

ROLE DE LA MECANIQUE ONDULATOIRE DANS L'INTERPRETATION DES SPECTRES MOLECULAIRES

S. BRATOŽ, O. CHALVET, R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, C. MOSER

*La Sorbonne et Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée du Centre National de la
Recherche Scientifique, Paris, France*

et

L. GOODMAN

Pennsylvania State University, U.S.A.

INTRODUCTION

L'interprétation des données de l'expérience à l'aide des méthodes de la mécanique ondulatoire se présente sous un aspect nettement différent selon qu'il s'agit d'étudier un spectre émanant d'une "petite" molécule (entendons par là une molécule diatomique ou à la rigueur une molécule triatomique très simple) ou celui d'une molécule plus complexe.

Dans le premier cas, en effet la détermination de fonctions d'onde approchées, très satisfaisantes à de nombreux points de vue, peut être menée à bien sans l'introduction d'autres données expérimentales que la charge et la masse des noyaux, celles des électrons et leur nombre. Autrement dit la théorie se développe dans le cadre des *méthodes non-empiriques*.

La connaissance de telles fonctions d'onde entraîne en principe celle de toutes les grandeurs observables de sorte que sans connaître les résultats des études expérimentales concernant le spectre électronique d'une molécule diatomique le théoricien peut par exemple calculer l'énergie des premiers niveaux de la molécule.

La précision des calculs augmente très régulièrement au fur et à mesure que les *grandes machines calculatrices deviennent plus puissantes*. Nous verrons que cette précision devient suffisante pour que, dans certains cas, un conflit entre données de l'expérience et résultats du calcul constitue une raison sérieuse d'entreprendre de nouvelles déterminations expérimentales.

L'obtention des fonctions d'onde associées aux molécules plus complexes ne peut être menée à bien sans le secours de nombreuses données expérimentales. Parmi celles qui, le plus souvent, servent de point de départ citons les positions d'équilibre des noyaux dans l'état étudié et différentes données énergétiques caractéristiques des atomes réunis dans la molécule ou même attachées à la molécule elle-même. Il convient donc de qualifier de *semi-empiriques* les théories que l'on peut ainsi construire. Leur intérêt n'en reste pas moins considérable car elles permettent d'établir un pont entre les différentes grandeurs associées à une molécule ou même à une famille de molécules, suggérant des valeurs probables pour une grandeur non encore connue, un comportement d'ensemble d'une propriété molé-

culaire à l'intérieur d'une série de substances voisines, estimant encore le rôle des multiples facteurs qui contribuent à l'apparition d'un spectre.

Nous examinerons donc successivement le cas des "petites" molécules et celui des molécules plus complexes. La fonction d'onde électronique constituera, dans tous les cas, l'axe autour duquel s'ordonnera nos discussions.

Il est clair que le sujet ainsi délimité est infiniment trop vaste pour qu'il puisse être question de le traiter dans son ensemble au cours du présent exposé. Nous nous bornerons à analyser quelques problèmes surtout choisis parmi nos préoccupations personnelles. Cette façon de faire, présentera certes l'inconvénient de donner une importance excessive aux travaux réalisés dans nos laboratoires. Par contre elle aura l'avantage de nous cantonner dans des domaines que nous explorons depuis de nombreuses années.

LE CAS DES PETITES MOLECULES

Spectres électroniques

Kolos et Roothaan¹ déterminèrent récemment d'excellentes fonctions d'onde du type de James et Coolidge pour représenter l'état fondamental $1\Sigma_g^+$ et les états excités $1\Sigma_g^+$ et $1\Sigma_u^+$ de la molécule d'hydrogène. Ils introduisirent respectivement 50, 40 et 34 termes dans le développement de la fonction et purent ainsi calculer l'énergie des états considérés en fonction de la distance des noyaux. Le *Tableau 1* résume leurs principaux résultats. Il contient les valeurs calculées pour l'énergie électronique E_e (eV) des états précités ainsi que les distances d'équilibre correspondantes r_e (Å).

Tableau 1

Notation de l'état	E_e (théorique) (eV)	E_e (expérimentale) (eV)	r_e (théorique) (Å)	r_e (expérimentale) (Å)
$1\Sigma_g^+$	-4,7467	-4,7466	0,74127	0,74116
$1\Sigma_u^+$	6,6892	6,6220	1,258	1,2926
$1\Sigma_g^+$	7,7153	7,6586	1,095	1,012

L'écart entre la valeur calculée pour l'énergie de l'état fondamental et sa mesure n'atteint que la cinquante millième partie de celle-ci. Il ne dépasse pas l'incertitude expérimentale. Pour les états excités cet écart est de l'ordre 0,5 pour cent.

Que deviennent ces précisions dans le cas de molécule plus riches en électrons? L'oxyde de carbone peut fournir un bon exemple. Lefebvre-Brion *et al.*² évaluèrent l'énergie de l'état fondamental de cette molécule à l'aide d'une fonction d'onde construite selon la méthode de l'interaction de configuration sur une base d'orbitales atomiques représentées chacune par deux fonctions de Slater. Ils obtiennent -112,6810 unités atomiques pour cette énergie, tandis que l'expérience indique -113,3775. L'écart pour ce niveau fondamental possède la même valeur relative que celles que nous avons notés dans le cas des états excités de la molécule d'hydrogène. L'erreur commise sur l'énergie des états excités de l'oxyde de carbone au cours de calculs de même type dépend de leur nature; importante dans le cas des états excités qui ne correspondent pas à un gonflement notable de la molécule, elle reste assez faible pour les états de Rydberg, car lorsque les molé-

cules se trouvent dans de tels états, l'un de leurs électrons se rencontre habituellement loin du reste de la molécule et une description approchée de ce reste ne nuit pas trop à l'estimation de son énergie.

Lefebvre-Brion, Moser et Nestet³ ont déterminé l'énergie de ces états de Rydberg à l'aide d'un procédé qui consiste à partir des orbitales moléculaires autocohérentes et virtuelles de l'état fondamental de la molécule développée sur une très large base ($1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p$ et $4d$).

Les orbitales spécifiques des états de Rydberg s'obtiennent alors en développant la fonction d'onde selon les configurations monoexcitées que l'on peut alors construire. Le *Tableau 2* permet de comparer quelques résultats des calculs avec les données de l'expérience.

Tableau 2

<i>Attribution proposée par les expérimentateurs</i>	<i>Energie observée (eV)</i>	<i>Energie calculée (eV)</i>
$B \ ^1\Sigma^+$	10,777	11
$C \ ^1\Sigma^+$	11,397	11,5
$E \ ^1\Sigma^+$	11,521	12,5
$b \ ^3\Sigma^+$	10,393	10,3
$c \ ^3\Sigma^+$	11,415	11,4

L'écart entre les valeurs théoriques et les données expérimentales ne dépasse 0,2 eV (soit 2 pour cent) que pour l'état $E \ ^1\Sigma^+$.

La discordance observée pour cet état incita les auteurs à écrire que les expérimentateurs avaient dû commettre une erreur d'attribution.

Notant qu'au cours de leurs calculs ils obtenaient un niveau $^1\Pi$ d'énergie 11,5 eV. Lefebvre-Brion *et al.* pensèrent que le soi-disant niveau $E \ ^1\Sigma^+$ devait être un niveau $^1\Pi$. C'est pourquoi Tilford, Vanderslice et Wilkinson⁴ réalisèrent une étude rotationnelle du dit niveau. Ils viennent de montrer qu'il convient bien de rectifier conformément aux indications des théoriciens l'attribution de ce niveau.

Non seulement la mécanique ondulatoire parvient à retrouver avec une précision raisonnable les données énergétiques caractérisant les niveaux excités des petites molécules, mais le calcul peut aussi dans certains cas servir de guide pour rectifier des erreurs d'attribution.

Nous terminerons cette section en examinant un problème qui se pose à propos de l'état fondamental du monoxyde de scandium ScO. Le spectre d'émission⁵ de cette molécule ainsi que celui d'absorption⁶ ont fait l'objet d'études expérimentales. Dans tous les cas on observe le dédoublement des têtes de bande. La méthode usuellement utilisée pour l'interprétation de tels spectres conduit à considérer que l'état fondamental de l'oxyde considéré doit être noté $^4\Sigma$. Carlson, Ludeña et Moser⁷ construisant d'assez bonnes fonctions d'onde pour décrire cette molécule trouvèrent que le plus bas état énergétique devrait être du type $^2\Sigma$, le premier état $^4\Sigma$ présentant une énergie nettement plus élevée.

On peut d'ailleurs trouver d'autres arguments en faveur de cette attribution. En émission, des bandes extrêmement intenses correspondent à des transitions d'états $^2\Sigma$ et $^2\Pi$ vers l'état fondamental. Comment com-

prendre l'origine de ces fortes intensités si l'état fondamental présentait le caractère $^4\Sigma$ si l'on se souvient que le couplage spin-orbite reste faible chez ce monoxyde? Mais si l'on adopte l'assignation $^2\Sigma$ suggérée par la théorie d'où viendrait le dédoublement des têtes de bande?

S'appuyant sur la théorie de la représentation linéaire des groupes Jørgensen⁸ aborda récemment l'étude des molécules diatomiques dérivées des éléments de transition. Il conclut que l'état fondamental du monoxyde de scandium est du type $^2\Sigma$ et que le dédoublement des têtes de bande résulterait de l'existence d'une certaine structure hyperfine. L'intervalle du dédoublement paraît a priori cependant bien grand ($0,25 \text{ cm}^{-1}$) pour correspondre à un tel phénomène. Cependant l'analyse de la population électronique de ScO d'après sa fonction d'onde suggère la structure $\text{Sc}^{++}\text{O}^{--}$. Or Kopfermann et Wittke⁹ ont montré qu'en raison de la grandeur du spin du noyau de scandium la structure hyperfine de Sc^{++} s'avère particulièrement importante ($a = 0,17 \text{ cm}^{-1}$). Après ce beau dialogue entre la théorie et l'expérience il semble que rien ne s'oppose à considérer comme $^2\Sigma$ le niveau fondamental du monoxyde de scandium.

