



HAL
open science

Aperçu succinct du développement de la spectroscopie électronique des molécules polyatomiques

Jules Duchesne

► **To cite this version:**

Jules Duchesne. Aperçu succinct du développement de la spectroscopie électronique des molécules polyatomiques. *Journal de Physique et le Radium*, 1946, 7 (4), pp.97-104. 10.1051/jphys-rad:019460070409700 . jpa-00233966

HAL Id: jpa-00233966

<https://hal.science/jpa-00233966>

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.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

APERÇU SUCCINCT DU DÉVELOPPEMENT DE LA SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES

Par JULES DUCHESNE

Associé au Fonds National belge de la Recherche scientifique.
Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Liège.

Sommaire. — Nous retraçons brièvement les principales étapes du développement de la Spectroscopie électronique des molécules polyatomiques. Nous soulignons surtout les principes sur lesquels elle repose et les méthodes les plus fructueuses qui ont été utilisées. En illustrant, par les exemples les plus caractéristiques, les spectres discontinus et continus, nous montrons notamment l'efficacité de la Spectroscopie pour l'analyse des problèmes chimiques et, en particulier, pour l'étude des radicaux libres.

Introduction. — Il y a une quinzaine d'années, la théorie des spectres électroniques des molécules diatomiques avait déjà atteint un haut degré de perfection et elle avait été éprouvée par un nombre considérable d'exemples. Il n'en était pas de même toutefois pour les molécules polyatomiques, dont les spectres étaient encore très peu connus, et dont on ignorait complètement la classification et l'interprétation des états électroniques. Cet état de choses résultait surtout de la structure complexe des spectres due à la grande variété des mouvements vibrationnels et rotationnels associés aux transitions électroniques et à une série d'autres facteurs comme les nombreuses possibilités de superposition des systèmes de bandes, les nombreux processus de dissociation, les nombreux états excités instables, les perturbations de toute espèce, etc. C'est sans doute pour ces raisons que les chimistes se sont souvent montrés fort sceptiques quant à la fécondité de la spectroscopie électronique dans l'étude des problèmes de structure moléculaire. Le degré de développement qu'a atteint aujourd'hui la spectroscopie théorique et d'observation ne peut cependant laisser le moindre doute à cet égard, et nous pensons même que les spectres électroniques sont plus intimement liés aux phénomènes propres à la Chimie que les spectres infrarouges et Raman,

qui ne portent que sur l'état normal des molécules. Parmi les nombreux exemples, qu'il nous suffise de signaler que Price et Tutte [1] ont montré que les déplacements de l'origine des spectres d'absorption des différentes molécules d'éthylène alkylées sont presque proportionnels à leur chaleur d'hydrogénation, que Sklar [2] montra comment on peut évaluer la position des spectres des molécules à liaisons conjuguées par des calculs théoriques dans lesquels le seul paramètre est déterminé par la chaleur d'hydrogénation, que Kynch et Penney [3], en interprétant théoriquement les spectres d'absorption du benzène et d'une série d'autres composés sont arrivés à certaines conclusions sur la valeur de la chaleur de sublimation du carbone, etc.

Le but de cet exposé est d'indiquer comment les théories se sont développées en soulignant le principe des méthodes mises en œuvre. Nous nous limiterons à l'examen des spectres dans le visible et l'ultraviolet proche, excluant l'étude de l'ultraviolet lointain dont les progrès considérables justifieraient à eux seuls un rapport séparé. Nous espérons que ce rapport ne sera pas inutile à ceux qui s'intéressent déjà aux questions traitées en leur apportant une vue d'ensemble du sujet, et nous serons entièrement satisfait s'il persuade les chimistes de l'efficacité de ces méthodes pour leurs problèmes propres.

1. Spectres discontinus. — Le premier ouvrage d'ensemble contenant une revue de nos connaissances sur les spectres des molécules polyatomiques fut publié en 1925 par V. Henri [4], sous le titre significatif « Structure des Molécules ».

