HAL
open science

L'étude des molécules par la méthode de la mésomérie. I

Raymond Daudel, Alberte Pullman

▶ **To cite this version:**

Raymond Daudel, Alberte Pullman. L'étude des molécules par la méthode de la mésomérie. I. Journal de Physique et le Radium, 1946, 7 (2), pp.59-64. 10.1051/jphysrad:019460070205900 . jpa-00233955

HAL Id: jpa-00233955

https://hal.science/jpa-00233955

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'ÉTUDE DES MOLÉCULES PAR LA MÉTHODE DE LA MÉSOMÉRIE. I

Par M. RAYMOND DAUDEL et Mme ALBERTE PULLMAN.

Sommaire. — Dans ce premier article, on rappelle comment la méthode de Slater Pauling permet le calcul des énergies de résonance des molécules aromatiques et celui des importances relatives des différentes formules qui les représentent.

La méthode de Slater-Pauling pour l'étude des molécules aromatiques. Calcul des niveaux énergétiques, des énergies de résonance et des importances relatives des formules.

1. Principe de la méthode (Slater). — Il est bien connu qu'aucune formule ne représente de façon satisfaisante une molécule aromatique. La preuve la plus évidente de ce fait est le grand nombre des formules que les chimistes ont proposées et continuent d'utiliser pour symboliser une molécule donnée. Il est donc normal de penser que chacune de ces formules n'est qu'une représentation approchée de l'état réel de la molécule. Comme chaque formule correspond notamment à une certaine disposition des électrons de valence, on voit que dans la molécule vraie, la disposition des électrons de valence ne coïncide avec aucune des dispositions correspondant aux formules, mais qu'elle est *intermédiaire* entre toutes ces dispositions.

Prenons le cas du benzène. Nous pouvons, par exemple, le représenter par l'une des deux formules suivantes :

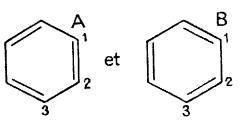

Fig. 1.

Dans chacune de ces formules existent des doubles liaisons. Nous savons que chaque double liaison comprend normalement une paire d'électrons solidement liés qui contribuent ici à former le squelette hexagonal de la molécule et que nous nommerons électrons σ (1), et une paire d'électrons plus lâchement liés ou électrons π (2) qui renforcent la liaison et lui donnent son caractère de double liaison.

(1) On note aussi A.
(2) On note aussi B ou mieux P_H.

Dans la formule A il y a deux électrons π entre les carbones 1 et 2 et aucun entre 2 et 3. Dans la formule B il y a deux électrons π entre les carbones 2 et 3 et aucun entre 1 et 2.

En fait nous savons maintenant que les électrons π du benzène sont répartis entre tous les 6 atomes de carbone.

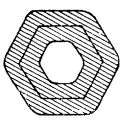

Fig. 2. — Le domaine hachuré est celui où se trouvent répartis les 6 électrons π du benzène.

Nous voyons bien ainsi comment l'état vrai d'une molécule peut être intermédiaire entre différents *états fictifs* représentés par des formules.

L'état vrai, lui, n'est pas représentable par une formule.

Il peut être symbolisé par une fonction d'onde. Nous voulons montrer comment, grâce aux travaux de Pauling, Slater et Wheland on peut effectuer cette représentation.

Soient A, B, C, D, ... les différentes formules attachées à une molécule et supposons que nous ayons su décrire chaque formule par une fonction d'onde (3). Soient ψ_A, ψ_B, ... ces fonctions d'onde. Nous admettrons que la molécule peut être représentée par une certaine fonction

$$\Psi_i = \sum_P s_{iP} \psi_P$$

quand elle se trouve dans son $n^{\text{ième}}$ état énergétique électronique. Soient W_i l'énergie de cet état et H l'hamiltonien de la molécule. On aura

$$(H - W_i)\Psi_i = 0 \qquad \text{(équation de Schrödinger)}$$

(3) Nous verrons plus loin comment on y parvient.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:019460070205900

ou

$$\sum_P s_{iP}(H - W_i)\psi_P = 0,$$

multiplions par ψ_Q^* et intégrons, nous obtenons

$$\sum_P s_{iP}\left[\int \psi_Q^* H \psi_P \, d\tau - \int \psi_Q^* W_i \psi_P \, d\tau\right] = 0.$$

Nous supposerons que les ψ_p sont normées et nous poserons

$$\int \psi_Q^* \psi_P \, d\tau = d_{QP}.$$

En posant alors

$$H_{QP} = QHP = \int \psi_Q^* H \psi_P \, d\tau,$$

il vient

$$\sum_P s_{iP}[QHP - W_i d_{QP}] = 0.$$

On peut écrire cette relation pour Q quelconque.