Determination des constantes de force des petites molecules

Les fonctions d'onde électroniques permettent d'obtenir aussi *selon un procédé entièrement théorique* les constantes de force associées aux vibrations des noyaux d'une petite molécule. Pour obtenir les constantes harmoniques, par exemple, il suffit de calculer les dérivées secondes de l'énergie électronique par rapport aux coordonnées nucléaires. L'interprétation du spectre infrarouge des mêmes molécules constitue la voie expérimentale pour la détermination de ces constantes de force. Elle consiste en l'ajustement des paramètres qui représentent ces constantes de façon que les spectres soient reproduits. Jusque ces toutes dernières années cette deuxième voie seulement pouvait être suivie. Les progrès accomplis dans le domaine de la structure électronique des molécules et surtout l'avènement des grandes calculatrices électroniques rendent maintenant possible l'emploi de procédés purement théoriques de sorte que, ici encore, le dialogue de la théorie et de l'expérience peut s'établir utilement.

Le calcul électronique des constantes de force harmoniques peut être effectué en utilisant l'une des deux méthodes suivantes¹⁰⁻³¹.

(i) Dans la méthode d'interpolation¹⁰ on calcule, à l'aide de méthodes telles que la méthode du champ auto-cohérent ou celle de l'interaction de configurations, l'énergie électronique pour un certain nombre de configurations nucléaires. Ensuite, on trace une surface d'interpolation passant par les points correspondants et l'on dérive, par rapport aux coordonnées nucléaires, la fonction d'interpolation qui la représente. (ii) Dans la méthode analytique¹⁸, on dérive directement l'expression de l'énergie que donnent les méthodes du champ auto-cohérent ou celle de l'interaction de configurations citées ci-dessus. Ceci est possible bien que l'expression analytique de l'énergie électronique ne puisse pas être écrite explicitement. Les deux méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients. Sans entrer dans les détails, on peut dire que la méthode d'interpolation est d'autant plus avantageuse que la molécule est plus petite et que la méthode de dérivation analytique est préférable lorsque la taille de la molécule augmente. Les

résultats obtenus en appliquant, avec des fonctions d'onde de qualité moyenne, ce dernier procédé aux molécules H_2O^{29} , NH_3^{28} et CH_4^{32} sont données dans la colonne (a) du *Tableau 3*. Voir aussi Boys *et al.*^{16,19}, Saturio et Parr²² et Bratož *et al.*²³.

Les valeurs des constantes de force ainsi calculées peuvent être comparées avec les valeurs expérimentales. Malheureusement, cette comparaison est assez délicate du fait que ce n'est que très rarement que celles-ci sont connues avec assez de précision. Les points délicats de la détermination expérimentale sont les suivants. (i) Les fréquences à introduire dans le calcul sont les fréquences harmoniques. Elles peuvent être déduites des fréquences observées après une étude détaillée des spectres du proche i.r. (ii) Le nombre des constantes de force est généralement supérieur à celui des fréquences observées. On est donc obligé de recourir soit aux fréquences associées aux molécules isotopiques soit aux données provenant du couplage rotation-vibration (constantes de Coriolis et constantes de distorsion centrifuge). (iii) Les équations reliant les constantes de force aux fréquences observées ne sont pas linéaires et comportent, généralement, de nombreuses solutions. Parmi ces dernières il y en a souvent plusieurs acceptables du point de vue physique et il est difficile de faire le choix. Dans le *Tableau 3* (colonnes b et c), on donne les constantes de force des molécules H_2O^{33} , $\text{NH}_3^{34,35}$ et CH_4^{36} . La différence entre les valeurs citées dans les deux colonnes pour la molécule NH_3 donne une idée de la précision de la détermination expérimentale.

Tableau 3. Constantes de force associées aux coordonnées de symétrie^{28,29,32,33,36}

		(a) <i>Théorie</i> (10^5 dyne/cm)	(b) <i>Expérience</i> (10^5 dyne/cm)	(c) <i>Expérience</i> (10^5 dyne/cm)
OH ₂	$K_{\delta_1\delta_1}$	7,62 ²⁹	8,32 ³³	
	$K_{\delta_1\delta_2}$	0,54	0,35	
	$K_{\delta_2\delta_2}$	0,87	0,77	
	$K_{\delta_3\delta_3}$	7,83	8,54	
NH ₃	$K_{\delta_1\delta_1}$	8,60 ²⁸	7,32 ³⁴	7,08 ³⁵
	$K_{\delta_1\delta_2}$	0,80	1,16	0,72
	$K_{\delta_2\delta_2}$	0,82	0,44	0,52
	$K_{\delta_3\delta_3}$	9,23	7,10	6,78
	$K_{\delta_2\delta_3}$	0,55	0,15	-0,34
	$K_{\delta_3\delta_3}$	0,90	0,70	0,70
CH ₄	$K_{\delta_1\delta_1}$	6,67 ³²	5,87 ³⁶	
	$K_{\delta_2\delta_2}$	0,54	0,49	
	$K_{\delta_3\delta_3}$	7,53	5,37	
	$K_{\delta_3\delta_4}$	0,28	0,21	
	$K_{\delta_4\delta_4}$	0,54	0,46	

INTERPRETATION DES SPECTRES MOLECULAIRES

Cette brève mise-au-point illustre les difficultés inhérentes au calcul des constantes de force harmoniques. Il reste à discuter des buts à atteindre dans le proche avenir. (i) Un effort particulier doit être fait pour déterminer expérimentalement les constantes de force harmoniques avec plus de précision. Il est parfaitement illusoire d'essayer de déterminer le champ de force harmonique complet (c'est-à-dire compte tenu des constantes non-diagonales) sans introduire les corrections d'anharmonicité, sans étudier les molécules isotopiques *etc.* Malheureusement, ceci a si rarement été fait d'une façon complète que le nombre de molécules pour lesquelles les constantes de force sont connues avec précision, est extrêmement réduit. Par conséquent, il paraît nécessaire de reprendre l'étude des constantes de force de nombreuses petites molécules d'une façon réellement complète, en étudiant en détail leurs spectres dans le proche i.r. et en évitant toute approximation quant à la nature des constantes non-diagonales (p.e. annulation de certaines d'entre elles, application du procédé Urey-Bradley *etc.*). (ii) Une fois les constantes de force connues avec précision, il est souhaitable d'appliquer, à l'étude de ces mêmes petites molécules, les méthodes qui viennent d'être décrites pour le calcul des constantes de force. Ceci nous aidera à mieux comprendre leur nature. Il est probable qu'en utilisant avec ces méthodes les meilleures fonctions d'onde actuellement disponibles, les résultats obtenus présenteront une qualité comparable à celle des résultats obtenus expérimentalement. Toutefois, en étudiant ce problème, il ne faut jamais ignorer que les constantes de force sont des grandeurs très difficiles à atteindre, quelle que soit la méthode adoptée. Cette difficulté est souvent sous-estimée.

LE CAS DES GRANDES MOLECULES

Nous signalons dans l'introduction à cet exposé que l'on ne dispose que de procédés semi-empiriques pour déterminer les fonctions d'onde électroniques associables aux grandes molécules.

A l'intérieur de ce cadre semi-empirique on peut distinguer au moins deux cas extrêmes selon que l'on connaît au moins qualitativement la structure de la fonction d'onde électronique utile ou que même cette donnée essentielle reste incertaine. Prenons l'exemple des molécules conjuguées. La structure des états fondamentaux de certaines d'entre elles paraît maintenant assez bien connue. Nous pensons aux hydrocarbures alternants. Dans ce cas de nombreuses propriétés peuvent être étudiées par la seule considération explicite de fonctions électroniques associées au système π . Les approximations devenues classiques de Hückel et de Pariser, Parr et Pople fournissent alors des fonctions d'onde qui semblent qualitativement appropriées et dont la qualité sur le plan quantitatif dépend de l'habileté avec laquelle on a su estimer certaines intégrales atomiques ou moléculaires à partir des données de l'expérience. Nous examinerons plusieurs problèmes où de telles fonctions ont rendu d'appréciables services.

Pour d'autres molécules conjuguées des problèmes qualitatifs se posent encore en ce sens que l'on ne sait pas si elles renferment de véritables liaisons délocalisées. Il arrive, par exemple, que l'interprétation de différentes données de l'expérience conduisent, à ce sujet, vers des résultats contradictoires. Dans ce cas le dialogue entre la théorie et l'expérience s'effectue

d'une façon très particulière. Il doit être mené avec beaucoup de prudence en s'appuyant sur un grand nombre de mesures effectuées grâce à des techniques diverses. La dernière section de ce mémoire sera consacrée à l'analyse d'un exemple de ce type.

Analyse des spectres infrarouges

Dans le domaine des grandes molécules, il est généralement hors de question d'essayer une analyse complète des spectres. Ceci est dû aussi bien aux difficultés d'attribution des bandes observées qu'aux difficultés purement théoriques du calcul des constantes de force. Il est, par contre, relativement aisé, d'étudier certaines bandes dites caractéristiques, telles que $\nu_{C=O}$, $\nu_{C\equiv N}$, ν_{O-H} etc. La position de ces bandes ne varie que peu lorsqu'on passe d'une molécule à une autre. Néanmoins, ces variations sont révélatrices quant à la structure électronique du composé étudié: les groupes $C=O$, $C\equiv N$ etc. agissent comme des sondes placées dans la molécule. En plus des positions, les intensités intégrées des bandes caractéristiques sont, dans une certaine mesure, caractéristiques elles aussi. L'étude de leur variation apporte souvent des indications complémentaires à celles qu'on peut déduire de l'étude des variations des fréquences correspondantes. En conclusion, on peut dire que la spectroscopie i.r. des grandes molécules se confond pratiquement avec celle des bandes caractéristiques. C'est donc une spectroscopie presque entièrement empirique; ce n'est que récemment que la théorie a pu y faire son entrée. C'est ainsi qu'on a pu étudier les deux facteurs influençant la position et l'intensité d'une bande caractéristique: (i) les interactions électroniques agissant centre le groupe porteur du vibreur caractéristique et son voisinage; (ii) les couplages mécaniques.

