

## SPECTRES DE FLUORESCENCE DE CRISTAUX AROMATIQUES AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par PAUL PESTEIL et MARC BARBARON,

Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne, Paris.  
Laboratoire Aimé Cotton, Bellevue.

**Sommaire.** — Étude expérimentale des spectres de fluorescence de monocristaux orientés (tétra-phényl-1.1.4.4 butadiène-1.3, anthracène, diphényle, acénaphène) entre 20 et 2° K. La résolution des bandes, larges à la température ordinaire, en raies plus ou moins fines, donne les renseignements suivants sur la transition électronique : position exacte de la raie 0'-0", structure vibrationnelle, orientation du dipôle dans le plan de la molécule. Les résultats sont plus faciles à interpréter que ceux qu'on obtient à la température ordinaire.

**1. Généralités.** — L'utilisation des spectres de fluorescence en vue de l'étude de la structure des molécules organiques exige une moisson très ample de résultats expérimentaux. Les théories des transitions électroniques responsables de l'absorption et de la fluorescence [1] prévoient non seulement la valeur de la force oscillatrice, mais encore l'orientation du dipôle. Les méthodes expérimentales utilisées pour reconnaître si une transition est permise consistent à observer les effets de solvant, de température et de substitution sur la position et l'intensité des bandes; enfin, les formules bien connues de F. Perrin [2] donnent des indications précieuses sur la durée de vie et sur l'anisotropie de la transition. Cependant, l'étude de la polarisation de la fluorescence des monocristaux permet seule de connaître directement l'orientation du dipôle dans la molécule à partir des structures cristallines fournies par les rayons X [3].

L'utilisation de monocristaux a des inconvénients, car certaines transitions peuvent être exaltées ou bien affaiblies par le champ cristallin anisotrope; mais on peut aussi faire la même critique aux solutions, dans lesquelles peut régner un ordre à courte distance susceptible de provoquer des effets analogues. La séparation de deux transitions de fréquences voisines est à peu près impossible dans le cas des solutions; par contre, une orientation favorable des molécules dans le réseau peut permettre d'étudier séparément deux spectres inextricablement emmêlés dans un milieu désordonné [4].

La largeur des bandes à 20° C constitue encore un obstacle à l'étude de la structure vibrationnelle. L'origine de cet élargissement est très discutée; les facteurs qui y contribuent seraient les suivants : effet Doppler, variation au hasard des effets Stark et Zeeman [5]; il est difficile d'y ajouter l'incertitude sur la position du niveau excité qui découle de la relation d'Heisenberg ( $\Delta E \Delta T = h$  ou  $\nu \tau = 1$ ) car cela conduirait à des durées de vie  $\tau$  de l'ordre de  $10^{-14}$ s, bien inférieures à celles qui ont été mesurées ( $10^{-7}$  à  $10^{-9}$ s pour les molécules organiques). Cependant, tous ces effets diminuent par

abaissement de la température et l'on peut obtenir une résolution importante, à condition de descendre assez près du zéro absolu. La température de 77° K obtenue avec l'azote liquide ne suffit pas, comme nous le verrons dans un cas précis.

Les spectres de fluorescence résolus en raies sont plus faciles à interpréter que les spectres d'absorption correspondants, car on trouve, dans leur structure vibrationnelle, des fréquences bien connues par l'étude de la diffusion et de l'absorption infrarouge des molécules à l'état normal. C'est pourquoi nous avons entrepris d'abord l'étude de la fluorescence de quelques substances organiques plongées dans l'hydrogène ou l'hélium liquides.

**2. Montage.** — Une étude concernant l'optique des solides aux basses températures fut entreprise par l'un de nous [6] dès 1945 et commença par des mesures d'indices. Pour étudier l'absorption et la fluorescence, il fut construit un appareil tel que le solide peut baigner dans l'H<sub>2</sub> ou l'He liquides (fig. 1). En pompant sur l'hydrogène, on peut abaisser facilement la température à 14° K et arriver à 2° K avec l'hélium. On peut prolonger les poses aussi longtemps qu'on le désire à 14° K et pendant 1 h seulement à 2° K. C'est cet appareil que nous avons utilisé.