Il est donc clair que déjà à cette époque, les savants, parmi les plus sagaces, avaient concentré leurs efforts sur les observations spectroscopiques parce qu'ils en devinaient l'importance au point de vue général de la structure moléculaire. Parmi ceux-ci, nous citerons les grands expérimentateurs et théoriciens comme Henri, Herzberg, Mecke, Lennard-Jones, Mulliken, Sponer, Teller et d'autres, qui ont conduit la spectroscopie depuis ses origines jusqu'au degré de développement atteint actuellement. Dans l'ouvrage de Henri, on trouve une description minutieuse de nombreux spectres d'absorption de molécules importantes, ainsi qu'une première interprétation empirique des périodicités des bandes, conduisant à la détermination des fréquences fondamentales des états normaux et excités. Le caractère dominant du travail consiste surtout dans une description précise de l'effet de prédissociation, comportant notamment l'observation essentielle que des séries de bandes peuvent devenir larges et diffuses dans un domaine beaucoup plus étendu que pour les molécules diatomiques, où l'effet est généralement assez brusque. En outre, simultanément avec Born et Franck [5], on trouve un effort pour mettre en relation les processus des réactions et la prédissociation, grâce à la loi d'équivalence photochimique énoncée par Einstein. Un peu plus tard, en 1931, à l'occasion d'un Congrès tenu à Leipzig, sous la présidence de Debye [6], V. Henri étend considérablement ses premiers travaux et distingue les différents systèmes de bandes de nombreuses et importantes molécules, à savoir CS_2 , SO_2 , NO_2 , COH_2 , COCl_2 , C_6H_6 , etc. Au surplus, le phénomène de prédissociation découvert par lui est appliqué à l'étude des processus de dissociation photochimiques et au calcul de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques. Mais à cette époque, les connaissances théoriques et l'étude des courbes de potentiel n'ont pas encore été assez développées pour permettre une interprétation correcte des observations. Aussi, ce qui fait surtout l'intérêt de ces premiers travaux, c'est qu'ils contiennent des observations fondamentales sur le caractère général des spectres, qui vont attirer l'attention et entraîner un développement accéléré de la théorie. Au même Congrès, Herzberg [6] fit un rapport sur la représentation des états électroniques des molécules polyatomiques linéaires en se basant sur la théorie des orbitales moléculaires développée par Lennard-Jones, Hund, Herzberg et Mulliken pour l'étude des molécules diatomiques. Il parvint à étendre cette conception aux molécules non linéaires comme B_2H_6 , H_2CO , etc., en classant

les électrons comme pour O_2 , qui est une molécule isoélectronique. La difficulté essentielle dans ce dernier cas est le fait que la signification du moment d'impulsion pour caractériser les états électroniques disparaît complètement. Néanmoins, on peut considérer ce premier travail comme le point de départ d'autres travaux importants dus à Mulliken, qui est parvenu à mettre au point tout un nouveau système de classification au cours des quelques années suivantes. Il nous est toutefois impossible de nous étendre sur cet aspect fondamental de la physique moléculaire sans sortir trop du cadre de notre exposé.

En 1932, Franck, Sponer et Teller [7] transposent la théorie du phénomène de prédissociation, qui avait été développée, pour les molécules diatomiques, d'abord par Bonhoeffer et Karkas [7'] et ensuite par Kronig [7''], au cas plus complexe des molécules polyatomiques. En choisissant l'exemple le plus simple d'une molécule triatomique angulaire, l'énergie potentielle, définie au moyen de trois coordonnées caractérisant les vibrations est représentée par $V(\rho_1\rho_2\rho_3)$. Si nous supposons ρ_3 fixé, nous avons une surface $V(\rho_1\rho_2)$ au lieu d'une courbe $V(\rho)$ qui caractérise, comme on sait, l'état électronique d'une molécule diatomique.

La prédissociation résulte de l'intersection de deux surfaces dont le lieu des points est une courbe. Le passage d'une surface à l'autre sera probable dans les régions d'énergie voisines de celle de la courbe. Dès lors, le mouvement vibrationnel d'une molécule représenté par une figure de Lissajous sur une surface $V(\rho_1\rho_2)$ pourra être situé près de la courbe d'intersection avec une autre surface $V'(\rho_1\rho_2)$ et la molécule pourra facilement passer d'un état à l'autre avec dissociation ou non, selon que l'état vers lequel elle évolue est répulsif ou non.

Le point d'intersection entre deux courbes, existant en première approximation pour une molécule à une dimension, est remplacé ici par une courbe d'intersection dont les différents points peuvent correspondre à des énergies très différentes. Ce fait explique que la prédissociation puisse s'étendre sur plusieurs centaines d'Angström, comme V. Henri l'avait d'abord observé. Le raisonnement reste exactement le même pour une molécule à n degrés de liberté. Toutefois, les radicaux polyatomiques qui résultent de la dissociation possèdent une certaine énergie vibrationnelle et rotationnelle. Par conséquent, d'une part, l'extension considérable des bandes diffuses et, d'autre part, l'excès d'énergie vibration-rotation, rendent fort délicate une détermination précise de l'énergie de dissociation des molécules polyatomiques d'après l'analyse des spectres.

Comme l'avait déjà montré Herzberg [8], le début de la prédissociation ne peut donner qu'une

limite supérieure pour l'énergie de dissociation de la molécule normale.

Nous n'entrerons évidemment pas dans le détail des résultats, et, en particulier, nous ne parlerons pas des règles de sélection, ni de l'influence de la température sur le caractère flou du spectre.

Il faut signaler d'autre part, une très intéressante discussion de Burton et Rollefson [9] sur le phénomène de prédissociation et sur ses applications à l'étude des processus de décomposition photochimiques des aldéhydes, cétones, acide acétique, etc. Malgré le grand nombre de travaux qui ont été consacrés jusqu'ici à cette importante question, il est certain qu'elle n'est nullement résolue. Bien que les principes théoriques qui régissent la prédissociation ne fassent pas de difficulté, il est clair que notre ignorance de la forme exacte des courbes ou des surfaces d'énergie potentielle, et en particulier l'existence possible d'une énergie d'activation modifiant leur allure pour des distances suffisamment éloignées de l'équilibre, rendent les applications fort délicates. Nous mentionnerons à cet égard le travail récent de Gaydon et Penney [10] qui remet en question tout le problème de l'interprétation de la prédissociation, en particulier son application à la détermination de l'énergie de dissociation de la molécule CO. Bien que ce travail ne semble pas avoir complètement épuisé le sujet, il n'en reste pas moins vrai que les difficultés réelles que nous venons de souligner subsistent.