(i) Pour étudier les facteurs électroniques influant les propriétés des bandes caractéristiques³⁷⁻⁴⁵, on utilise les théories du type de Hückel ou de Pariser-Parr-Pople. Ce sont les méthodes approchées de calcul des fonctions d'onde moléculaires dans lesquelles on ne considère explicitement que le mouvement des électrons π . En appliquant à ces méthodes le procédé de dérivation analytique décrit précédemment, on en déduit les constantes de force des groupes caractéristiques en fonction de leur voisinage (*Tableau 4*⁴⁵), voir aussi Bratož et Besnainou⁴² et Besnainou⁴³. Un procédé analogue permet d'étudier l'influence du voisinage sur l'intensité intégrée d'une bande caractéristique (*Tableau 5*⁴⁵, voir aussi Bratož et Besnainou⁴² et Besnainou⁴³). Cependant, de telles études ne sont actuellement réalisables que pour les groupes fonctionnels dont la structure dépend surtout des électrons π . Par contre, il n'existe pas encore de méthodes permettant d'étudier les groupes saturés (p.e. OH).

(ii) Les couplages mécaniques sont généralement étudiés par les méthodes utilisées pour la détermination expérimentale des constantes de force,

On calcule les déplacements d'une fréquence caractéristique résultant du seul changement de la géométrie moléculaire sans que la constante de force du vibreur caractéristique soit modifiée; les déplacements ainsi calculés mesurent l'influence du couplage mécanique sur la fréquence caractéristique (cas de $\nu_{C\equiv N}$ ⁴⁵ *Tableau 6*; voir aussi Besnainou⁴³ et Bratož et Besnainou⁴⁶).

INTERPRETATION DES SPECTRES MOLECULAIRES

Il ressort de cette discussion que l'étude expérimentale des petits déplacements et des variations de l'intensité intégrée des bandes caractéristiques reste très désirable. Ces mesures seront d'autant plus utiles (a) qu'elles sont faites sur les molécules de géométrie simple et bien connue, (b) que les mesures des déplacements des bandes sont accompagnées de mesures des variations de l'intensité intégrée. On peut alors espérer aboutir, dans un avenir proche, à une compréhension quantitative de l'influence, sur les bandes caractéristiques, des effets mésomères, inductifs, de couplage mécanique et d'autres facteurs.

Tableau 4. Constantes de force $K_{C\equiv N}$ pour une série de molécules du type $R-C\equiv N$. Les valeurs indiquées dans les colonnes (a) et (b) sont données respectivement par les théories électroniques et l'expérience⁴⁵

<i>Composé</i>	(a) $K_{\text{électronique}}$ (10^5 dyne/cm)	(b) $K_{\text{expérience}}$ (10^5 dyne/cm)
CH_3CN	17,31	17,44
$ClCH_2CN$	17,84	17,50
Cl_2CHCN	18,00	17,50
Cl_3CCN	17,78	17,32
$CH_2=CHCN$	17,08	16,94
$CH_2=CH-CH=CHCN$	17,01	16,71
C_6H_5CN	17,02	16,96
<i>o</i> - $NH_2C_6H_4CN$	16,95	16,70
<i>m</i> - $NH_2C_6H_4CN$	17,00	16,98
<i>p</i> - $NH_2C_6H_4CN$	16,97	16,76

Origine de l'intensité des bandes interdites des spectres électroniques

L'étude théorique des spectres électroniques des molécules s'est avérée particulièrement féconde dans des domaines tels que :

- (a) la prévision des niveaux d'énergie ;
- (b) l'interprétation de l'effet du milieu ;
- (c) la compréhension des phénomènes de transfert d'énergie intermoléculaire ;
- (d) la spectroscopie en lumière polarisée.

On peut prévoir que dans un avenir proche le dialogue entre la théorie et l'expérience se révélera particulièrement fécond pour des sujets tels que :

- (a) les transferts d'énergie intramoléculaires et en particulier l'étude des probabilités de transition non-radiatives ;

Tableau 5. Influence des effets électroniques sur l'intensité intégrée de la bande $\nu_{\text{C}} \equiv \text{N}^{46}$

Composé	$N \left(\frac{\partial M_{\text{comp.}}}{\partial R_{\text{CN}}} \right)^2 / \left(\frac{\partial M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}}}{\partial R_{\text{CN}}} \right)^2$	$A_{\nu_{\text{CN}}}^{\text{comp.}} / A_{\nu_{\text{CN}}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}}$ (Expérience)
CH_2-CN	0,72	0,25
ClCH_2-CN	0,05	0,04
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CN}$	0,19	0,10
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$	1,20	0,40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	0,73	0,30
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	0,94	?
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$	1	1
<i>o</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1,04	1,2
<i>m</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1,00	1,1
<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1,05	1,5
<i>o</i> - $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1,12	2,5
<i>m</i> - $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1,04	1,3
<i>p</i> - $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1,15	4,8

(b) les spectres de rotation magnétique;

(c) les règles de sélection, les raies de rotation des transitions interdites.

Il ne peut être question d'examiner ici tous ces problèmes; nous nous contenterons de traiter de l'origine de l'intensité des bandes interdites des spectres électroniques parce que l'application des méthodes quantiques à l'analyse des résultats récemment obtenus grâce à la spectroscopie en lumière polarisée devrait faire beaucoup progresser nos connaissances dans ce domaine. Nous étudierons trois sources d'intensité:

(a) le renforcement électronique;

(b) le renforcement vibronique;

(c) le renforcement magnétique.

Les deux premières concernent les transitions interdites par raison de symétrie, la troisième intéresse les transitions interdites à cause du spin. Nous ferons d'abord quelques remarques sur le calcul des intensités en mécanique ondulatoire.

Quelques problèmes inhérents au calcul des intensités en mécanique ondulatoire

La prévision des probabilités de transition constitue sans doute une des plus spécifiques applications de la mécanique ondulatoire à la spectroscopie. Divers calculs réalisés par Chandrasekhar⁴⁷, Shull⁴⁸ et autres⁴⁹ montrent

Tableau 6. Effets de couplage mécanique sur la fréquence $\nu_{C\equiv N}^{45}$

	$\nu_{CN^+} \nu_{CC}$	ν_{CH}	ν_{CCI}	$\nu_{C=C}$	α_{CH}	α_{CCH}	α_{CCCl}	α_{ClCCI}	α_{CCC}	α_{HCC}	α_{CCG}
Acétonitrile	2255,2	-0,4	—	—	+0,4	—	—	—	—	—	—
Acétonitrile monochloré	2255,2	-0,4	+0,3	—	+0,1	+0,3	+0,2	—	—	—	—
Acétonitrile dichloré	2255,2	-0,4	+0,25	—	—	+0,6	+0,1	+0,1	—	—	—
Acétonitrile trichloré	2255,2	—	+0,37	—	—	—	+0,7	—	—	—	—
Acrylonitrile	2255,2	-0,8	—	+2,8	—	+0,3	—	—	+0,2	+0,2	—
1-Cyano-1,3-butadiène	2255,2	-0,8	—	+2,8	—	+0,3	—	—	+0,2	+0,2	+0,2
Benzonitrile	2255,2	—	—	+1,6	—	—	—	—	+0,3	+0,2	+0,2
<i>o</i> -Toluonitrile	2255,2	—	—	+1,6	—	—	—	—	+0,3	+0,2	+0,4
<i>m</i> -Toluonitrile	2255,2	—	—	+1,6	—	—	—	—	+0,3	+0,2	+0,2
<i>p</i> -Toluonitrile	2255,2	—	—	+1,6	—	—	—	—	+0,3	+0,2	+0,2
<i>o</i> -Aminobenzonitrile	2255,2	—	—	+1,6	—	—	—	—	+0,3	+0,2	+0,2
<i>m</i> -Aminobenzonitrile	2255,2	—	—	+1,6	—	—	—	—	+0,3	+0,2	+0,2
<i>p</i> -Aminobenzonitrile	2255,2	—	—	+1,6	—	—	—	—	+0,15	+0,2	+0,2

N.B. Les contributions données dans chaque colonne doivent être comptées n fois s'il y a n vibreurs équivalents dans la coordonnée de symétrique correspondante.

cependant que des problèmes se posent encore dans le cas des transitions permises. Nous en donnerons un exemple en discutant le cas des bandes par transfert de charge intermoléculaire.

La probabilité de transition $B_{n \rightarrow m}$ entre deux états m et n s'exprime selon l'équation:

$$B_{n \rightarrow m} = (2\pi e^2/3m) (E_m - E_n)^{-2} |P_{m,n}|^2 \quad (1)$$

$P_{n,m}$ représente l'élément de matrice de l'opérateur moment électrique correspondant aux fonctions ψ_m et ψ_n :

$$P_{n,m} = \left\langle \psi_n \left| \sum_{\nu} P_{\nu} \right| \psi_m \right\rangle \quad (2)$$

Couramment on écrit:

$$P_{n,m} = (im/e\hbar) (E_m - E_n) \mu_{n,m} \quad (3)$$

$$\mu_{n,m} = \left\langle \psi_n \left| e \sum_{\nu} r_{\nu} \right| \psi_m \right\rangle$$

les r_{ν} notant les rayons vecteurs associés aux électrons.

La probabilité de transition devient:

$$B_{n \rightarrow m} = (2\pi/3\hbar^2) |\mu_{m,n}|^2 \quad (4)$$

Il arrive souvent que les fonctions d'onde caractéristiques des états électroniques d'une molécule soient représentées par une expression de la forme:

$$\psi_m = \sum_k a_{mk} \psi_k^0$$

les ψ_k^0 notant des fonctions propres d'un hamiltonien incomplet. La probabilité de transition entre l'état fondamental et un état excité s s'écrit:

$$\begin{aligned} P_{0s} &= \sum_k \sum_j a_{0k}^* a_{sj} \left\langle {}^1\psi_k^0 \left| \sum_{\nu} P_{\nu} \right| {}^1\psi_j^0 \right\rangle \\ &= (im/e\hbar) \sum_k \sum_j a_{0k}^* a_{sj} \mu_{kj} (E_k - E_j) \end{aligned} \quad (5a)$$

ou:

$$P_{0s} = (im/e\hbar) (E_s - E_0) \sum_k \sum_j a_{0k}^* a_{sj} \mu_{kj} \quad (5b)$$

Dans la mesure où le développement est complet les deux équations (5a) et (5b) restent également valables. Si le développement est tronqué il peut ne plus en être ainsi.