On obtiendra un système d'équations homogènes en les s_{iP} de la forme suivante :

$$s_{iA}[AHA - W_i d_{AA}] + s_{iB}[AHB - W_i d_{AB}] + \ldots = 0,$$
$$s_{iA}[BHA - W_i d_{BA}] + s_{iB}[BHB - W_i d_{BB}] + \ldots = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Pour que les s_{ip} existent, il faut donc que le determinant des coefficients

$$|QHP - W_i d_{QP}|$$

soit nul.

Connaissant les formules A, B, ..., on pourra calculer les ψ_A qui donneront les d_{QP} et les QHP.

L'annulation de ce déterminant fournit alors une équation dite *séculaire* en W_i dont les solutions W_i *constituent les niveaux énergétiques de la molécule*. Reportant les W_i dans le système d'équations homogènes, on obtient les s_{iP}, donc les *fonctions d'onde* ψ_i. La molécule est ainsi décrite par ses fonctions d'onde ψ_i et les énergies propres correspondantes W_i.

2. **Le calcul des fonctions d'onde attachées à chaque formule (Slater).** — L'évaluation des énergies propres de la molécule et du poids de chacune de ses représentations formelles se trouve ainsi ramenée au calcul de certains éléments matriciels de la forme

$$\int \psi_Q^* H \psi_P \, d\tau$$

que nous noterons QHP et à celui plus simple des d_{QP}.

La première chose à réaliser maintenant est donc l'écriture des fonctions ψ_P attachées à chaque formule.

Envisageons par exemple une formule P quelconque attachée à la molécule.

Numérotons 1, 2, 3, 4, ... ses carbones et supposons qu'il y ait une double liaison entre 1 et 2 et une autre entre 3 et 4. Que signifie cette formule au point de vue structure ? Elle prétend

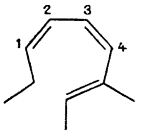

Fig. 3.

représenter pour la molécule, un état dans lequel celle-ci contiendrait deux électrons π couplés entre le noyau 1 et le noyau 2 et un autre doublet analogue entre 3 et 4. N'oublions pas surtout que cet état, comme tous ceux que représente n'importe quelle autre formule, n'existe pas, qu'il est fictif et qu'il ne va nous servir que d'intermédiaire commode pour le calcul de la fonction représentant l'état vrai de la molécule.

L'état fictif considéré peut être réalisé de bien des façons (évidemment fictives elles aussi).

Nous noterons :

+ un électron dans l'état de spin + 1/2;
— un electron dans l'état de spin — 1/2.

Il est facile de voir que les couplages correspondant à la formule P peuvent être obtenus de bien des façons différentes. Voici quelques exemples de couplage montrant des différences sur les quatre premiers électrons.

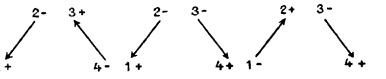

Fig. 4.

Sur ces schémas les flèches indiquant le couplage vont de l'électron — vers l'électron +.

Nous noterons I, II, III, IV, V, ... ces différents etats de spin possibles associés à la formule P. Soient a, b, c, d, ... les différents électrons de la molécule.

Dans chacun des cas de spin envisagés, l'un quelconque de ces électrons peut être au voisinage d'un quelconque des carbones de la molécule. Autrement dit, non seulement la formule P correspond à toute une série d'états de spin possibles, mais aussi chacun de ces états peut être réalisé par toute une série de distributions électroniques

possibles. Comptons les états de spin. Chaque couple électronique correspond à deux états possibles.

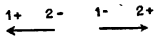

Fig. 5.

S'il y a n couples d'électrons π, il y a donc 2^n états possibles. Pour chaque état il y a autant de répartitions possibles que de permutations entre les N électrons π de la molécule soit $N!$ (on a évidemment $N = 2n$).

Soit alors ψ_{1a+} par exemple, la fonction d'onde que posséderait l'électron a, s'il était seul dans le champ du noyau 1 avec le spin $+\frac{1}{2}$ et donnons des notations analogues aux fonctions d'onde analogues.