En 1933, Mulliken [11] introduit une nouvelle méthode très générale pour le classement des états électroniques et en déduit les règles de sélection, ce qui est capital au point de vue de l'interprétation des spectres. Il a montré comment la théorie des groupes devient féconde dans ses applications à ces problèmes de physique moléculaire lorsque, comme nous l'avons vu, la signification du moment d'impulsion disparaît et que, par conséquent, s'avère difficile la détermination complète des états électroniques. A la même époque, Herzberg et Teller [12] analysent en détail les conséquences du principe de Franck-Condon et les lois des interactions entre les états électroniques et vibrationnels, pour la détermination des relations d'intensité dans les spectres aussi bien que pour les règles de sélection.

Le contenu de ces travaux qui forment réellement le point de départ théorique le plus essentiel de toute la spectroscopie des molécules polyatomiques mérite d'être examiné brièvement ici. On sait que l'obtention d'une expression exacte pour les fonctions d'onde électroniques rencontre de grandes difficultés. Même le calcul des fonctions approchées apparaissant dans la théorie des orbitales moléculaires n'est pas aisé. Aussi la détermination de la grande variété des fonctions d'onde des molécules polyatomiques ne peut-elle être obtenue par une méthode plus simple que celle qui est basée sur la théorie

des groupes. En d'autres termes, les seules propriétés qu'on puisse généralement énoncer au sujet des fonctions d'onde sont relatives à leur symétrie. On sait qu'il y a autant d'orbitales moléculaires que de représentations irréductibles de la théorie des groupes, pour la symétrie correspondant à l'état d'équilibre de la molécule. Dans ce cas, toutes les fonctions d'onde d'une même représentation irréductible ont, en commun, certaines propriétés caractéristiques de même que les fonctions s , pour les atomes, ont une symétrie sphérique et ne diffèrent que par le nombre de nœuds. Il s'agit donc d'une similitude de leur comportement vis-à-vis des opérations de symétrie du groupe considéré. Une détermination des différentes représentations irréductibles du groupe de symétrie permet donc de fixer le nombre et le degré de dégénérescence des états électroniques moléculaires, dont on peut déduire les règles de sélection pour toutes les transitions envisagées. C'est là l'essentiel au point de vue qui nous préoccupe.

On sait qu'une transition électronique entre deux termes ne peut avoir lieu que si l'intégrale d'au moins une composante du moment électrique P associé à la transition, multipliée par les fonctions propres des états normal et excité ne s'annule pas. Cette condition est réalisée lorsque la quantité à intégrer est complètement symétrique, comme on peut le voir aisément. Dans le langage de la théorie des groupes qui sert à exprimer la condition en cause, on dira par exemple qu'un niveau excité est actif, en combinaison avec le niveau normal, si le produit direct des fonctions d'onde se transforme comme une translation.

Pour les transitions électroniques permises d'après la méthode énoncée ci-dessus, on peut examiner comment se répartissent les intensités des bandes, en raison du principe de Franck-Condon appliqué aux molécules polyatomiques par Herzberg et Teller.

Le principe peut s'énoncer comme suit : les positions relatives des noyaux et leur vitesse ne changent pas de manière appréciable lors d'une excitation électronique de la molécule. En absorption, la molécule est initialement au minimum de la surface de potentiel, si nous négligeons l'énergie du niveau zéro. Elle est donc au repos et présente la symétrie de l'équilibre. Par conséquent, en vertu du principe cité, si nous supposons que la symétrie des noyaux est la même dans l'état excité, les seules vibrations excitées intenses seront totalement symétriques. Le résultat est identique si les vibrations totalement symétriques de l'état normal sont également excitées. Cette conséquence a toujours été parfaitement vérifiée jusqu'ici dans tous les spectres permis qui ont été étudiés. Tout récemment encore, dans une étude du spectre de l'anhydride sélénieux, entreprise avec le Dr B. Rosen, et qui

sera bientôt publiée, nous avons montré que la majorité des bandes correspond à des mouvements parfaitement symétriques. Les vibrations non totalement symétriques peuvent également apparaître, et l'on peut voir aisément que les transitions $0-0$, $1-1$, ..., $\nu-\nu$ seront les plus intenses pour des positions d'équilibre voisines dans les états normal et excité et compte non tenu de la répartition bolzmanienne sur les différents niveaux. La règle générale de sélection est $\Delta\nu = 0, 2, 4, \dots$.

Nous devons insister quelque peu ici sur une autre conséquence du principe de Franck-Condon qu'on n'explique généralement pas et que nous exposerons plus en détail dans une étude des spectres électroniques de SO_2 , SeO_2 et TeO_2 , que nous comptons publier bientôt ailleurs en collaboration avec le Dr B. Rosen.