Dans le cas d'une transition intermoléculaire avec transfert de charge⁵⁰, comme il s'en produit dans les complexes en sandwich:

$$\psi_0 = a\psi_0(D,A) + b\psi_{BI}(D^+,A^-)$$

et

$$\psi_s = a^*\psi_{BI}(D^+,A^-) - b^*\psi_0(D,A)$$

Si nous introduisons ce développement dans l'équation (5a) et tenons compte de l'équation (3) il vient :

$$P_{0s} = (im/eh) (aa^* + bb^*) [E(D^+, A^-) - E(D, A)] \mu_{0bI} \quad (6a)$$

alors que l'équation (5b) conduit à :

$$P_{0s} = (im/eh) (E_s - E_0) [a^*b_I(\mu_{bI, bI} - \mu_{0,0}) + (aa^* + bb^*) \mu_{0bI}] \quad (6b)$$

Puisque le terme énergétique de l'équation (6a) égale sensiblement $E_s - E_0$ surtout si le complexe est peu solide, la différence entre (6a) et (6b) saute aux yeux. Très souvent la distance qui sépare le donneur D de l'accepteur A rend faible μ_{0bI} . Dans ces conditions la formule (6a) prévoit une intensité faible et la formule (6b) une intensité forte de type $N \rightarrow V$. Laquelle de ces deux expressions doit-on choisir? Pour certains complexes en sandwich les intensités observées ne cadrent pas avec les résultats que donnent la formule (6a) et sont en meilleur accord avec les conclusions auxquelles conduit (6b) même en ce qui concerne la direction de la polarisation⁵¹. Cependant il est dangereux d'attacher une signification physique aux moments dipolaires de (6b) sauf si l'on est sûr qu'un développement plus complet n'entraînerait pas des annulations de ces grandeurs.

Le fait que les bandes par transfert de charge possèdent une forte intensité suggère que (5a) contiendrait des moments dipolaires non diagonaux importants si l'on utilisait un développement plus complet de la fonction d'onde.

Quoiqu'il en soit, nous sommes avertis qu'il convient d'user de beaucoup de prudence quand il s'agit de calculer une probabilité de transition à partir d'une fonction approchée.

Renforcement électronique

Longtemps la bande ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ ($L_b \leftarrow A$) du benzène fut choisie pour étudier le phénomène de renforcement électronique des bandes interdites.

Cette transition interdite chez le benzène devient permise sous l'influence d'une mono substitution ou d'une para disubstitution douée de la symétrie C_{2v} . Le moment de transition se présente alors perpendiculairement à l'axe du substituant⁵². Platt⁵³ et Stevenson^{53b,c} ont analysé ce phénomène de façon très détaillée. L'intensification de la bande provient principalement de deux sources :

(i) apport en provenance de la bande $N \rightarrow V$ (1850 Å);

(ii) apparition d'un moment de migration. Le premier effet est le plus important tant que les perturbations restent faibles.

Alors le moment M_{L_b} de la transition $A \rightarrow L_b$ s'exprime aisément en fonction du moment M_{B_b} , composante de symétrie convenable de la transition $N \rightarrow V$ (${}^1E_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$), et du moment de migration $M_{B_{2u}}$ associé à l'état B_{2u} perturbé :

$$M_{L_b} = (\cos \Lambda) M_{B_{2u}} + (\sin \Lambda) M_{B_b} \quad (7)$$

Le coefficient Λ est déterminé par le degré du mélange entre les fonctions B_{2u} et E_{1u} produit par le substituant.

L'effet d'un substituant contenant une orbitale d susceptible d'interagir avec la dernière orbitale liante et la première orbitale antiliante du benzène introduit un $\sin \Lambda$ négatif⁵⁴. Au contraire l'effet d'un substituant comportant une orbitale $2p_\pi$ se traduit par l'apparition d'un sinus positif.

Dans le cas de parasubstitution l'intensification résultante s'écrit:

$$D = D_R + D_S + (\sin \Lambda_R \sin \Lambda_S) D_{E_{1u}} \quad (8)$$

si les D notent les forces dipoles, les indices R et S caractérisant respectivement les deux substituants. Si les deux sinus sont de même signe l'effet des substituants sera plus grand que ne le laisserait prévoir une règle de simple additivité. Le contraire se produira si les signes sont contraires.

La comparaison des intensités obtenues pour R- ϕ et S- ϕ avec celle obtenue pour un composé *para* R- ϕ -S peut donc donner d'intéressantes informations sur le mode de conjugaison du groupe S quand on connaît celui du groupe R.

Certains halogéno-benzènes⁵⁵ et le phényl silane⁵⁴ ont fait l'objet d'analyses de ce type. De nombreux autres problèmes comme, par exemple, l'intervention des orbitales d du soufre dans le cas d'un composé comme le thioanisole pourraient être abordés grâce à cette méthode. On sait notamment que la conjugaison du soufre avec les cycles aromatiques pose encore de nombreux problèmes⁵⁶.

Renforcement vibronique

L'apparition des spectres de vibration dans les spectres interdits pour cause de symétrie intriga les spectroscopistes depuis l'avènement des théories basées sur la mécanique ondulatoire. Le théorème de Herzberg-Teller⁵⁷ a été depuis 1933 le point de départ pour l'analyse de ce phénomène. Deux cas de renforcement vibronique de transitions interdites pour cause de symétrie retiennent particulièrement l'attention: la bande ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène⁵⁸ et la bande ${}^1U(n, \pi^*) \leftarrow A ({}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1)$ de la formaldéhyde⁵⁹.

Par une élégante application du théorème d'Herzberg-Teller au cas de la formaldéhyde Pople et Sidman⁵⁹ conclurent que la vibration hors du plan b_2 causait une intensification plus importante que la vibration dans le plan b_1 . Ils trouvèrent, en accord avec l'analyse rotationnelle de Dieke et Kistiakowsky⁶⁰ que la bande $n \rightarrow \pi^*$ doit être principalement polarisée dans le plan de la molécule perpendiculairement à l'axe CO.

L'extension de leur conclusion à des molécules plus complexes contenant le groupe CO douée d'une symétrie au moins égale à C_2 conduit à la même prévision que la transition devient essentiellement permise selon une vibration b_2 (ou analogue à b_2) et tire son intensité d'un état ${}^1B_1 (n, \sigma^*)$. La vibration a_2 est peu efficace car elle conduit à une faible interaction (transition quadrupolaire-vibration dipolaire).

Plusieurs chercheurs^{61, 62} viennent de soumettre cette théorie à l'épreuve de l'expérience. La *Figure 1* rassemble le spectre des bandes ${}^1U(n, \pi) \leftarrow {}^1A$ de l'anthrone et de la benzophénone obtenue en utilisant la lumière de phosphorescence émanant de la bande O—O polarisée le long de l'axe des z , c'est-à-dire celui de la liaison CO. La polarisation négative de la progression principale du système ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ de l'anthrone indique que ce système présente son moment de transition selon l'axe des x ou celui des y

et par conséquent naît d'une vibration b_2 ou b_1 . L'intensité provient donc d'un état ${}^1B_1(n, \sigma^*)$ ou ${}^1B_2(\sigma, \pi^*)$.

Au contraire dans le cas de la benzophénone la plus intense progression de la transition ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ possède une polarisation positive. Le moment de transition doit donc présenter une forte composante selon l'axe des z . On pourrait en déduire qu'il s'agit d'une transition permise mais comme les intensités sont du même ordre de grandeur pour l'anthrone et la benzophénone il paraît probable qu'il s'agit dans les deux cas d'un renforcement vibronique de transition interdite; la nature de la vibration la plus importante ne serait pas la même dans les deux cas.

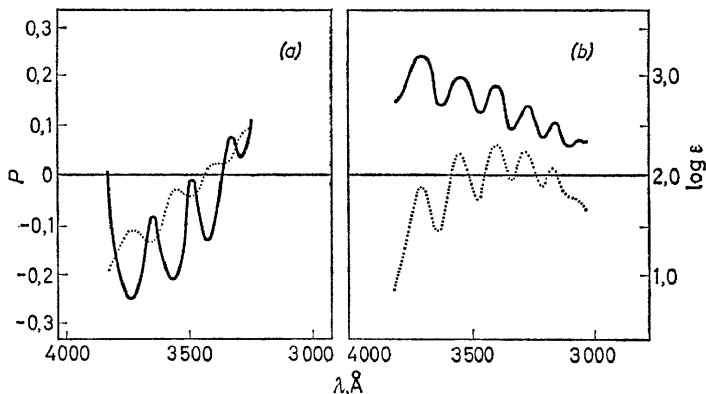


Figure 1. Spectres d'absorption (. . .) et de polarisation (—) de l'anthrone (courbes *a*) et de la benzophénone (courbes *b*) dans l'EPÀ à 77°K. Le degré de polarisation P est défini par la formule:

$$P = (3 \cos^2 \alpha - 1) / (\cos^2 \alpha + 3) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$$

ou α est l'angle entre les moments d'absorption et d'émission, I_{\parallel} et I_{\perp} les intensités émises avec un champ électrique respectivement parallèle ou perpendiculaire au champ électrique de la lumière incidente

Deux conclusions générales se dégagent de cette discussion. *L'interprétation à l'aide des méthodes de la mécanique ondulatoire des mesures effectuées en lumière polarisée fournit des indications précises sur l'origine vibronique de l'intensité des bandes interdites.* L'intérêt de la technique de photosélection ressort des travaux de Simpson⁵², Albrecht^{52,63}, Zimmerman et Joop⁶⁴, Dorr^{65,66} et autres^{51,67,68,69}. Il semble évident que ce type de recherche se développera rapidement pendant les années qui viennent.

Une deuxième remarque vient du fait que la vibration totalement symétrique joue un rôle essentiel chez la benzophénone. Ce fait contredit les prévisions de l'extension de la théorie de Pople-Sidman. Son succès dans le cas de la formaldéhyde résulte peut-être de l'absence de vibration a_2 .

Pysh, Jortner et Rice⁷⁰ ont suivi la méthode de Pople pour étudier le cas des fluorures de xénon. Des expériences en lumière polarisée seraient ici forts utiles.

De nouvelles études théoriques du couplage vibronique semblent indispensables. Il faudrait notamment préciser les conditions de validité de la méthode de Pople^{64,71} basée sur l'emploi d'une fonction d'onde à l'équilibre. Liehr et Moffitt ont proposé une méthode basée sur l'emploi d'une fonction

d'onde perturbée qu'il conviendrait d'exprimer sous une forme semi-empirique^{57,72}.

Renforcement magnétique

Nous allons restreindre notre examen au cas des transitions singulet-triplet. Le champ magnétique provenant des noyaux ou des électrons peut violer la règle de sélection $\Delta S = 0$.

