploi des équations de Maxwell pour étudier les propriétés d'un milieu hétérogène à l'échelle des longueurs d'onde utilisées.

Diffusion Sélective de la Lumière

Ce phénomène n'a pu être observé dans les lames nématiques hélicoïdales. Le calcul prévoit que ce phénomène ne peut exister que dans des lames nématiques hélicoïdales d'épaisseur $e < \lambda/4n_0$ si $\phi = 90^\circ$. Soit ici $e < 0,115 \mu\text{m}$ si $725 \text{ m}\mu\text{m}$ est la limite supérieure du visible. La plus grande valeur de $|\eta'|$ observée est 43° ce qui correspond à $\lambda/p \approx 1$ d'où $p = 0,550 \mu\text{m}$, l'épaisseur de cette plage est donc $e = 0,1375 \mu\text{m}$. Elle est trop importante pour que le phénomène de diffusion sélective puisse y exister. La méthode de détermination des épaisseurs des lames nématiques hélicoïdales utilisée est contrôlée de la manière suivante : une plage hélicoïdale telle que $\eta' = 33,45^\circ$ est entourée de plages parallèles dont la biréfringence rectiligne est mesurée par la méthode de G. Friedel⁴⁶ qui convient pour les milieux dichroïques. Les différences de marche mesurées varient de $77\lambda/360$ à $117\lambda/360$ et par suite les épaisseurs de $0,392 \mu\text{m}$ à $0,595 \mu\text{m}$. La valeur de $\eta' = 33,45^\circ$ permet de calculer $e = 0,462 \mu\text{m}$. Il y a donc accord entre les résultats fournis par les deux méthodes. Les plages nématiques hélicoïdales observées ont des dimensions transversales de l'ordre de $20 \times 60(\mu\text{m})^2$. Le poids de *pp'* azoxyanisole nécessaire pour une observation est donc de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10} \text{ g}$.

Conclusions

Dans des amorces de clivage (100) de chlorure de potassium il est possible d'obtenir des lames nématiques hélicoïdales assez minces pour que les vibrations favorisées des ondes perpendiculaires à l'axe de torsion possèdent des ellipticités notablement différentes. Ces lames sont trop épaisses pour que le phénomène de diffusion sélective de la lumière visible puisse y être observé.

L'expérience montre que la lumière peut se propager sans que les vibrations principales satisfassent à toutes les conditions d'Airy.

Une analyse plus fine du phénomène paraît nécessaire pour rendre compte quantitativement des résultats obtenus.

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean Laval, membre de l'Institut de France, qui a bien voulu diriger ce travail et Monsieur Hubert Curien, Professeur à la Sorbonne, qui m'a constamment prodigué ses conseils.

Je remercie le Collège de France et le Centre national de la Recherche scientifique qui ont subventionné ces recherches.

BIBLIOGRAPHIE

1. Arago, F., *Mém. Cl. Sci. math. Phys. Inst. France* **12**(I), (1811) 93–134; *Oeuvres Complètes*, Vol. 10, Gide, Paris (1858), pp. 36, 74.
2. Airy, G. B., *Trans. Cambridge Phil. Soc.* (GB), **4**, 79–123 (1833).
3. Airy, G. B., *Trans. Cambridge Phil. Soc.* (GB), **4**, 199–208 (1833).
4. Airy, G. B., *Ann. Phys. Chem.* (Germany), **23**, 204–80 (1831).
5. Stokes, G. G., *Trans. Cambridge Phil. Soc.* (GB), **9**, 399 (1852); *Mathematical and Physical Papers*, Vol. 3, University Press, Cambridge (1901), pp. 233–58.
6. Briot, Ch., *Essai sur la Théorie Mathématique de la Lumière*, Mallet Bachelier, Paris, 1864.
7. Gouy, J. *Phys.* (France), **4** (II), 149–59 (1885).
8. Gibbs, J. W., *Amer. J. Sci.* **23** (III), 460–76 (1882); *Scientific Papers*, Vol. 2, Longmans Green (1906), pp. 195–210.
9. Born, M., *Phys. Z.* (Germany), **16**, 251–8 (1915).
10. Born, M., *Ann. Phys.* (Germany), **55** (IV), 177–240 (1918).
11. Born, M., *Z. Phys.* (Germany), **8**, 390–417 (1922).
12. Born, M., *Optik*, Springer Verlag, Berlin (1933).
13. Jamin, J., *Ann. Chi. Phys.* (France), **30** (III), 55–73 (1850).
14. von Lang, V., *Wiener Sitzungsber.* (Austria), **60** (II), 767 (1869).