Le faisceau de lumière excitatrice, provenant d'un arc au mercure Cotton, tombe sur la surface de l'échantillon. Dans le cas du tétraphényl-1.1.4.4, butadiène-1.3 et de l'anthracène, un filtre en verre de Wood limite l'excitation aux radiations de longueurs d'onde comprises entre 3 100 et 3 900 Å. Nous n'avons pas pu trouver de filtre convenable pour exciter la fluorescence du diphényle et de l'acénaphène. Tous les filtres que nous avons essayés pour arrêter les radiations de longueurs d'onde supérieures à 3 000 Å (puisque le domaine de fluorescence de ces substances va approximativement de 3 000 à 3 700 Å) avaient une transparence tellement faible pour les longueurs d'onde inférieures à 3 000 Å qu'il a été impossible d'obtenir des spectres de fluorescence en des temps accep-

tables. Il est évident que, dans ces conditions, les spectres de fluorescence contiennent de nombreuses raies du mercure.

La lumière de fluorescence sort verticalement

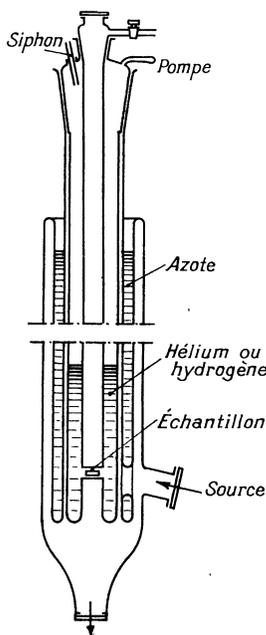


Fig. 1.

vers le bas (fig. 2); elle est renvoyée horizontalement par un prisme de silice, après passage à travers un prisme biréfringent collé au glucose-cristal et deux lames demi-onde en mica muscovite (1) convenablement orientées de façon à rendre parallèles les deux vibrations qui sont analysées par un spectrographe (A<sub>2</sub>-Huet pour le visible et Hilger moyen pour l'ultraviolet).

Nous avons étudié les monocristaux suivants, préparés par fusion : tétraphénylbutadiène, anthracène, diphenyle (2) et acénaphène. Ces cristaux avaient leurs arêtes parallèles aux trois axes *p*, *m*, *g* de l'ellipsoïde des indices et nous leur avons donné plusieurs orientations afin d'exciter et d'observer les molécules sous des angles différents. Les polarisations ne varient pas avec la température et la transition semble unique, sauf pour l'acénaphène; ce sont les mêmes transitions que l'un de nous a trouvées à 20° C [3].

### 3. Résultats. — a. Tétraphénylbutadiène (TPB).

— Le spectre de fluorescence du TPB à 20° C présente un seul maximum très étalé vers 23 250 cm<sup>-1</sup>; à 14° K, on n'obtient pas toute la résolution attendue, mais cinq bandes encore très larges; les maxima

(1) Nous avons vérifié que ces lames sont transparentes pour des radiations de longueurs d'onde supérieures à 2 900 Å.

(2) Ces cristaux ont été préparés par M. L. Pichat que nous remercions pour son obligeance.

se situent à peu près aux fréquences suivantes : 21 850, 22 620, 23 090, 24 230 et 24 840 cm<sup>-1</sup>. A 77° K, le spectre se compose de deux bandes dont les maxima se situent à 22 020 et 23 140 cm<sup>-1</sup>. On note donc un déplacement de 170 cm<sup>-1</sup> vers les basses fréquences de la bande située vers le rouge lorsqu'on passe de 77 à 14° K. Cela représente un effet bathochrome de 2,7 cm<sup>-1</sup>/degré. Cet effet de température est de même sens et a la même valeur que celui trouvé par l'un de nous entre 290 et 130° K pour la bande d'absorption du TPB en solution dans le polystyrène. Le déplacement de la bande 23 140 cm<sup>-1</sup> est plus faible; cela s'explique aisément si l'on remarque que la réabsorption, encore notable dans cette région à 77° K, déplace le maximum de cette bande vers le visible. Il y aurait intérêt à atteindre 2° K afin d'obtenir une résolution supérieure; nous espérons faire cette étude prochainement.