Les trois principales sources d'intensité sont alors les suivantes:

(i) Interaction grâce au couplage spin-orbite entre le triplet excité et les singulets excités qui donnent des transitions permises avec l'état fondamental. L'intensité provient de transitions permises entre singulets.

(ii) Interaction pour la même raison entre l'état fondamental et les triplets excités. L'intensité provient de transitions permises entre triplets.

(iii) Interaction vibronique couplée avec les processus (i) et (ii).

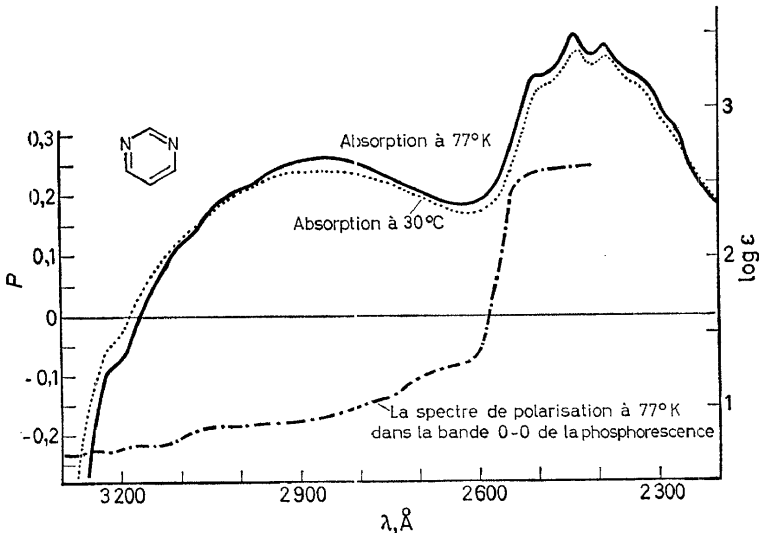


Figure 2. Spectres d'absorption et de polarisation de la pyrimidine dans l'EPA

Il reste beaucoup à faire dans le domaine de la théorie et celui de l'expérience pour préciser l'importance respective des processus (i) et (ii). Le meilleur argument en faveur de l'importance du processus (ii) provient peut-être des deux observations suivantes. La prédominance de la polarisation N—N de la transition ${}^3W(n,\pi) \leftarrow {}^1A$ de la pyrimidine⁵⁹ et la force inusuelle ($f = 6,3 \times 10^{-7}$) de la transition ${}^3U(n,\pi) \leftarrow {}^1A({}^3A_u \leftarrow {}^1A_g)$ de la benzoquinone⁷³. La Figure 2, relative au premier exemple, montre le spectre de polarisation de l'émission ${}^3W \rightarrow {}^1A$ en fonction d'une excitation dans la bande de plus grande longueur d'onde ${}^1W \leftarrow {}^1A(n \rightarrow \pi^*)$ polarisée hors du plan ou dans la bande ${}^1L_b \leftarrow {}^1A(\pi \rightarrow \pi^*)$ polarisée selon l'axe N—N.

La polarisation négative vis-à-vis de l'excitation $n \rightarrow \pi^*$ et la polarisation positive dans le cas de l'excitation 1L_b montrent que l'émission de la pyrimidine est principalement polarisée le long de l'axe N—N.

INTERPRETATION DES SPECTRES MOLECULAIRES

La contribution des triplets à l'état fondamental est particulièrement importante ici où le triplet observé correspond à un transport de charge⁷⁴. Le moment dipolaire de la transition triplet-triplet fait intervenir des excitons en phase et en opposition de phase polarisée selon la direction N—N et est de type $N \rightarrow V$.

Dans ces conditions l'intensification selon le processus (i) ne doit pas être très différente pour les deux composantes radiatives du triplet⁷⁴. Les résultats rappelés sur la *Figure 2* impliquent donc l'importance du processus (ii).

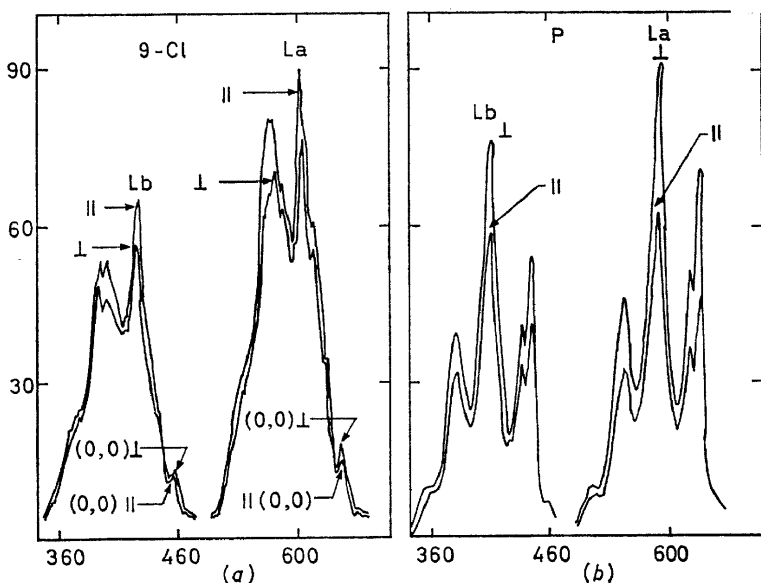


Figure 3. Spectres d'émission en lumière polarisée du phénanthrène et du 9-chlorophénanthrène
Transition ${}^3L_a(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^1A$

On peut comprendre de façon similaire l'origine de la force inusuelle de la transition ${}^3U \leftarrow {}^1A$ de la benzoquinone. Le moment de transition triplet-triplet $\langle n_+ | er | n_- \rangle$ fait intervenir des excitons n_+ et n_- en phase et en opposition de phase centrée sur l'atome d'oxygène. Il est donc sensiblement équivalent au moment dipolaire ${}^{+1/2}eO=C_6H_4=O^{-1/2}e$. L'inusuelle importance du processus (ii) explique l'origine de la grandeur de la force d'oscillateur.

L'importance de la bande O—O montre que dans les cas précités le processus (iii) n'est pas essentiel. Albrecht⁷⁵ a montré que ce processus constitue la principale origine de l'intensité de la transition $S-T$ du benzène. L'action des halogènes sur l'intensité de cette transition chez divers hydrocarbures suggère une conclusion analogue⁷⁶.

La *Figure 3* met ce fait en lumière dans le cas du chlorophénanthrène.

L'apport des théories quantiques moléculaires en résonance magnétique aux fréquences radio et micro-ondes

Expériences de résonance magnétique effectuées sur les molécules. Rappel du principe

Lorsqu'un système possède un moment angulaire libre (systèmes doués de

paramagnétisme), ses niveaux d'énergie dans un champ magnétique correspondent aux valeurs permises de la projection de ce moment angulaire sur la direction du champ magnétique. Il est alors possible d'induire des transitions entre ces niveaux en faisant agir un champ magnétique oscillant de fréquence appropriée. Le spectre d'absorption d'énergie ainsi obtenu est dit spectre de résonance magnétique.

Dans le cas des molécules le paramagnétisme peut être électronique, ou nucléaire, ou les deux en même temps. Rappelons pour mémoire que dans un champ de 3000 G il faut pour réorienter un spin électronique une fréquence de l'ordre de 9000 Mc/s (donc dans le domaine des micro-ondes), et pour un spin nucléaire, par exemple celui d'un proton, une fréquence de l'ordre de 5Mc/s (dans le domaine des radio-ondes). Cette expérience de principe est dans la plupart des cas compliquée par de nombreux facteurs: les moments magnétiques liés aux spins des électrons et des noyaux s'influencent mutuellement (interactions spin-spin entre électrons, entre électrons et noyaux, ou entre noyaux); ces moments sont également sous l'influence des champs magnétiques produits par les charges en mouvement—électrons ou noyaux; enfin les noyaux peuvent être doués de moments quadropolaires sensibles à l'asymétrie du champ électrique dû aux électrons. Nous voudrions dans ce qui suit esquisser ce qu'a été dans quelques domaines de la résonance magnétique des molécules l'apport des théories quantiques moléculaires. Un théoricien ne saurait d'ailleurs oublier de mentionner en ce point que l'avènement en spectroscopie moléculaire de la résonance magnétique a donné un nouvel élan à cette discipline. Notons, en particulier qu'avant l'avènement de la résonance magnétique la plupart des quantités que l'on calculait à partir des fonctions électroniques et que l'on pouvait comparer aux données expérimentales avaient un caractère commun: c'étaient des *quantités non locales*, qui traduisaient les propriétés d'ensemble d'une ou de deux fonctions d'onde électronique; moment dipolaire, susceptibilité magnétique, polarisabilité, énergies d'ionisation ou d'excitation. Par contre les *quantités locales* que l'on pouvait calculer (charges, ordres de liaison) avaient le défaut de n'être liées aux données expérimentales que par l'intermédiaire d'expressions peu rigoureuses (moments dipolaires de liaison, longueurs de liaison). On peut donc caractériser la situation en chimie quantique au moment où la résonance magnétique a commencé à fournir d'abondantes données sur les molécules (1953–55) en disant que les méthodes de calcul avaient atteint un stade satisfaisant, mais que peu de résultats pouvaient être comparés aux mesures expérimentales, et que ces comparaisons ne constituaient pas un moyen d'épreuve détaillé des fonctions d'onde

Caractères des données de la résonance magnétique

Les données caractérisent un état électronique de la molécule.—Les transitions en spectroscopie radio et micro-onde ont lieu entre niveaux qui sont dégénérés en l'absence de champ magnétique et d'interactions magnétiques. Cette dégénérescence est d'ordre

$$(2S + 1) (2I_1 + 1) (2I_2 + 1) \dots (2I_N + 1)$$

pour un système dont le spin électronique est S et les spins nucléaires

I_1, I_2, \dots, I_N . A l'ensemble de ces niveaux est donc attachée *une seule* fonction d'onde électronique.

Les données ont très souvent un caractère local.—Que le paramagnétisme soit purement nucléaire (molécules appelées normalement diamagnétiques) ou aussi électronique, les spins des noyaux sont dans les deux cas à la source d'effets détectables. Ceci est évident pour la résonance nucléaire. C'est encore vrai en résonance électronique puisque les spins électroniques se trouvent soumis aux champs magnétiques internes produits par les spins nucléaires. Les noyaux d'une molécule effectuent en général des mouvements de peu d'amplitude et peuvent ici, en fait, être considérés pratiquement comme fixes. Il en résulte que les données sont donc souvent caractéristiques de l'environnement d'un noyau, ou d'une paire de noyaux en interaction.