Il est assez naturel de représenter la réalisation ci-dessous de la formule P

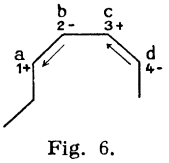

Fig. 6.

par la fonction

$$\psi_{1a+}\,\psi_{2b-}\,\psi_{3c+}\,\psi_{4d-}\,\ldots.$$

Pour simplifier nous la noterons

$$a(+)\,b(-)\,c(+)\,d(-)\,\ldots.$$

Appelons I l'état de spin correspondant; une *combinaison* linéaire antisymétrique et normée de toutes les fonctions d'onde obtenues en permutant les a, b, ... dans la précédente, sera une bonne représentation de cet état de spin.

Cette combinaison est

$$\psi_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p P\, a(+)\, b(-)\, c(+)\, d(-).$$

Le symbole $(-1)^p P$ indique de permuter les $abcd$ et de prendre avec le signe — les permutations impaires.

On formera bien ainsi une combinaison antisymétrique. Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normalise à 1 la fonction si les $a(+)$, ... sont elles-mêmes normées et orthogonales, ce que nous supposons.

Évidemment puisque ce ψ_{I} est relié à l'état de spin 1, on devra dans toutes ces permutations laisser l'ordre $+-+-\ldots$. Le symbole P ne porte pas sur les spins.

La fonction totale ψ_P attachée à la formule P sera à son tour construite sur les ψ_{I}, ψ_{II}, ..., selon la notation

$$\psi_P = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_R (-1)^R R\,\psi_{\mathrm{I}},$$

$(-1)^R R$ indiquant de prendre toutes les inversions possibles des spins qui forment 2^n éléments distincts avec la même convention de signe que précédemment, et ce pour les mêmes raisons.

Cet opérateur permet bien ainsi de transformer ψ_{I} en n'importe laquelle des ψ_{II}, ψ_{III}, ψ_{IV}, ..., et rend satisfaisante l'écriture ci-dessus.

Développons un cas simple à quatre électrons par exemple. Voici trois formules qui représentent une même molécule.

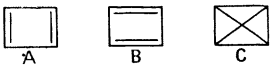

Fig. 7.

Occupons-nous du cas de B.

Voici les quatre états de spin correspondants :

$$\mathrm{I}\left\{\begin{matrix} \overset{-}{1} \rightarrow \overset{+}{2} \\ \overset{-}{4} \rightarrow \overset{+}{3} \end{matrix}\right. \quad \mathrm{II}\left\{\begin{matrix} \overset{-}{1} \rightarrow \overset{+}{2} \\ \overset{+}{4} \leftarrow \overset{-}{3} \end{matrix}\right. \quad \mathrm{III}\left\{\begin{matrix} \overset{+}{1} \leftarrow \overset{-}{2} \\ \overset{+}{4} \leftarrow \overset{-}{3} \end{matrix}\right. \quad \mathrm{IV}\left\{\begin{matrix} \overset{+}{1} \leftarrow \overset{-}{2} \\ \overset{-}{4} \rightarrow \overset{+}{3} \end{matrix}\right.$$

et voici les $N! = 4! = 24$ états électroniques possibles correspondant à l'un de ces quatre états de spin, l'état III par exemple.

État de spin III.

1. $+1a$ $-2b$ $+4d$ $-3c$	5. $+1a$ $-2d$ $+4b$ $-3c$	9. $+1b$ $-2c$ $+4a$ $-3d$	13. $+1c$ $-2a$ $+4b$ $-3d$	17. $+1c$ $-2d$ $+4a$ $-3b$	21. $+1d$ $-2b$ $+4a$ $-3c$
2. $+1a$ $-2b$ $+4c$ $-3d$	6. $+1a$ $-2d$ $+4c$ $-3b$	10. $+1b$ $-2c$ $+4d$ $-3a$	14. $+1c$ $-2a$ $+4d$ $-3b$	18. $+1c$ $-2d$ $+4b$ $-3a$	22. $+1d$ $-2b$ $+4c$ $-3a$
3. $+1a$ $-2c$ $+4b$ $-3d$	7. $+1b$ $-2a$ $+4c$ $-3d$	11. $+1b$ $-2d$ $+4a$ $-3c$	15. $+1c$ $-2b$ $+4a$ $-3d$	19. $+1d$ $-2a$ $+4b$ $-3c$	23. $+1d$ $-2c$ $+4a$ $-3b$
4. $+1a$ $-2c$ $+4d$ $-3b$	8. $+1b$ $-2a$ $+4d$ $-3c$	12. $+1b$ $-2d$ $+4c$ $-3a$	16. $+1c$ $-2b$ $+4d$ $-3a$	20. $+1d$ $-2a$ $+4c$ $-3b$	24. $+1d$ $-2c$ $+4b$ $-3a$