On peut démontrer [13] que l'intensité totale de la bande $000''-000'$, pour l'exemple choisi des molécules angulaires, calculée en supposant les noyaux fixes, est égale à la somme des intensités des différentes séries observées effectivement à partir de l'état normal. En combinant ce résultat et le principe de Franck-Condon, il arrive que si certains paramètres géométriques peuvent être considérés comme constants dans les états normal et excité, l'intensité des vibrations correspondantes tend vers zéro et la répartition a lieu pour les autres paramètres. Dans le système visible de SeO_2 , par exemple, nous observons de longues séries de bandes correspondant à une fréquence de déformation de l'état excité, tandis que la fréquence de valence ne semble pas être représentée. Cela signifierait que la position d'équilibre de l'état excité doit laisser pratiquement constante la distance SeO , tandis que l'angle des valences doit être considérablement modifié. Le sens de la modification peut être déterminé d'après l'étude de la dégradation des bandes, en suite d'un important et récent travail sur cette question par Metropolis [14].

Les considérations générales que nous venons de développer ne s'appliquent cependant pas à certains spectres et, en particulier, à un important système de bandes de la vapeur de benzène, situé vers 2600 \AA . Dans ce cas, en effet, il s'agit certainement d'une transition électronique interdite, qui devient permise grâce à l'influence de certains mouvements antisymétriques de vibration. Nous allons en examiner le principe. Pour comprendre ce phénomène, il faut savoir que les conclusions générales qui précèdent contiennent l'hypothèse que l'élément de matrice associé au moment dipolaire P , donné par

$$\mathcal{P} = \int \psi_e P \psi_g^* d\tau,$$

ne dépend pas des positions nucléaires. En réalité, il n'en est rien et il est possible de développer \mathcal{P} en série, par rapport aux déplacements nucléaires. On

a donc

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 + \sum_i \mathcal{P}_i \xi_i + \dots,$$

où ξ_i correspond aux coordonnées normales exprimant les déplacements nucléaires de la $i^{\text{ème}}$ vibration et $\mathcal{P}_0, \mathcal{P}_i$ sont les coefficients du développement. On constate que si \mathcal{P} se réduit à \mathcal{P}_0 , on est ramené au cas précédent d'une transition permise par la seule présence de \mathcal{P}_0 . Si, par contre, $\mathcal{P}_i \neq 0$, le second terme du développement apporte une contribution à l'élément de matrice déterminant la transition considérée. Si la $i^{\text{ème}}$ vibration est totalement symétrique, on retrouve néanmoins les règles pour les transitions permises déjà considérées. Cependant, si ξ_i représente la coordonnée normale d'une vibration non totalement symétrique, le spectre pourra contenir des bandes supplémentaires correspondant, pour les plus intenses, à un quantum de la $i^{\text{ème}}$ vibration. Ainsi, la règle énoncée précédemment relativement à l'excitation des vibrations non totalement symétriques, peut être violée lorsque \mathcal{P}_i est différent de zéro. Mais il faut remarquer que ce moment additionnel donne généralement lieu à des bandes beaucoup plus faibles que le moment principal. C'est toutefois dans le cas où $\mathcal{P}_0 = 0$ qu'il joue un rôle essentiel. Ainsi, c'est l'excitation de certaines vibrations qui permet à l'élément de matrice d'une transition électronique interdite, d'être différent de zéro. Tel est le cas pour le spectre d'absorption du benzène, qui se forme grâce à la déformation du noyau carboné au cours de vibrations bien déterminées. L'application de la théorie des groupes permet encore une fois de préciser immédiatement pour toutes les symétries moléculaires quelle vibration antisymétrique doit être excitée pour qu'un système interdit puisse apparaître avec une certaine intensité. On trouvera tous les détails de la question dans l'excellent rapport de Spomer et Teller [13] sur les spectres électroniques.

Pratiquement le problème se pose toujours comme suit : parmi les différents termes électroniques possibles donnés par la théorie des groupes, on en choisit deux pour rendre compte du spectre et l'on en déduit la structure vibrationnelle. En comparant les données expérimentales et les prévisions théoriques, on peut remonter à la détermination de la nature des états électroniques impliqués dans la transition et, par conséquent, on peut préciser le caractère de l'électron excité. Ainsi, même en l'absence de données sur la structure rotationnelle, on peut obtenir des renseignements non seulement sur la structure géométrique de la molécule dans les différents états excités, mais également sur la structure électronique de celle-ci.

Mais déjà l'aspect qualitatif de la détermination des états électroniques avait été dépassé. En 1937 et 1938, Sklar [15] et Goepfert-Mayer et Sklar [16]

effectuent directement le calcul de la position énergétique des niveaux électroniques les plus faiblement excités du benzène, d'abord par la méthode simplifiée de Heitler et London et ensuite par la méthode des orbitales moléculaires. L'accord obtenu entre la position des différents systèmes de bandes qu'on peut en déduire et ceux observés est réellement satisfaisant.