En conclusion les données de la spectroscopie radio et micro-onde permettent d'éprouver les propriétés *locales* d'une fonction d'onde.

Les principales données de la résonance magnétique et leur interprétation

Nous indiquons ci-après quelles sont les principales données de la spectroscopie radio et micro-onde en indiquant pour chacune les propriétés du système d'électrons et de noyaux, et en mentionnant quelles notions ou concepts de la chimie quantique ont trouvé dans chaque cas un champ d'application et ont en conséquence stimulé les recherches.

Le gradient du champ électrique au noyau.—Si un noyau a un spin supérieur à $\frac{1}{2}$ il possède un moment quadripolaire qui interagit avec le gradient du champ électrique dû aux électrons. Ce terme d'interaction peut être mesuré lorsqu'on provoque une réorientation du spin qui entraîne celle du moment quadripolaire. Dans le cas d'une distribution sphérique ce gradient est nul. L'asymétrie de la distribution peut se discuter (Townes et Dailey⁷⁷) en termes d'*hybridation* des orbitales atomiques et de transfert d'électrons dans les liaisons (*ionité*).

Le déplacement chimique associé à un noyau.—Le noyau est non-seulement soumis au champ externe mais aussi à celui produit par la circulation diamagnétique des électrons. Le champ total qui s'écrit $(1 - \sigma)H$ et σ (déplacement chimique) est positif dans le cas d'un noyau au centre d'une distribution sphérique de charge. Depuis longtemps (Pauling 1936; London 1937)^{78, 79} on avait montré pour expliquer l'anisotropie de la susceptibilité magnétique des composés aromatiques que, lorsque le champ est appliqué perpendiculairement aux cycles, une partie de la densité (liée aux orbitales π) peut tourner assez librement le long des cycles (*courants aromatiques*). Une propriété d'un tel courant (Pople, 1956)⁸⁰ est de produire à l'extérieur du cycle et dans le plan de la molécule un champ de même sens que le champ externe ($\sigma < 0$). Expérience et calculs concordent pour montrer qu'il en est bien ainsi [en particulier dans le cas du 1,4-décaméthylène benzène (Waugh et Fessenden, 1957)⁸¹]. On peut aussi prédire que pour les protons au-dessus du cycle σ sera positif, ce qui est bien le cas.

L'interaction spin-spin indirecte entre noyaux (Ramsey, 1950)⁸².—Dans une molécule diamagnétique un spin nucléaire dans un état de spin donné interagit de manière différente avec les électrons selon qu'il sont α ou β . Il se produit ainsi une polarisation de spin (les densités en électrons de

chaque spin sont différentes) et un autre noyau est affecté par cette distribution de magnétisation électronique. Il est facile de prouver que dans une molécule saturée cet effet serait nul entre noyaux non voisins si les orbitales moléculaires pouvaient être strictement localisées dans chaque région de liaison. La mesure de ces interactions met donc en évidence le caractère nécessairement *délocalisé* de ces orbitales.

Le couplage magnétique hyperfin en. re électrons et noyaux.—Dans une molécule paramagnétique (radicaux, états triplets) la distribution de magnétisation électronique interagit avec chaque noyau. En particulier il existe des termes d'interaction (dits de contact) dépendant de la valeur de cette distribution en la position d'un noyau. Dans le cas des radicaux aromatiques plan, les noyaux sont dans le plan nodal des orbitales π , alors que dans la théorie de Hartree-Fock appliquée à des systèmes la distribution de magnétisation ne dépend que des orbitales π , et est donc nulle sur les noyaux. La théorie de *l'interaction de configuration* (McConnell, 1956)⁸³ permet de montrer comment cette circonstance ne vaut plus pour une fonction améliorée⁸⁴⁻⁸⁶.

Le couplage spin-spin électronique.—Si le spin d'une molécule paramagnétique est supérieur à 1/2 on peut mesurer le tenseur caractéristique des interactions spin-spin électronique. En première approximation ce tenseur caractérise l'interaction dipole-dipole magnétique entre les "électrons impairs". Dans le cas des hydrocarbures conjugués chaque "électron impair" est délocalisé sur toute la molécule, et l'interaction se trouve ainsi réduite. Si les électrons sont suffisamment localisés (nitrènes, carbènes) cette interaction s'en trouve beaucoup augmentée. La théorie semi-empirique de Pariser et Parr peut être utilisée avec succès dans ce type de calcul (van der Waals, 1964)⁸⁷.

Quelques problèmes en suspens.—Citons parmi les problèmes que la théorie a contribué à soulever.

(i) Les courants diamagnétiques dans les grands cycles de formule C_nH_n . Depuis Sondheimer (1959)⁸⁸ on sait préparer des cycles C_nH_n avec n élevé. La théorie de ces composés (Labhar⁸⁹, Ooshika⁹⁰, Longuet-Higgins et Salem⁹¹) avait prédit avant même ces synthèses qu'à partir d'une certaine valeur de n il devrait y avoir alternance des longueurs de liaison et non égalité comme dans le benzène. La résonance des protons de $C_{18}H_{18}$ indique qu'il ne semble pas y avoir dans ce cas de courants aromatiques qui devrait produire des $\sigma < 0$ considérables. Le spectre u.v. lui aussi ne s'accorde pas avec l'hypothèse de liaisons égales. Or l'étude aux rayons-X montre que les liaisons ont toutes pratiquement la même longueur, ce qui est en contradiction avec l'absence de courants aromatiques (*cf.* Gouterman et Wagnière)^{91b}.

(ii) La similarité des densités de spin dans les ions mono-positifs et mono-négatifs des hydrocarbures alternants. La théorie de ces ions prévoit que la densité de spin (ou distribution de magnétisation électronique) doit être la même dans les deux ions. Le spectre de résonance électronique montre que cela n'est vérifié qu'approximativement. Divers effets ont été proposés (effets de voisinage, des charges nettes, de contraction et dilatation des orbitales) mais l'étude du problème demande à être poursuivie.

(iii) L'interaction spin-spin dans un état triplet résultant d'une transition $n \rightarrow \pi^*$. Dans certains cas (certaines azines par exemple) l'état phos-

phorescent est un état triplet dans lequel un électron a été promu de l'orbitale π^* . L'étude des interactions spin-spin dans ce cas devrait permettre d'étudier dans quelle mesure les orbitales n et π^* respectivement sont localisées ou délocalisées (Sternlicht, 1963). La résonance électronique de tels états triplets n'a pas encore été observée.

Remarques sur la structure électronique des molécules conjuguées

L'interprétation des spectres électroniques des molécules conjuguées a beaucoup contribué au développement de nos connaissances sur la structure des molécules conjuguées. L'observation d'un effet bathochrome accompagnant l'annelation en série acénique constitue un des principaux arguments que l'on présente couramment pour faire admettre l'existence d'une liaison totalement délocalisée chez les hydrocarbures alternants. Par généralisation il devint classique d'admettre que dans un système *plan* de liaisons doubles conjuguées une délocalisation électronique presque totale s'établissait alors *qu'aucune conjugaison n'existait entre deux liaisons délocalisées "situées dans des plans perpendiculaires"*.

Depuis cette époque théoriciens et expérimentateurs ont examiné le problème avec tenacité, et comme il arrive souvent la situation est devenue beaucoup plus délicate au point que l'on pourrait, prenant une position diamétralement opposée à l'attitude classique, conclure *qu'une conjugaison se produit entre deux liaisons délocalisées, situées dans des plans perpendiculaires* tandis que les doubles liaisons coplanaires restent localisées. Cette deuxième conclusion ne serait qu'à peine plus inexacte que la première.

C'est dire à quel point une grande prudence s'impose en ce domaine. Tout semble dépendre de la molécule considérée, de l'état électronique intéressé, et de la grandeur étudiée.

Nous aimerions terminer cet exposé en entrant plus avant dans la discussion de cette question qui nous semble au coeur même de la spectroscopie moléculaire.

Localisation dans les molécules conjuguées planes

En 1937 Lennard Jones⁹² étudia théoriquement la structure électronique des *polyènes linéaires* de formule $C_{2n}H_{2n+2}$ à l'aide de l'approximation de Hückel et conclua que lorsque n tend vers l'infini les liaisons situées loin des extrémités de la chaîne devaient tendre à devenir d'égales longueurs. Une telle structure fournirait un très solide argument en faveur de l'existence dans ces molécules d'une forte délocalisation électronique. Mais dès 1952 Dewar⁹³ fit observer que si cette situation se réalisait la fréquence correspondant au premier système de bandes du spectre électronique devrait tendre vers zéro, alors qu'en fait elle semble tendre vers une limite finie.

Ce désaccord entre les résultats de la théorie et ceux de l'expérience a conduit Dewar et ses collaborateurs à reprendre l'ensemble du problème à l'aide de méthodes théoriques plus élaborées⁹⁴ (méthode du champ auto-cohérent dans le cadre des approximations de Pariser et Parr et méthode des orbitales fractionnées). Ils arrivèrent à la conclusion qu'une structure formée par une succession de liaisons presque doubles (de longueur 1,34 à 1,35 Å) alternant avec des liaisons presque simples (1,46 Å) présente une

stabilité nettement plus grande qu'une structure formée de liaisons presque égales. Ils concluent donc que c'est sans doute cette structure alternante qui doit correspondre à l'état fondamental de ces molécules. Dans le *Tableau 7* se trouvent d'ailleurs rassemblées quelques unes des énergies de résonance calculées par Dewar et Gleicher.

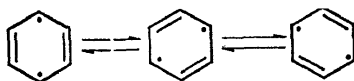
Tableau 7

<i>n</i>	Energie de résonance (eV)
1	—0,019
2	—0,023
3	—0,028
4	—0,035

Il apparait clairement que cette énergie reste faible et que par conséquent les effets de délocalisation ne jouent pas un rôle essentiel dans le cas des polyènes linéaires. La formule de Kekulé semble finalement représenter assez bien les états fondamentaux de ces molécules. On aboutit à des conclusions analogues dans le cas des hydrocarbures non alternants.