et voici ψ_B qui comprend $4 \times 24 = 96$ termes :

$$\textit{État de spin I.}\quad \begin{cases} +a(-)b(+)c(+)d(-)+b(-)a(+)d(+)c(-)+c(-)a(-)d(+)b(-)+d(-)a(+)c(+)b(-),\\ -a(-)b(+)d(+)c(-)-b(-)a(+)c(+)d(-)-c(-)a(+)b(+)d(-)-d(-)a(+)b(+)c(-),\\ +a(-)c(+)d(+)b(-)+b(-)c(+)d(+)a(-)+c(-)b(+)d(+)a(-)+d(-)b(+)c(+)a(-),\\ -a(-)c(+)b(+)d(-)-b(-)c(+)a(+)d(-)-c(-)b(+)a(+)d(-)-d(-)b(+)a(+)c(-),\\ +a(-)d(+)c(+)b(-)+b(-)d(+)c(+)a(-)+c(-)d(+)b(+)a(-)+d(-)c(+)b(+)a(-),\\ -a(-)d(+)b(+)c(-)-b(-)d(+)a(+)c(-)-c(-)d(+)a(+)b(-)-d(-)c(+)a(+)b(-). \end{cases}$$

$$\textit{État de spin II.}\quad \begin{cases} -a(-)b(+)c(-)d(+)-b(-)a(+)d(-)c(+)-c(-)a(+)d(-)b(+)-d(-)a(+)c(-)b(+),\\ +a(-)b(+)d(-)c(+)+b(-)a(+)c(-)d(+)+c(-)a(+)b(-)d(+)+d(-)a(+)b(-)c(+),\\ -a(-)c(+)d(-)b(+)-b(-)c(+)d(-)a(+)-c(-)b(+)d(-)a(+)-d(-)b(+)c(-)a(+),\\ +a(-)c(+)b(-)d(+)+b(-)c(+)a(-)d(+)+c(-)b(+)a(-)d(+)+d(-)b(+)a(-)c(+),\\ -a(-)d(+)c(-)b(+)-b(-)d(+)c(-)a(+)-c(-)d(+)b(-)a(+)-d(-)c(+)b(-)a(+),\\ +a(-)d(+)b(-)c(+)+b(-)d(-)a(-)c(+)+c(-)d(+)a(-)b(+)+d(-)c(+)a(-)b(+). \end{cases}$$

$$\textit{État de spin III.}\quad \begin{cases} +a(+)b(-)c(-)d(+)+b(+)a(-)d(-)c(+)+c(+)a(-)d(-)b(+)+d(+)a(-)c(-)b(+),\\ -a(+)b(-)d(-)c(+)-b(+)a(-)c(-)d(+)-c(+)a(-)b(-)d(+)-d(+)a(-)b(-)c(+),\\ +a(+)c(-)d(-)b(+)+b(+)c(-)d(-)a(+)+c(+)b(-)d(-)a(+)+d(+)b(-)c(-)a(+),\\ -a(+)c(-)b(-)d(+)-b(+)c(-)a(-)d(+)-c(+)b(-)a(-)d(+)-d(+)b(-)a(-)c(+),\\ +a(+)d(-)c(-)b(+)+b(+)d(-)c(-)a(+)+c(+)d(-)b(-)a(+)+d(+)c(-)b(-)a(+),\\ -a(+)d(-)b(-)c(+)-b(+)d(-)a(-)c(+)-c(+)d(-)a(-)b(+)-d(+)c(-)a(-)b(+). \end{cases}$$

$$\textit{État de spin IV.}\quad \begin{cases} -a(+)b(-)c(+)d(-)-b(+)a(-)d(+)c(-)-c(+)a(-)d(+)b(-)-d(+)a(-)c(+)b(-),\\ +a(+)b(-)d(+)c(-)+b(+)a(-)c(+)d(-)+c(+)a(-)b(+)d(-)+d(+)a(-)b(+)c(-),\\ -a(+)c(-)b(+)d(-)-b(+)c(-)d(+)a(-)-c(+)b(-)d(+)a(-)-d(+)b(-)c(+)a(-),\\ +a(+)c(-)b(+)d(-)+b(+)c(-)a(+)d(-)+c(+)b(-)a(+)d(-)+d(+)b(-)a(+)c(-),\\ -a(+)d(-)c(+)b(-)-b(+)d(-)c(+)a(-)-c(+)d(-)b(+)a(-)-d(+)c(-)b(+)a(-),\\ +a(+)d(-)b(+)c(-)+b(+)d(-)a(+)c(-)+c(+)d(-)a(+)b(-)+d(+)c(-)a(+)b(-). \end{cases}$$