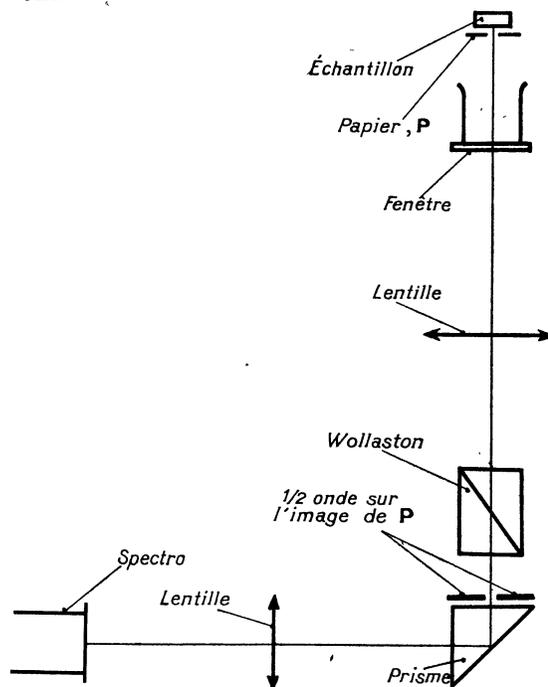


Fig. 2.

b. Anthracène. — Le spectre d'absorption de l'anthracène à 20° K a été étudié dès 1936 par Obreimov et Prikhotjko [7]. Ces auteurs ont utilisé des lamelles cristallines perpendiculaires au plan de clivage (001). Ils ont noté qu'une partie importante du spectre proche ultraviolet ne se résoud pas en raies et les sept raies observées n'ont pas été attribuées à des fréquences de vibration; mais la raie la plus intense, située à 25 109 cm<sup>-1</sup> semble être due à la transition électronique pure 0"-0'. L'année suivante, les mêmes auteurs ont publié une étude du spectre de fluorescence de l'anthracène [8], mais nous n'avons pu en prendre connais-

sance. D'après un Mémoire ultérieur [9], Obreimov et Prikhotjko ont trouvé les fréquences de vibration suivantes : 40, 370, 1170; 1270 et 1410  $\text{cm}^{-1}$ , voisines de celles obtenues par Manzoni [10] et Fruhling [11] par diffusion.

TABLEAU I.

Fréquences de vibration actives en Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Fruhling.			Manzoni.					
46	68	120	388	521	751	1007	1161	1178
			1262	1400	1478	1558	1631	

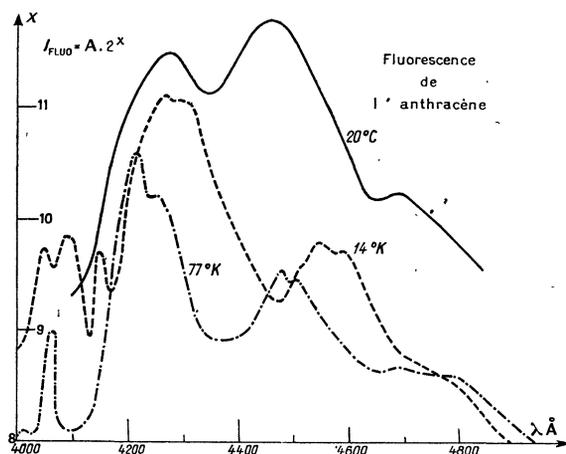


Fig. 3.