Que l'on admette, par exemple, une forte délocalisation chez le fulvène suivant la méthode de Hückel et on calculera pour l'effet des substituants des déplacements des systèmes de bandes du spectre électronique en parfait désaccord⁹⁵ avec les données de l'expérience. L'accord entre la théorie et l'expérience se rétablit au contraire si l'on considère le fulvène comme l'équivalent de trois chromophores éthyléniques en faible interaction selon le procédé de Longuet-Higgins et Murrell⁹⁶. Dewar et Gleicher⁹⁴ trouvent d'ailleurs de faibles énergies de résonance et une structure alternante pour la plupart des hydrocarbures non alternants sauf l'azulène.

Il n'y a donc plus guère que les hydrocarbures alternants aromatiques et quelques annulènes pour lesquels on puisse encore admettre une structure très délocalisée, au moins pour l'état fondamental car des expériences de résonance électronique paramagnétique suggèrent l'apparition d'une certaine localisation pour certains états excités de Groot et Van der Waals¹² vient, en effet, d'étudier le spectre de résonance électronique du premier état triplet du benzène à basse température. Les résultats ainsi obtenus suggèrent que pour cet état, un équilibre tautomère s'établirait entre les structures sensiblement représentables par des formules de Dewar:



Interaction entre systèmes délocalisés perpendiculaires

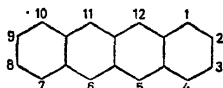
L'équipe de C. Dufraisse attirera depuis déjà longtemps l'attention sur les propriétés spectroscopiques surprenantes des dérivés phényles de la série acénique¹².

La squelette naphtacénique se prête bien à l'étude de l'effet bathochrome produit par le groupe phényle, car ce dernier provoque un déplacement

INTERPRETATION DES SPECTRES MOLECULAIRES

d'ensemble du premier système de bandes électroniques, sans profondément altérer la structure vibrationnelle. Le *Tableau 8* précise la valeur des effets bathochromes $\Delta\nu$ observés sur la première bande, mais conformément à ce que nous venons de signaler des résultats analogues pourraient être obtenus en considérant une autre bande.

Tableau 8



Substance	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
phényl 5-naphtacène	—370
diphényl-5,12 naphtacène	—750
diphényl-5,6 naphtacène	—890

Que le groupe phényle substitué en 5 provoque un effet bathochrome de 370 cm⁻¹ ne surprendra personne. Dans la molécule correspondante, il paraît en effet probable que le groupe phényle exécute un ample mouvement de libration autour de la liaison qui le relie au système acénique. Dans ces conditions, pour toutes les positions du groupe telles que l'angle dièdre θ formé par le plan phénylique et le plan acénique s'écarte de 90°, une notable conjugaison doit s'établir entre les liaisons délocalisées de ces deux systèmes qui suffit à expliquer l'origine du déplacement vers le rouge des bandes acéniques. L'additivité des effets des deux phényles placés en 5 et en 12 est elle-même tout à fait normale.

Par contre, que l'effet bathochrome chez le dérivé 5.6 dépasse celui que l'on constate chez le dérivé 5.12 paraît, à priori, tout à fait incompréhensible. En effet, comme il ressort de la construction des modèles moléculaires, les groupes phényles du dérivé 5.6 trouvent tellement serrés l'un contre l'autre qu'ils ne possèdent presque plus aucune liberté de mouvement et paraissent contraints à se blottir au voisinage de la position pour laquelle l'angle dièdre θ est droit, c'est-à-dire pour laquelle on devrait classiquement s'attendre à ce qu'il ne subsiste pratiquement aucune conjugaison. Or, non seulement cette conjugaison persiste, mais elle paraît dépasser celle qui se manifeste chez le diphényl-5,12 naphtacène. Ajoutons, de plus, que cette situation ne caractérise pas un fait isolé. Des exemples analogues viennent d'être décrits en série anthracénique et en série naphthalénique⁹⁹.

Il paraît très probable que l'effet bathochrome observé chez le diphényl-5.6 naphtacène tire son origine de la superposition de plusieurs phénomènes¹⁰⁰. Désignons par P_5 et P_6 les fonctions d'onde caractérisant les états fondamentaux des liaisons délocalisées des phényles fixés en 5 et en 6, par N la fonction d'onde associée à l'état fondamental de la liaison délocalisée du naphtacène et par P_5^* , P_6^* et N^* les fonctions d'onde associées aux premiers états excités de ces mêmes liaisons.

Selon la méthode de l'interaction de configuration on pourra représenter

le premier état électronique *singulet* excité du diphényl-5.6-naphtacène à l'aide de la fonction:

$$\Psi = aN^*P_5P_6 + bNP_5^*P_6 + cNP_5P_6^*$$

et le calcul montre qu'aucun des coefficients a , b , c n'est nul même lorsque l'on admet que les plans des groupes phényles se présentent perpendiculairement au plan acénique.

Autrement dit, l'énergie absorbée par la molécule en allant de son état fondamental à son premier état triplet se partage entre les phényles et l'acène même si les plans de ceux-ci sont perpendiculaires. Cette sorte de conjugaison tridimensionnelle qui se produit dans l'état excité serait l'une des causes de l'effet bathochrome observé.

Ainsi la physionomie des phénomènes de conjugaison se transforme-t-elle sans cesse, au fur et à mesure, que nous interprétons de nouveaux faits. On sent qu'il reste beaucoup à faire dans ce domaine.

Il conviendrait de poursuivre sans trop d'idées a priori, l'étude des états fondamentaux et excités de nombreuses molécules. En examinant simultanément chaque cas à l'aide du plus grand nombre possible de techniques telles que la spectrographie d'absorption, de fluorescence, de phosphorescence, diffraction des électrons ou des rayons-X, la résonance électronique paramagnétique sans oublier la résonance nucléaire que préconise, par exemple, Sondheimer¹¹¹ et qui permet de se faire une idée de l'étendue des courants électroniques induits dans la molécule par les champs magnétiques

Au cours de telles études, l'intervention du théoricien s'impose: profitant des données d'une expérience il peut perfectionner sa fonction d'onde semi-empirique et répercuter ce progrès sur la prévision du comportement que devrait présenter la molécule au cours d'un examen mené selon une autre technique. Il ne doit plus seulement dialoguer avec une équipe de spectroscopistes d'une spécialité déterminée, il doit aussi établir des ponts entre plusieurs équipes d'expérimentateurs. L'intérêt de progrès comme celui auquel nous participons aujourd'hui n'en devient que plus évident.

CONCLUSION

Nous croyons avoir nettement montré que le dialogue entre la théorie et l'expérience s'avère indispensable à la progression de nos connaissances en spectroscopie moléculaire. Dans tous les cas ce dialogue joue un rôle stimulant pour le théoricien comme pour l'expérimentateur mais le caractère de l'interaction entre la théorie et l'expérience varie progressivement quand on passe du domaine des petites molécules à celui des grandes molécules.

Dans le premier cas la possibilité d'utiliser des procédés non empiriques donne au théoricien la possibilité de faire un bout de chemin sans se préoccuper des données de l'expérience: le dialogue s'effectue une fois que le calcul est achevé.

Dans le second cas un premier dialogue est nécessaire dès le départ puisqu'il faut injecter dans la théorie des données expérimentales et puisque le nombre des données à introduire, le nombre des techniques expérimentales qu'il faut interroger à propos d'une même molécule tend à croître au fur

INTERPRETATION DES SPECTRES MOLECULAIRES

et à mesure que la complexité de la molécule augmente. Le rôle du théoricien n'en reste pas moins précieux car, nous l'avons vu, facilitant l'interprétation des expériences déjà réalisées il peut beaucoup aider au choix de nouvelles expériences nécessaire à la résolution d'un problème bien déterminé.

References

- ¹ W. Kolos et C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 219 (1960).
- ² H. Lefebvre-Brion, C. Moser, R. K. Nesbet et M. Yamazaki. *J. Chem. Phys.* **38**, 2311 (1963).
- ³ H. Lefebvre-Brion, C. Moser et R. K. Nesbet. *J. Mol. Spectry.* **13**, 418 (1964).
- ⁴ S. G. Tilford, J. T. Vanderslice et P. G. Wilkinson. *Can. J. Phys.* **43**, 450 (1965).
- ⁵ L. Akerlind. *Arkiv. Fysik.* **22**, 41 (1962).
- ⁶ R. Barrow. Private communication.
- ⁷ K. D. Carlson, E. Ludeno et C. Moser. *J. Chem. Phys.*, **43**, 2408 (1965).
- ⁸ C. K. Jorgensen. *Mol. Phys.* **7**, 417 (1964).
- ⁹ H. Kopfermann et H. Whittke. *Z. Physik.* **105**, 16 (1937).
- ¹⁰ C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1979 (1937).
- ¹¹ Lovera, *Nuovo Cimento* **3**, 181 (1948).
- ¹² J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **18**, 932 (1950).
- ¹³ A. L. Meckler, *J. Chem. Phys.* **21**, 1750 (1953).
- ¹⁴ H. C. Longuet-Higgins, D. A. Brown. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 60 (1955).
- ¹⁵ D. A. Brown et H. C. Longuet-Higgins. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 352 (1955).
- ¹⁶ S. F. Boys, G. B. Cook, C. M. Reeves et I. Shavitt. *Nature* **178**, 1207 (1956).
- ¹⁷ H. A. Aghajanian. *Quarterly Progress Reports Solid State and Molecular Theory Group MIT*, April, p. 12; July, p. 29 (1957).
- ¹⁸ S. Bratož. *Calcul des fonctions d'onde moléculaire*, p. 287. C.N.R.S., Paris (1958).
- ¹⁹ S. F. Boys, I. Jones and I. Shavitt. *Calcul des fonctions d'onde moléculaire*, p. 253. C.N.R.S., Paris (1958).
- ²⁰ N. Byers, W. Brown. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **54** 251 (1958).
- ²¹ S. Bratož et G. Bessis. *J. Chim. Phys.* **1959**, 1042.
- ²² A. F. Saturno et R. G. Parr. *J. Chem. Phys.* **33**, 22 (1960).
- ²³ S. Bratož, R. Daudel, M. Roux et M. Allavena. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 412 (1960).
- ²⁴ J. N. Murrell. *J. Mol. Spectry.* **4**, 446 (1960).
- ²⁵ W. L. Clinton. *J. Chem. Phys.* **33**, 1603 (1960).
- ²⁶ H. Lefebvre-Brion, C. Moser et R. K. Nesbet. *J. Chem. Phys.* **34**, 1950 (1961).
- ²⁷ S. Fraga et B. J. Ransii. *J. Chem. Phys.* **35**, 669 (1961).
- ²⁸ S. Bratož et M. Allavena. *J. Chem. Phys.* **37**, 2138 (1962).
- ²⁹ M. Allavena et S. Bratož. *J. Chim. Phys.* **1963**, 1199.
- ³⁰ L. Salem. *J. Chem. Phys.* **38**, 1227 (1963).
- ³¹ P. Phillipson. *J. Chem. Phys.* **39**, 3010 (1963).
- ³² M. Allavena et S. Bratož. Prêt à la publication.
- ³³ C. A. Coulson, J. Duchesne, G. Manneback. *Volume commémoratif Victor Henri*. Maison Desoer, Liège (1948).
- ³⁴ J. Duchesne, I. Ottelet. *J. Phys. Radium* **11**, 119 (1950).
- ³⁵ W. T. King. *J. Chem. Phys.* **36**, 165 (1962).
- ³⁶ I. M. Mills. *Spectrochim. Acta* **16**, 35 (1960).
- ³⁷ C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. *Proc. Roy. Soc. (London)*. **A193**, 456 (1948).
- ³⁸ G. Berthier, B. Pullman, J. Pontis. *J. Chim. Phys.* **1952**, 365.
- ³⁹ J. Deschamps. Thèses, Université de Bordeaux (1952).
- ⁴⁰ T. Anno, R. Shimada, A. Sado, W. Mizushimo. *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 638 (1957).
- ⁴¹ T. L. Brown. *J. Phys. Chem.* **64**, 1758 (1960).
- ⁴² S. Bratož et S. Besnainou. *J. Chem. Phys.* **34**, 1142 (1961).
- ⁴³ S. Besnainou. Thèse, Paris (1961).
- ⁴⁴ S. Besnainou, R. Prat et S. Bratož. *J. Chem. Phys.* **1962**, 896.
- ⁴⁵ B. Thomas, S. Besnainou et S. Bratož. Sous presse.
- ⁴⁶ S. Bratož et S. Besnainou. *J. Chim. Phys.* **1959**, 555.
- ⁴⁷ S. Chandrasekhar. *Astrophys. J.* **102**, 233, 395 (1945).
- ⁴⁸ H. Shull. *Astrophys. J.* **112**, 352 (1950); *J. Chem. Phys.* **20**, 18 (1952).