L'année suivante, Mulliken [17] effectue, pour la première fois, le calcul théorique des intensités absolues des spectres moléculaires pour les systèmes de bandes ne violant pas les règles de sélection électroniques. Malgré l'usage de fonctions d'ondes approchées et, par conséquent, malgré l'imprécision qui plane sur les valeurs calculées, ses résultats sont d'une grande importance. Ils consistent surtout dans le calcul théorique de la force oscillatoire de la transition considérée qu'on peut comparer à la valeur expérimentale si ε_v , c'est-à-dire le coefficient d'extinction molaire, est connu dans tout le spectre. Ce développement joue un rôle tout à fait essentiel dans l'identification des systèmes de bandes. Il a d'abord été appliqué par Mulliken [18] au cas du benzène et par Sklar [19] aux dérivés monosubstitués du benzène et ensuite à un grand nombre de molécules organiques. Il est à noter que la force oscillatoire est mesurée le plus facilement en solution et qu'une correction doit être apportée en vue de la comparaison avec les résultats obtenus par le calcul. Dans ces conditions, on a obtenu un bon accord entre valeurs observées et calculées. Nous citerons en particulier une importante contribution expérimentale de V. Henri et L. Pickett [20] à l'étude du spectre du cyclohexadiène.

Parmi les applications directes de la théorie, on constate qu'on a surtout concentré les efforts dans deux directions principales. D'abord la molécule de benzène et ses dérivés monosubstitués ont été minutieusement analysés par Sponer et ses collaborateurs [21]. Les mêmes auteurs, à partir de la supposition que les états électroniques des molécules benzéniques substituées résultent de la transformation de la symétrie D_{6h} dans les différentes structures considérées, ont pu en déduire l'aspect général des spectres correspondants, pour les dérivés mono-, di- et trihalogénés. Ainsi, l'application élémentaire de la théorie des groupes permet, pour la première fois, de relier entre eux les spectres de groupes de molécules à structures semblables.

Ensuite, il faut surtout considérer les importantes recherches relatives aux molécules linéaires et angulaires. C'est principalement Wehrli [22] qui a analysé complètement les spectres des dérivés halogénés du mercure, en accord avec les règles de sélection. L'œuvre de ce physicien, récemment disparu, est poursuivie à l'Université de Bâle, par ses anciens collaborateurs. Nous citerons entre autres les travaux récents de Müller [23] et de

Miescher [24] sur les dérivés halogénés du fer. Pour les molécules angulaires, c'est Mulliken et son école [25] qui ont effectué les travaux fondamentaux et l'analyse de SO_2 , ClO_2 , NO_2 et O_3 . Vers la même époque, Duchesne et Rosen [26] apportaient une première investigation du spectre de SeO_2 , investigation qui sera complétée dans un prochain travail. Le résultat le plus général obtenu par Mulliken consiste dans la construction d'un diagramme exprimant les énergies d'ionisation des différentes orbitales des molécules angulaires en fonction de l'angle. Ce diagramme est d'une grande utilité pour la connaissance des structures électroniques et des spectres de ces molécules et a permis à l'auteur de proposer une interprétation cohérente pour les transitions électroniques correspondant aux différents systèmes observés.

L'analyse des spectres des molécules en Y du type de la formaldéhyde a été aussi l'objet de quelques travaux. V. Henri et J. Duchesne [27] ont déterminé les fréquences de vibration des états normal et excité du thiophosgène, et plus récemment des études remarquables de Murry [28] ont augmenté considérablement nos connaissances théoriques des aldéhydes et des cétones.

Quant aux molécules organiques présentant des liaisons conjuguées, elles ont été l'objet d'études approfondies par les théoriciens et expérimentateurs. Nous citerons deux exemples. Dans l'éthylène, la transition dite $N \rightarrow V$ correspond à l'excitation d'un électron π de la molécule normale plane vers un état ionique pour lequel l'un des groupes CH_2 a effectué une rotation de 90° par rapport à l'autre. Il semble donc bien qu'il y ait là une circonstance favorable pour la conversion photochimique *cis*, *trans* des dérivés bisubstitués de l'éthylène. D'autre part, on sait, d'après la théorie de la résonance, que deux liaisons doubles conjuguées peuvent s'influencer, pour maintenir une configuration plane dans les états normal et excité. Toutefois, l'interaction en cause provoque une suppression de la dégénérescence du niveau V donnant lieu à quatre nouveaux niveaux V_1 , V_2 , V_4 , V_3 . Or, la molécule plane considérée peut présenter deux configurations différentes *cis* et *trans*. Comme les règles de sélection sont différentes pour ces deux formules, on peut espérer pouvoir étudier l'équilibre isomérique d'après les spectres. L'analyse du spectre d'absorption de la vapeur de butadiène semble en accord avec ces considérations théoriques et donnerait 20 pour 100 de molécules *cis*. Un certain doute plane encore aujourd'hui sur la validité des résultats obtenus, qui devraient faire l'objet d'une étude systématique. Mais on saisit néanmoins toute la portée de ces effets tant pour la photochimie en relation avec le phénomène d'isomérisation, que pour l'étude générale des relations énergétiques entre les isomères *cis* et *trans*. Pour

les détails, il suffit de consulter l'excellent rapport de Platt et Klevens [29]. Enfin l'étude des colorants a également fait des progrès considérables. Il s'agit en principe de l'étude des relations entre la structure chimique et l'absorption de la lumière. On sait, en effet, que tous les composés organiques colorés sont des substances non saturées. On a reconnu, en outre, que la chaîne conjuguée qui les caractérise est, dans la plupart des cas, susceptible de modifier facilement la structure des liaisons comme conséquence d'un effet de résonance quantique [30].