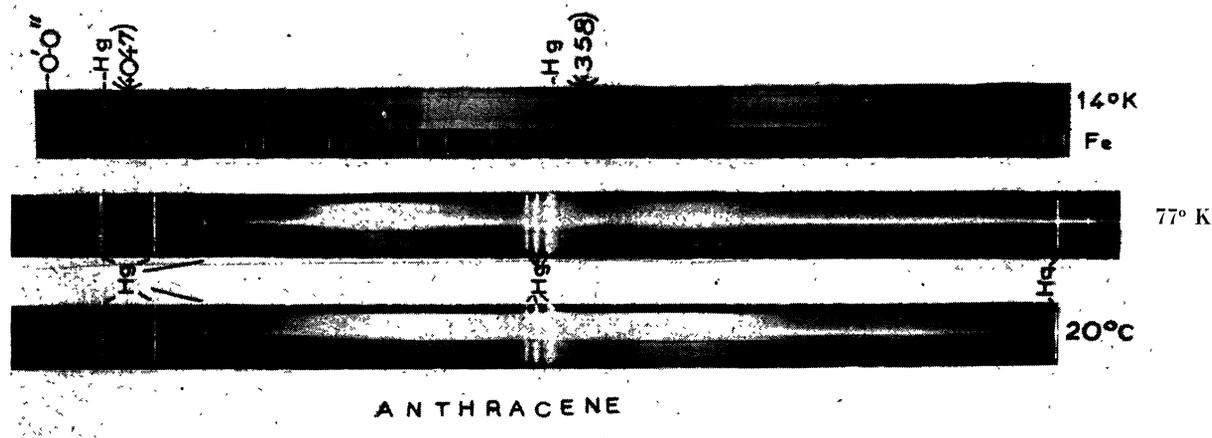


Fig. 4.

Lorsqu'on passe de 20°C à 77°K puis à 14°K, nous avons noté un effet bathochrome important. Sur la courbe de la figure 3, relative à 14°K, nous n'avons pas reproduit les nombreuses raies très rapprochées qui se superposent à des bandes larges dont il est difficile de dire si elles proviennent de la largeur des raies ou de bandes non résolues.

La figure 4 est une reproduction des spectres de fluorescence. On voit bien qu'il n'y a pas de résolution intéressante à 77°K et que l'utilisation

de l'hydrogène liquide est absolument nécessaire pour l'obtenir.

Le tableau II donne la fréquence en  $\text{cm}^{-1}$  des raies de fluorescence, leur intensité (TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; l, large), et leur attribution, lorsque nous y sommes parvenus.

Notons que la raie 0'-0'' se trouve à 24 899  $\text{cm}^{-1}$  et qu'elle diffère de 210  $\text{cm}^{-1}$  de la raie 0''-0' trouvée en absorption par Obreimov et Prikhotjko. Une différence de cet ordre a déjà été signalée par Sambursky et Wolfsohn [12] dans le cas de solutions liquides à 20°C et attribuée par ces auteurs à l'énergie d'interaction du dipôle et du champ intermoléculaire.

Tsujikawa et Kanda [13] ont étudié aussi le spectre de fluorescence de l'anthracène, mais ils n'ont pas obtenu une résolution comparable à la nôtre, peut-être parce que leur cristal n'était pas en contact direct avec l'hydrogène liquide.

Ajoutons aussi que sept raies (désignées dans le tableau II par la lettre a) et trois bandes larges d'absorption se superposent au spectre de fluorescence et que ces dernières masquent probablement quelque raies de fluorescence correspondant à des transitions 0'-1'' et 1'-1''.

La plupart des raies se déduisent de la transition 0'-0'', située à 24 899  $\text{cm}^{-1}$  en lui retranchant une fréquence ou une combinaison de deux ou trois fréquences de vibration. Il est cependant difficile

d'expliquer le début du spectre, car l'étude de Manzoni, probablement gênée par la très forte fluorescence de l'anthracène autour de la raie 4 358 Å du mercure, ne fournit pas toutes les vibrations actives en Raman (3). Il semble bien toutefois que la transition électronique est unique, comme le

(3) Il serait évidemment intéressant d'obtenir un spectre de diffusion de l'anthracène plus complet pour terminer l'attribution des raies que nous avons observées en fluorescence.

TABLEAU II.