3. **Le calcul des éléments matriciels (Pauling).** — Nous sommes à même maintenant d'évaluer des éléments matriciels de la forme

$$PHQ = \int \psi_P^* H \psi_Q \, d\tau.$$

On peut en effet écrire

$$PHQ = \frac{1}{N!}\,\frac{1}{2^n}\sum_R (-1)^R R\psi_{\mathrm{I}} H \sum_R (-1)^R R\psi_{\mathrm{I}'},$$

I représentant le premier état de spin lié à la formule P qui, par permutation, donnera les autres. I′ le premier état de spin lié à la formule Q.

Pour simplifier les écritures nous poserons

$$\psi_{\mathrm{I}} = P\mathrm{I}, \qquad \psi_{\mathrm{I}'} = P\mathrm{I}',$$

I représente ainsi l'une quelconque des permutations des a, b, c, d sur l'écriture suivante :

$$a(+)\,b(-)\,c(+)\,d(-)\ldots,$$

et la notation P condense notre symbole

$$\sum_P (-1)^P P.$$

Remarquons d'autre part que tous les termes tels que $\mathrm{I}HP\mathrm{I}'$ sont égaux entre eux [1] et que, par conséquent,

$$P\mathrm{I}HP\mathrm{I}' = N!\,\mathrm{I}HP\mathrm{I}'.$$

L'élément PHQ peut alors se ramener à la forme

$$PHQ = \frac{1}{2^n}\sum_R (-1)^R R\mathrm{I}H\sum_R (-1)^R RP\mathrm{I}'.$$

Le facteur $\frac{1}{N!}$ permet ainsi d'éliminer l'un des symboles P; ce qui est une grosse simplification.

Ainsi, dans l'exemple de la molécule à quatre électrons que nous venons d'étudier, essayons d'écrire l'élément BHB.

Puisqu'il s'agit d'un élément faisant intervenir deux fois la même formule, les états de spins I′ sont identiques aux états I et l'on a

$$BHB = \frac{1}{2^n}\begin{cases} \mathrm{I}HP\mathrm{I} - \mathrm{II}HP\mathrm{I} + \mathrm{III}HP\mathrm{I} - \mathrm{IV}HP\mathrm{I}\\ -\mathrm{I}HP\mathrm{II} + \mathrm{II}HP\mathrm{II} - \mathrm{III}HP\mathrm{II} + \mathrm{IV}HP\mathrm{II}\\ +\mathrm{I}HP\mathrm{III} - \mathrm{II}HP\mathrm{III} + \mathrm{III}HP\mathrm{III} - \mathrm{IV}HP\mathrm{III}\\ -\mathrm{I}HP\mathrm{IV} + \mathrm{II}HP\mathrm{IV} - \mathrm{III}HP\mathrm{IV} + \mathrm{IV}HP\mathrm{IV} \end{cases}$$

Revenons au cas général. Un élément quelconque PHQ renfermera de façon analogue toute une série de termes du genre $\mathrm{I}HP\mathrm{I}'$, $\mathrm{II}HP\mathrm{I}'$. Chacun de ces termes sera lui-même composé de termes de la forme

$$(abcd\ldots)\,H\,(\text{l'une des } Pabcd\ldots)$$

et en particulier d'intégrales coulombiennes du

[1] A cause de l'indiscernabilité des différents électrons.

genre

$$Q = (abcd\ldots)\,Habcd\ldots$$

(renfermant la même permutation des *abcd*, ... et des spins devant et derrière l'opérateur H) et des intégrales d'échange importantes et identiques représentant l'énergie d'échange entre deux électrons adjacents telles que

$$\alpha = abcdef\ldots Hbacd\ldots.$$

On néglige toutes les autres intégrales d'échange correspondant à des échanges d'électrons non adjacents qui sont évidemment bien moins importantes. Le calcul du terme PHQ devient alors simple. On peut écrire

$$PHQ = \frac{1}{2^n}(kQ + l\alpha).$$

Il reste à calculer k et l. Il suffit pour cela de compter combien on rencontre dans PHQ d'intégrales Q et de termes α.