2. Spectres continus. — Ces spectres sont encore très peu connus malgré leur grande importance, tant au point de vue de la connaissance des molécules qu'au point de vue photochimique. Toutefois, une catégorie très intéressante d'entre eux a pu être complètement expliquée par Jahn et Teller [31] en 1937. Ces auteurs ont étudié les conditions de stabilité d'une molécule polyatomique dans un état électronique présentant une dégénérescence orbitale.

La raison de la dégénérescence électronique réside dans la symétrie moléculaire, et elle peut être supprimée par une position non symétrique des atomes résultant de leurs mouvements de vibration. L'opérateur hamiltonien correspondant peut être développé en série des puissances des déplacements nucléaires δ_i . Chacun des termes de cette série apporte une contribution à la valeur propre de l'énergie du système. On a donc

$$E = E_0 + E_1 + \dots;$$

en particulier, E_1 est la contribution de la partie du hamiltonien qui est linéaire en les δ_i . D'après la théorie des perturbations, les valeurs possibles de E_1 sont les valeurs propres d'une matrice, dite matrice de perturbation. Cette matrice est elle-même linéaire en les δ_i en sorte que si elle admet une valeur propre E , différente de zéro, pour un système de déplacements δ_i , elle admet aussi — E comme valeur propre, pour un système de déplacements — δ_i .

Ceci exprime le fait que, pour certains déplacements, l'énergie aurait tendance à diminuer, ce qui est incompatible avec l'hypothèse selon laquelle la configuration de départ est une configuration d'équilibre. Le problème se ramène donc à préciser les conditions à réaliser pour que les valeurs propres de la matrice en cause s'annulent simultanément ou, ce qui revient au même, à annuler tous ses éléments.

Les éléments de matrice sont constitués d'intégrales de produits dont les propriétés de transformation sont déterminées par celles des fonctions d'onde dégénérées et des déplacements nucléaires. Comme ces éléments sont nécessairement invariants pour toutes les opérations de symétrie de la molécule, il est clair qu'ils ne seront différents de zéro que si

la quantité sous le signe intégral se transforme identiquement pour le groupe de symétrie de la molécule. On peut voir aisément, d'après les données de la théorie des groupes, que cette condition est réalisée pour toutes les molécules non linéaires et, par conséquent, on peut s'attendre à ce que toutes ces molécules soient instables dans l'état considéré. Par contre, les molécules linéaires ne satisfont jamais à cette condition et elles donnent, par conséquent, une configuration d'équilibre.

Jahn [32] a prouvé ultérieurement qu'une dégénérescence de l'état électronique provenant du spin est incapable de provoquer l'instabilité d'une orbite stable; mais par contre, les forces dues au spin, dans l'interaction orbite-spin, sont capables, pour des molécules constituées d'atomes lourds, de stabiliser une configuration non linéaire instable à cause de la dégénérescence orbitale.

L'instabilité de la configuration d'équilibre peut conduire la molécule vers une autre configuration stable, bien que l'excitation de fréquences non symétriques adéquates puisse stabiliser le modèle moléculaire de départ, en réalisant les conditions nécessaires à l'annulation des éléments de matrice. Dans les deux cas, on peut s'attendre à un spectre quasi-continu. Mais l'instabilité peut entraîner une dissociation moléculaire et se traduire par un spectre continu.

Ces considérations s'appliquent immédiatement à l'interprétation des spectres des molécules à symétrie cubique. L'état initial de ces molécules, parfaitement stable, exige une fonction d'onde électronique non-dégénérée. Or, d'après les règles de sélection valables pour cette symétrie, l'état excité doit être dégénéré. Par conséquent, tous les systèmes observés doivent être continus. Cette conséquence se vérifie très bien pour la plupart des molécules tétraédriques connues comme CH_4 , CCl_4 , etc., qui constituent une belle illustration de la validité de la théorie. Toutes ces molécules ne présentent que des spectres continus. Il serait d'une grande importance de faire des mesures photométriques précises des spectres continus pour que, grâce à l'interprétation théorique des intensités absolues, ils puissent apporter également des renseignements sur les molécules émettrices.