$\nu$ .	Intensité.	$\Delta\nu$ .	Attribution.	$\nu$ .	Intensité.	$\Delta\nu$ .	Attribution.
24 899...	FF	0	Trans. électr. $\nu_0$	23 675...	m	1 224	-
24 857...	f	42	$\nu_0 - 42$	23 644...	m	1 255	-
24 782...	a	-	-	23 633...	TF	1 266	1 266
24 785...	F	114	-114	23 617...	f	1 282	-
24 720...	f	179	-	23 608...	f	1 291	-
24 712...	a	-	-	23 599...	TF	1 300	1 266 + 42
24 648...	a	-	-	23 590...	f	1 309	-
24 596...	a	-	-	23 488...	TTF	1 411	1 411
24 580...	f	319	-319	23 440...	F	1 459	1 411 + 42
24 560...	f	339	-	23 405...	F	1 494	445 + 500 + 559
24 532...	F	367	367	23 366...	m	1 533	1 410 + 114
24 526...	a	-	-	23 340...	F	1 559	1 559
24 517...	f	382	-	23 332...	f	1 567	2 × 367 + 2 × 419
24 501...	m	398	398	23 292...	F	1 607	1559 + 42
24 480...	F	419	419	23 261...	F	1 638	1 638
24 454...	m	445	445	23 226...	f	1 673	1 559 + 114
24 443...	f	456	-	23 217...	f	1 682	1 638 + 42
24 399...	FF	500	500	23 200...	f	1 699	-
24 389...	f	510	-	23 158...	f	1 741	1 638 + 114
24 356...	F	543	500 + 42	23 114...	F	1 785	1 410 + 367
24 350...	a	-	-	23 100...	f	1 799	-
24 340...	F	559	559	23 070...	m	1 829	1 411 + 419
24 293...	tf	606	-	23 000...	f	1 899	1 410 + 366 + 114
24 285...	tf	614	-	22 992...	m	1 907	1 410 + 500
24 277...	tf	622	-	22 966...	m	1 933	1 559 + 367
24 267...	tf	636	-	22 956...	f	1 943	1 410 + 500 + 42 ?
24 258...	tf	641	-	22 900...	m	1 999	1 638 + 367
24 240...	tf	659	-	22 761...	f	2 138	1 638 + 500
24 233...	tf	666	-	22 736...	TF	2 163	1 410 + 752
24 226...	tf	673	-	22 690...	m	2 209	1 410 + 752 + 42
24 218...	tf	681	-	22 675...	f	2 224	1 410 + 398 + 419
24 210...	tf	689	-	22 667...	m	2 232	1 559 + 559 + 114
24 185...	tf	714	-	22 590...	TF	2 309	1 559 + 752
24 147...	f	752	752	22 557...	F	2 342	1 559 + 419 + 367
24 116...	TF	783	367 + 419	22 524...	F	2 375	1 559 + 398 + 419
24 090...	m	809	-	22 474...	m	2 425	1 410 + 1 007
24 080...	m	819	398 + 419	22 433...	F	2 466	1 410 + 500 + 559
24 069...	f	830	367 + 419 + 42	22 383...	F	2 516	1 638 + 500 + 367
24 061...	f	838	-	22 330...	F	2 570	1 410 + 1 167
24 053...	f	846	-	22 320...	f	2 579	-
24 027...	TF	872	500 + 367	22 312...	f	2 588	-
24 016...	f	883	-	22 304...	f	2 595	-
23 990...	f	909	-	22 296...	f	2 603	-
23 973...	TF	926	500 + 419	22 288...	f	2 611	-
23 948...	m	951	500 + 445	22 224...	TF	2 675	1 410 + 1 266
23 933...	f	966	500 + 419 + 42	22 185...	F	2 714	1 410 + 1 266 + 42
23 924...	f	975	559 + 419	22 090...	TF	2 809	1 410 + 1 410
23 917...	m	982	500 + 445 + 42	22 034...	F	2 865	1 410 + 1 410 + 42
23 892...	m	1 007	1 007	22 013...	m	2 886	1 410 + 1 410 + 367
23 880...	F	1 019	-	21 943...	TF	2 956	1 410 + 1 549
23 870...	f	1 029	-	21 905...	m	2 994	-
23 857...	f	1 042	500 + 500 + 42	21 886...	F	3 013	1 410 + 1 559 + 42
23 842...	F	1 057	500 + 559	21 870...	F	3 029	1 410 + 1 638 ?
23 822...	F	1 077	319 + 752	21 816...	F	3 083	1 410 + 1 638 + 42
23 788...	TF	1 111	319 + 367 + 419	21 784...	F	3 115	1 559 + 1 559
23 732...	F	1 167	1 167	21 605...	F	3 294	1 638 + 1 638
23 692...	F	1 205	1 167 + 42	20 670...	m	4 229	1 410 + 1 410 + 1 410
23 648...	m	1 215	367 + 419 + 445				

vérifie bien la polarisation, qui est la même pour toutes les raies.