- ⁴⁹ S. S. Huong. *Astrophys. J.* **108**, 354 (1948); M. Arthurs et J. Hyslop. *Proc. Roy. Soc. (London)* **70**, 489 (1957); S. Ehrenson et P. E. Phillipson. *J. Chem. Phys.* **34**, 1224 (1961).
- ⁵⁰ R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952); *J. Chim. Phys.* **61**, 20 (1964).
- ^{51a} V. G. Krishna et L. Goodman. *Nature* **191**, 800 (1961).
- ^{51b} M. Chowdhury et L. Goodman. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2777 (1964).
- ^{52a} A. C. Albrecht et W. T. Simpson. *J. Chem. Phys.* **23**, 1480 (1955); *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4454 (1955).
- ^{52b} R. C. Nelson et W. T. Simpson. *J. Chem. Phys.* **23**, 1146 (1955).
- ^{53a} J. R. Platt. *J. Chem. Phys.* **34**, 11, 1120 (1961).
- ^{53b} P. E. Stevenson. *J. Chem. Educ.* **41**, 234 (1964); *J. Mol. Spectry.* **15**, 270 (1965).
- ⁵⁴ L. Goodman, A. H. Honstam et L. H. Sommer. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1012 (1965).
- ⁵⁵ L. Goodman et L. J. Frolen. *J. Chem. Phys.* **30**, 1361 (1959).
- ⁵⁶ C. C. Price et S. Oae. *Sulphur Bonding*, Chapters 1 and 5. Ronald Press, New York (1962).
- ⁵⁷ G. Herzberg et E. Teller. *Z. Physik. Chem. Leipzig.* **B21**, 410 (1933).
- ^{58a} J. N. Murrell. *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Chapter 6. Methuen, London (1963).
- ^{58b} D. P. Craig. *J. Chem. Soc.* **1960**, 59.
- ^{58c} W. E. Moffitt. *J. Chem. Phys.* **22**, 320 (1964).
- ⁵⁹ J. A. Pople et J. W. Sidman. *J. Chem. Phys.* **27**, 1270 (1957).
- ⁶⁰ G. C. Dieke et G. B. Kistiakowsky. *Phys. Rev.* **45**, 4 (1934).
- ⁶¹ R. Shimada et L. Goodman. *J. Chem. Phys.* **42**, 790 (1965).
- ⁶² F. Dorr et J. Dehler. *Tetrahedron Letters* **3**, 189 (1965).
- ⁶³ A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.* **33**, 156 (1960); *J. Mol. Spectry.* **6**, 840 (1961).
- ⁶⁴ H. Zimmerman et M. Joop. *Z. Elektrochem.* **64**, 1215 (1960); **65**, 61, 138 (1961); **66**, 342 (1962).
- ⁶⁵ H. Cropper et F. Dorr. *Ber. Bunsenges. Physik Chem.* **67**, 46 (1963); **67**, 193 (1963).
- ⁶⁶ F. Dorr. *Z. Anal. Chem.* **197**, 241 (1963).
- ⁶⁷ M. A. El-Sayed et T. Pavlopoulos. *J. Chem. Phys.* **39**, 834 (1963).
- ⁶⁸ V. G. Krishna et L. Goodman. *J. Chem. Phys.* **36**, 2217 (1962); *J. Chem. Phys.* **37**, 912 (1962).
- ⁶⁹ M. A. El-Sayed et R. G. Brewer. *J. Chem. Phys.* **39**, 1623 (1963).
- ⁷⁰ E. S. Pysh, J. Jortner et S. A. Rice. *J. Chem. Phys.* **40**, 2018 (1964).
- ⁷¹ J. N. Murrell et J. A. Pople. *Proc. Phys. Soc. (London)* **A69**, 245 (1956).
- ^{72a} A. D. Liehr. *Z. Naturforsch.* **16A**, 311 (1961); **16A**, 641 (1961).
- ^{72b} W. Moffitt et A. D. Liehr. *Phys. Rev.* **106**, 1195 (1957).
- ⁷³ Y. Kanda, H. Koseda et T. Matumura. *Spectrochim. Acta* **20**, 1387 (1964).
- ⁷⁴ L. Goodman et V. G. Krishna. *J. Chem. Phys.* **37**, 2721 (1962); *Rev. Mod. Phys.* **35**, 541 (1963).
- ^{75a} A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.* **33**, 169 (1960); **38**, 354 (1963).
- ^{75b} P. G. Russell et A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.* **41**, 2536 (1964).
- ^{76a} M. A. El-Sayed et T. Pavopoulos. *J. Chem. Phys.* **39**, 1899 (1963).
- ^{76b} T. Pavopoulos et M. A. El-Sayed. *J. Chem. Phys.* **41**, 1082 (1964).
- ^{76c} J. K. Roy et L. Goodman. *J. Chem. Phys.* in the press.
- ⁷⁷ H. Townes et B. P. Dailey. *J. Chem. Phys.* **17**, 782 (1949).
- ⁷⁸ L. Pauling. *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1963).
- ⁷⁹ F. London. *J. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).
- ⁸⁰ J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **24**, 111 (1956).
- ⁸¹ J. S. Waugh et R. W. Fessenden. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 846 (1957).
- ⁸² N. F. Ramsey. *Phys. Rev.* **91**, 303 (1953).
- ⁸³ H. M. McConnell. *J. Chem. Phys.* **24**, 764 (1956).
- ⁸⁴ R. Bersohn. *J. Chem. Phys.* **24**, 1066 (1956).
- ⁸⁵ S. I. Weissman. *J. Chem. Phys.* **25**, 850 (1956).
- ⁸⁶ H. S. Jarrett. *J. Chem. Phys.* **25**, 1289 (1956).
- ⁸⁷ J. H. van der Waals et G. ter Maten. *Mol. Phys.* **8**, 301 (1964).
- ⁸⁸ F. Sondheimier et R. Wolosky. *Tetrahedron Letters* **3**, 3 (1959).
- ⁸⁹ H. Labhart. *J. Chem. Phys.* **27**, 957 (1957).
- ⁹⁰ Y. Coshika. *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 1238, 1246 (1957).
- ^{91a} H. C. Longuet-Higgins et L. Salem. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A251**, 172 (1959).
- ^{91b} M. Gouterman et G. Wagniere. *J. Chem. Phys.* **36**, 1188 (1962).

INTERPRETATION DES SPECTRES MOLECULAIRES

- ⁹² J. E. Lennard-Jones. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A158**, 280 (1937).
- ⁹³ M. J. S. Dewar. *J. Chem. Soc.* **1952**, 3546.
- ^{94a} M. J. S. Dewar et M. N. Schmeising. *Tetrahedron* **5**, 155 (1959); **11**, 96 (1960).
- ^{94b} M. J. S. Dewar. *Tetrahedron* **19**, 89 (1963).
- ^{94c} M. J. S. Dewar et G. J. Gleicher. Sous presse.
- ⁹⁵ J. Thicc et J. Wieman. *Bull. Soc. Chim. France*, 177 (1956); J. N. Murrell. *The electronic spectra of organic molecules*, p. 254. J. Wiley (1963).
- ⁹⁶ H. C. Longuet-Higgins et J. N. Murrell. *Proc. Phys. Soc. (London)* **A68**, 601 (1955); *J. Chem. Soc.* 2552 (1955).
- ⁹⁷ E. Heilbronner, P. A. Strausz, O. Chalvet et R. Daudel. *Compt. Rend.* **261**, 5330 (1965); see also O. Chalvet et H. Jaffé. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1561 (1965).
- ⁹⁸ R. G. Douris. *Ann. Chim. (Paris)* **4**, 479 (1959).
- ⁹⁹ C. Dufraisse et Y. Lepage. *Compt. Rend.* **258**, 1507, 5447 (1964).
- ¹⁰⁰ O. Chalvet, R. Daudel et E. Heilbronner. Travaux non publiés.
- ¹⁰¹ F. Sondheimer. *Pure Appl. Chem.* **7**, 363 (1963).