Étant donné que l'on admet l'orthogonalité des fonctions d'onde de spin et comme de plus, négligeant l'interaction entre les spins, nous supposons que l'opérateur H n'agit pas sur elles, seules pourront contenir des termes non nuls, les quantités du genre $XHPY'$ dans lesquels X et Y correspondent au même état de spin.

Il faut donc d'abord compter combien il y a d'états de spin communs aux deux formules P et Q. Pour ce faire, et toujours suivant Pauling, nous écrirons les liaisons π des deux formules P et Q.

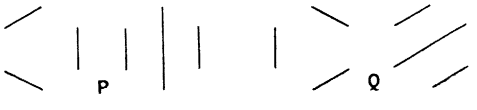

Fig. 8.

Et nous superposerons ces deux formules, ce qui donne

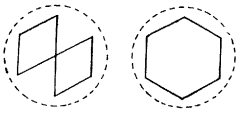

Fig. 9.

Nous obtenons ainsi un certain nombre i d'îlots, c'est-à-dire d'ensembles de liaisons formant des polygones fermés tels que ceux que nous avons entourés d'un trait tireté sur la figure.

Il est facile de voir que pour chacun de ces îlots il y a deux états de spin communs à P et Q.

Par conséquent, au total, puisqu'il y a i îlots, il y aura 2^i états de spin commun.

Pour chacun de ces états de spin, il existe une intégrale de Coulomb. Il y en a donc 2^i.

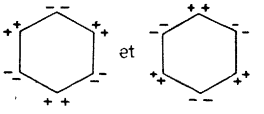

Fig. 10.

On a ainsi

$$k = 2^i.$$

Pour chacun de ces états de spin il est possible d'obtenir un échange attractif entre deux électrons

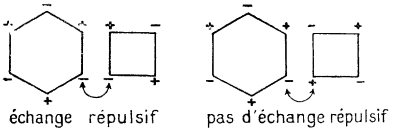

Fig. 11.

voisins d'un même îlot, ce qui donne f_1 termes α si f_1 est le nombre des couples d'électrons voisins appartenant à chaque îlot.

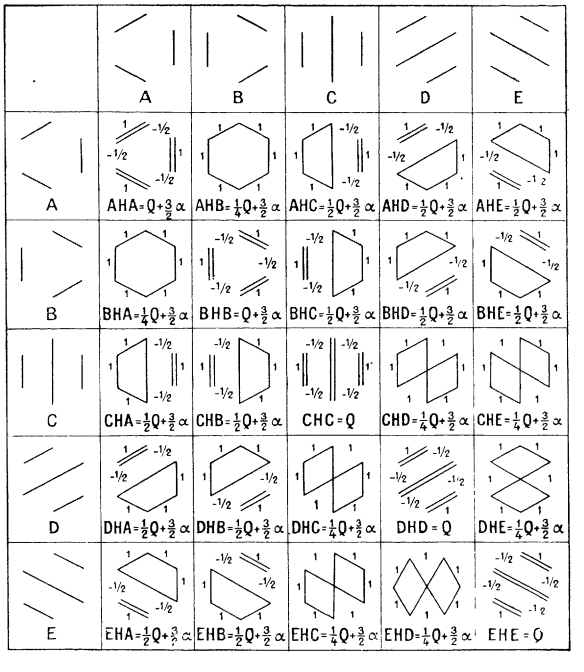

Fig. 12.

Pour la moitié de ces états de spin il y a possibilité d'obtenir un échange répulsif entre deux

électrons voisins appartenant à deux îlots différents, ce qui apporte $\frac{1}{2} f_2$ termes en $-\alpha$ si f_2 est le nombre des couples d'électrons voisins appartenant à deux îlots distincts. On a ainsi

$$l = 2^i \left(f_1 - \frac{1}{2} f_2\right),$$

soit, en définitive,

$$PHQ = \frac{1}{2^{n-i}} \left[Q + \left(f_1 - \frac{1}{2} f_2\right) \alpha \right],$$

n, nombre de paires d'électrons;

i, nombre d'îlots dans le diagramme de superposition de P et Q;

f_1, nombre de paires d'électrons voisins sur les îlots;

f_2, nombre de paires d'électrons voisins entre les îlots.

Nous donnons, à titre d'exemple, le cas du benzène (*fig.* 12).

Quant aux d_{PQ}, on voit immédiatement qu'ils sont égaux aux coefficients des termes coulombiens correspondants, à condition de négliger totalement les termes d'échange.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1946.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. 122923 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1946.