Si l'on rapporte les quelques raies d'absorption trouvées à la raie  $25\ 109\text{ cm}^{-1}$  donnée par Obreimov et Prikhotjko, on trouve les fréquences de vibration : 327, 397, 461, 513 et 759, très voisines des fréquences suivantes que nous avons trouvées en fluorescence : 319, 398, 445, 500 et 752.

Quant aux bandes d'absorption, qui sillonnent le début du spectre de fluorescence, on peut en situer les maxima vers  $24\ 580$ ,  $24\ 210$ ,  $23\ 970$  et  $23\ 800\text{ cm}^{-1}$ . Si l'on admet que la transition électronique pure  $0''-0'$  est la forte bande trouvée par les auteurs russes vers  $25\ 380\text{ cm}^{-1}$ , on trouve qu'elles correspondent aux fréquences de vibration suivantes : 800, 1160, 1400 et  $1570\text{ cm}^{-1}$ .

*c. Diphényle.* — Le spectre de fluorescence du diphényle a pu être étudié à  $2^{\circ}\text{K}$ . Les résultats que nous publions sont relatifs à cette température. Les raies sont larges et la faible dispersion du spectrographe ( $200\text{ cm}^{-1}$  environ vers  $3\ 300\text{ Å}$ ) diminue encore la précision des pointés. La figure 5 reproduit la partie de haute fréquence de ce spectre (les raies les plus intenses sont des raies du mercure). L'excitation très forte, nécessaire pour obtenir la partie H. F. du spectre, permet d'obtenir deux domaines de fluorescence. Le premier, vers les hautes fréquences, correspond à la transition  $S \rightarrow S$  (S, singulet) dont la raie  $0'-0''$  se trouve à  $32\ 480\text{ cm}^{-1}$ ; le deuxième provient probablement de la transition  $T \rightarrow S$  (T, triplet), son origine se situe à  $24\ 866\text{ cm}^{-1}$ . Malgré la faible dispersion du spec-

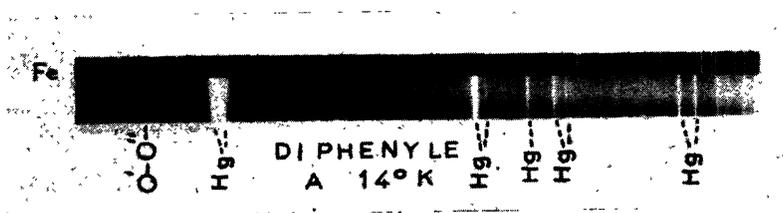


Fig. 5.

trographe Hilger moyen dans cette région, on constate que les fréquences de vibration sont assez voisines de celles trouvées par Frühling [11]. Il ne semble donc pas que ce dernier spectre soit produit par une impureté (anthracène par exemple).

TABLEAU III.

Spectres de fluorescence du diphényle à  $2^{\circ}\text{K}$ .I. SPECTRE H. F. ( $S \rightarrow S$ ).

$\nu$ .	Intensité.	$\Delta\nu$ .	Attribution.
33 340.....	f	860	-
33 200.....	f	720	-
32 900.....	f	420	-
32 770.....	f	290	-
32 610.....	f	130	-
32 480.....	f	0	Trans. électr. $\nu_0$
32 425.....	f	55	$\nu_0 - 55$
32 320.....	f	160	-161
32 160.....	m	320	324
32 110.....	f	370	324 + 55
31 745.....	f	735	730
31 710.....	f	770	778
31 680.....	f	800	731 + 55 ?
31 640.....	f	840	778 + 55
31 600.....	f	880	730 + 160
31 525.....	m	955	958
31 480.....	m	1 000	993
31 455.....	m	1 025	1 028
31 420.....	f	1 060	993 + 55
31 360.....	F	1 120	958 + 160