15. von Lang, V., *Ann. Phys. Chem.* (Germany), **140**, 460–78 (1870).
16. Croullebois, M., *Ann. Chi. Phys.* (France), **28** (IV), 382–97 (1873).
17. Croullebois, M., *Ann. Chi. Phys.* (France), **28** (IV), 433–68 (1873).
18. Hecht, B., *Ann. Phys. Chem.* (Germany), **20**, 426–43 (1883).
19. Hecht, B., *J. Phys.* (France), **3** (II), 180 (1884).
20. Hecht, B., *Ann. Phys. Chem.* (Germany), **30**, 274–85 (1887).
21. MacConnel, J., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (GB), **5**, 53 (1883).
22. MacConnel, J., *Proc. Roy. Soc.* (GB), **39**, 409 (1885).
23. MacConnel, J., *Phil. Trans.* (GB), **177**, 299 (1886).
24. Wedding, W., *Ann. Phys. Chem.* (Germany), **35** (II), 25–48 (1888).
25. Chauvin, *J. Phys.* (France), **9** (II), 5–34 (1890).
26. Beaulard, F., *CR Acad. Sci.* (France), **111**, 173–6 (1890).
27. Beaulard, F., *CR Acad. Sci.* (France), **112**, 1503–6 (1891).
28. Beaulard, F., *J. Phys.* (France), **2** (III), 393–407 (1893).
29. Monnory, *CR Acad. Sci.* (France), **112**, 428–30 (1891).
30. Dongier, R., *Ann. Chi. Phys.* (France), **14** (VII), 448–526 (1898).
31. de Mallemann, R., *Ann. Phys.* (France), **2** (X), 5–240 (1924).
32. Szivessy, G. and Schweers, C., *Ann. Phys.* (Germany), **1** (V), 891–947 (1929).
33. Szivessy, G. and Münster, C., *Ann. Phys.* (Germany), **20** (V), 703–36 (1934).
34. Bruhat, G. and Grivet, P., *J. Phys.* (France), **6** (VII), 12–26 (1935).
35. Friedel, G. and Grandjean, F., *Bull. Soc. Mineral. Crist.* **33**, 192–239 (1910).
36. Mauguin, Ch., *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.* **34**, 71–117 (1911).
37. Mauguin, Ch., *CR Acad. Sci.* (France), **156**, 1246–7 (1913).
38. Grandjean, F., *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.* **39**, 164–213 (1916).
39. Grandjean, F., *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.* **40**, 69–105 (1917).
40. Biot, J. B., *Mém. Acad. Sci.* (France), **20**, 221–442 (1846).
41. Soleil, H., *CR Acad. Sci.* (France), **20**, 1805–8 (1845).
42. Soleil, H., *CR Acad. Sci.* (France), **24**, 973–5 (1847).
43. Soleil, H., *CR Acad. Sci.* (France), **26**, 162–8 (1848).
44. Pellet, O. and Chatelain, P., *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.* **73**, 154–72 (1950).
45. Chatelain, P. and Germain, M., *CR Acad. Sci.* (France), **259**, 127–30 (1964).
46. Friedel, G., *CR Acad. Sci.* (France), **116**, 272–4 (1893).