Nous n'avons pas essayé dans ce qui précède de donner un exposé complet de nos connaissances actuelles sur la théorie des spectres polyatomiques. Nous nous sommes borné à évoquer les principales méthodes mises en œuvre et à souligner leur intérêt au point de vue de notre connaissance du problème fondamental de la chimie structurale. Nous n'avons pas parlé des limitations relatives à la structure fine et imposées par l'absence de pouvoirs de résolution suffisamment élevés, ni de l'étude de la fluorescence des solutions en liaison avec le transfert d'activation. Nous avons également passé sous silence les importantes questions de la détermi-

nation spectroscopique des potentiels d'ionisation, de l'anharmonicité des vibrations, de l'effet isotope, etc. L'essentiel est que le puissant instrument mathématique de la théorie des groupes et la théorie quantique ont permis en quelques années à la spectroscopie des molécules polyatomiques de devenir une méthode de premier ordre pour l'étude de la structure des molécules, pour la détermination de leurs états électroniques avec de vastes conséquences pour les progrès de la photochimie, de l'astrophysique, etc. Il s'agit, en réalité, d'un domaine en pleine évolution et dont les développements théoriques et expérimentaux sont probablement très loin d'être épuisés. Le travail de l'avenir répondra de manière précise à cette question. Nous ne saurions achever cet exposé sans attirer l'attention sur l'importante question des radicaux libres, dont la chimie fait aujourd'hui un grand usage.

3. Spectres de radicaux libres. — Les radicaux libres sont des molécules qui apparaissent au cours de certaines réactions chimiques et qui sont caractérisés par une durée de vie très courte. On connaît cependant des radicaux libres intrinsèquement stables et qui ne disparaissent que par chocs avec d'autres particules. La preuve décisive de leur existence, la détermination de leur concentration et de leur durée de vie est un résultat fondamental de l'étude de leur spectre d'absorption.

Nous citerons le radical libre OH à cause de son importance. Il fut identifié pour la première fois en 1928, par Bonhoeffer et Reichardt [33], qui photographièrent, à faible dispersion, le spectre d'absorption de la vapeur d'eau dissociée thermiquement. Toutefois, pour que le spectre d'absorption devienne un test aussi sensible et complet que possible, il fallait observer les détails de structure fine des bandes. C'est en réalisant une décharge électrique dans la vapeur d'eau à une pression de quelques millimètres, que la concentration de OH devient assez forte pour que le spectre d'absorption puisse être observé avec la dispersion requise. Comme le but est d'analyser des processus familiers au chimiste, et que ceux-ci pourraient être modifiés par la décharge, il est intéressant de photographier le spectre après l'interruption de celle-ci. C'est Oldenberg et ses collaborateurs [34] qui ont mis au point une méthode spectroscopique quantitative et l'ont appliquée au radical OH.

La méthode repose sur la détermination photométrique de la distribution des intensités de raies de rotation dans une bande du spectre d'absorption. En étudiant les modifications de concentration de OH en fonction du temps, ils obtiennent une durée de vie de l'ordre de 10^{-6} sec. Cette méthode est devenue tout à fait générale et depuis 1936, on l'a appliquée à un grand nombre de radicaux

libres diatomiques, parmi lesquels nous citons CN qui a donné lieu à une belle analyse par White [35]. D'autre part, l'étude de ces radicaux en émission a également fait d'importants progrès. Nous ne saurions passer sous silence l'importante découverte du radical libre CH_2 , qui résulte d'une remarquable collaboration entre astrophysiciens et physico-chimistes. En 1941, Swings, Elvey et Babcock [36] attirèrent à nouveau l'attention sur un groupe de bandes observées dans les spectres cométaires et situées vers $4\ 050 \text{ \AA}$. Ils n'excluaient pas qu'une molécule polyatomique en fût responsable. Herzberg [37] établit effectivement dans la suite, tant par une analyse du spectre cométaire que par une étude en laboratoire du spectre de CH_4 soumis à une décharge intermittente, qu'il s'agit très probablement de CH_2 . Ce point de vue est en outre appuyé par des considérations théoriques de Mulliken [38] selon lesquelles cette molécule doit présenter un spectre de résonance vers $4\ 000\text{-}4\ 500 \text{ \AA}$. Une analyse détaillée de la structure fine, annoncée par Herzberg, permettra de résoudre définitivement la question.

C'est, à notre connaissance, le seul radical polyatomique qui ait été identifié spectroscopiquement jusqu'ici. Il serait évidemment de la plus haute importance, tant pour l'étude des réactions de la chimie organique, que pour de nombreux problèmes d'astrophysique, de mettre au point des techniques adéquates en vue de l'obtention d'autres radicaux polyatomiques dont nous citerons, parmi les plus importants, CH_3 , NH_2 , HO_2 . Il est possible que certains systèmes soient continus, ce qui rendrait leur découverte fort délicate. Il faut donc espérer qu'en dépit de toutes les difficultés, l'analyse des spectres d'absorption et les théories structurales continueront à coopérer avec les méthodes essentiellement chimiques en vue de la détermination du rôle joué par les radicaux libres dans le mécanisme des réactions chimiques.

Conclusions. — Les méthodes de la spectroscopie visible et ultraviolette permettent donc aujourd'hui de pénétrer profondément dans le domaine de la structure et de la dynamique moléculaires, aussi bien dans l'état excité que dans l'état normal, avec toutes les conséquences envisagées au point de vue de l'interprétation des faits chimiques. C'est toute une génération de physiciens et de chimistes, dont la pensée était enrichie des développements de la mécanique quantique, qui a pu créer ces remarquables possibilités. On peut considérer cette génération, en y comprenant ceux qui ont contribué à la formation de la théorie quantique de la valence, comme la continuation d'une puissante lignée de chercheurs, dont Kékulé et Van't Hoff furent les précurseurs. Désormais, l'interpénétration de toute une nouvelle série de

chapitres fondamentaux des sciences naturelles est établie. Ces progrès, qui ont réalisé des connexions profondes entre physiciens, spectroscopistes purs et astrophysiciens, entre chimistes organiciens et spectroscopistes de l'ultraviolet et de l'infrarouge, sont le résultat du développement de la physico-chimie. Celle-ci est une discipline d'avant-garde, indépendante, englobant les bases mêmes de la chimie et de la physique et tendant par conséquent à

supprimer la discontinuité qui les séparait jadis.

Ce phénomène de rationalisation de la chimie va entraîner chez celle-ci un remaniement complet de la manière de penser et une transformation profonde des techniques. Le moment est donc venu d'envisager le réajustement de l'enseignement à ces conditions nouvelles qui vont déterminer la prochaine phase de développement de notre civilisation industrielle.

Manuscrit reçu le 28 décembre 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] W. C. PRICE et W. T. TUTTE, *Proc. Roy. Soc.*, 1940, A, **174**, p. 207.
 [2] A. L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 669.
 [3] G. J. KYNCH et W. G. PENNEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1941, A, **179**, p. 214.
 [4] V. HENRI, *Structure des molécules*, 1925 (Hermann, Paris).
 [5] M. BORN et J. FRANCK, *Zeits. f. Physik*, 1925, **31**, p. 411.
 [6] DEBYE, *The Structure of Molecules*, 1932 (Blackie and Son).
 [7] J. FRANCK, H. SPONER et E. TELLER, *Zeits. f. Physik. Chem.*, 1932, B, **18**, p. 88.
 [7'] K. F. BONHÖFFER et A. FARKAS, *Zeits. f. physik. Chem.*, 1928, **134**, p. 337.
 [7''] R. DE L. KRONIG, *Zeits. f. Physik*, 1928, **50**, p. 347.
 [8] G. HERZBERG, *Trans. Faraday Soc.*, 1931, **27**, p. 378.
 [9] M. BURTON et G. K. ROLLEFSON, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 416.
 [10] A. G. GAYDON et W. G. PENNEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A, **183**, p. 374.
 [11] R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, 1933, **43**, p. 279.
 [12] G. HERZBERG et E. TELLER, *Zeits. f. physik. Chem.*, 1933, B, **21**, p. 410.
 [13] H. SPONER et E. TELLER, *Rev. of Mod. Phys.*, 1941, **13**, p. 76.
 [14] N. METROPOLIS, *Phys. Rev.*, 1941, **60**, p. 283.
 [15] A. L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 669.
 [16] M. GÖPPERT-MAYER et A. L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 645.
 [17] R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 14.
 [18] R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 353.
 [19] A. L. SKLAR, *Rev. of Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 232.
 [20] V. HENRI et L. PICKETT, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 439.
 [21] H. SPONER, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 224.
 [22] M. WEHRLI, *Helv. Phys. Acta*, 1938, **11**, p. 339; 1940, **13**, p. 153; voir également H. SPONER et E. TELLER, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 382.
 [23] W. MULLER, *Helv. Phys. Acta*, 1943, **16**, p. 3.
 [24] E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta*, 1938, **11**, p. 463.
 [25] R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 204. — N. C. METROPOLIS et H. BEUTLER, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 1078.
 [26] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *Physica*, La Haye, 1941, **8**, p. 540; *Nature*, Londres, 1946, **157**, p. 592.
 [27] V. HENRI et J. DUCHESNE, *Nature*, Londres, 1939, **143**, p. 28.
 [28] H. L. McMURRY, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, p. 231; *Ibid.*, 1941, **9**, p. 241.
 [29] J. R. PLATT et H. B. KLEVEN, *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **16**, p. 182.
 [30] L. G. S. BROOKER, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 275.
 [31] H. A. JAHN et E. TELLER, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A, **161**, p. 220.
 [32] H. A. JAHN, *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A, **164**, p. 117.
 [33] K. F. BONHÖFFER et H. REICHARDT, *Zeits. phys. Chem.*, 1928, **139**, p. 75.
 [34] O. OLDENBERG, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, p. 266; *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, p. 293. — O. OLDENBERG et F. F. RIEKE, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 439.
 [35] J. U. WHITE, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 294.
 [36] P. SWINGS, C. T. ELVEY et H. W. BABCOCK, *Astrophys. J.*, 1941, **94**, p. 320.
 [37] G. HERZBERG, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 195.
 [38] R. S. MULLIKEN, Communication à la Conférence sur les raies interstellaires, tenue à l'Observatoire du Yerkes en 1941; voir P. LEDOUX, *Pop. Astron.*, 1941, **49**, p. 413.