31 345.....	F	1 135	1 141
31 320.....	f	1 160	1 157
31 260.....	f	1 220	1 213
31 200.....	F	1 280	1 270
31 160.....	f	1 320	1 316
31 060.....	f	1 420	1 270 + 160
31 020.....	f	1 460	1 452
30 980.....	m	1 500	1 502
30 900.....	m	1 580	1 584
30 870.....	m	1 610	1 600
30 840.....	m	1 640	1 584 + 60
30 755.....	m	1 725	1 584 + 160 ?
30 710.....	f	1 770	1 600 + 160
30 700.....	f	1 780	993 + 778
30 660.....	m	1 820	1 500 + 324
30 625.....	f	1 855	-
30 540.....	f	1 940	993 + 958
30 500.....	f	1 980	2 × 993
30 460.....	f	2 020	1 028 + 993
30 435.....	f	2 045	2 × 1 028
30 410.....	m	2 070	1 028 + 993 + 55
30 350.....	f	2 130	993 + 1 140
30 330.....	m	2 150	993 + 1 157
30 300.....	f	2 180	1 157 + 1 028
30 260.....	f	2 220	993 + 1 213
30 215.....	f	2 265	993 + 1 270
30 200.....	f	2 280	2 × 1 141
30 160.....	f	2 320	2 × 1 157
30 085.....	f	2 395	1 270 + 1 140

Le spectre de fluorescence s'étend bien plus loin, mais l'enchevêtrement des raies est tel que les pointés sont illusoirs.

TABLEAU III (suite).

## II. SPECTRE B. F. (T → S).

$\nu$ .	Intensité.	$\Delta\nu$ .	Attribution.
25 254.....	l	388	-
24 866.....	lF	0	Trans. électr. $\nu_0$
24 408.....	?	438	-
24 240.....	F	626	$\nu_0 - 605$
24 147.....	F	719	- 731
24 086.....	F	780	778
24 005.....	l	861	-
23 850.....	l	1 016	1 028
23 603.....	F	1 263	1 270
23 465.....	f	1 401	605 + 778
23 360.....	l	1 506	1 502
23 200.....	lF	1 666	1 600 ?
23 215.....	f	2 651	1 600 + 1 028 ?
22 100.....	f	2 766	1 263 + 1 506
21 980.....	f	2 886	1 600 + 1 270
21 900.....	f	2 966	-
21 660.....	f	3 206	$2 \times 1 600$

Avant d'énumérer dans le tableau III les fréquences des raies de fluorescence, ajoutons que la polarisation est la même pour les deux spectres S → S et T → S; c'est celle qui correspond à des transitions  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ , parallèles à la longueur de la molécule, comme à 20° C [3].

*d. Acénaphène.* — Le cas de l'acénaphène est particulièrement intéressant et montre bien toutes les ressources de la méthode. Le cristal est orthorhombique et la maille de symétrie  $C_{2v}^2$  (*Pcm*) contient quatre molécules groupées en deux paires indépendantes. La structure a été étudiée par Kitajgorodskij [14]. Si l'on appelle M la direction parallèle à la liaison C—C commune aux deux noyaux benzéniques et L la direction qui lui est perpendiculaire dans le plan de la molécule, on trouve que  $L_I$  et  $L_{II}$  sont parallèles à l'axe cristallographique *b*, que  $M_I$  est parallèle à *a* et que  $M_{II}$  fait avec *c* un angle de 27°. Cette orientation des molécules est très favorable à une séparation de deux spectres correspondant à des vibrations respectivement parallèles à L et à M. L'étude à 20° C [4] a montré l'existence de deux transitions voisines de symétries différentes.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV, qui se divise en deux parties, comme dans le cas du diphenyle. Les trois transitions électroniques se situent respectivement aux fréquences suivantes : 30 542, 30 018 et 23 628  $\text{cm}^{-1}$  (cette dernière étant probablement une transition T → S). Ajoutons que le spectre T → S est déjà résolu à 14° K, alors qu'il faut atteindre 4° K pour résoudre les deux autres spectres.

Les fréquences Raman dont nous nous sommes servis dans la colonne réservée aux attributions

ont été prises dans l'étude de Ch. Reichei [15] et dans celle de J. P. Mathieu, M. et J. Ecollan [16].

Remarquons enfin que, même à 4° K, les raies sont larges, ce qui interdit la précision des pointés.

TABLEAU IV.

## I. SPECTRES H. F. (S → S).

*a. Transition parallèle à M.*

$\nu$ .	Intensité.	$\Delta\nu$ .	Attribution.
30 018.....	TF	0	Trans. électr. $\nu_0$
29 979.....	f	39	$\nu_0 - 43$
29 844?.....	f	174 ?	-
29 813.....	f	205	$\nu_0 - 229$
29 693.....	F	325	343 ?
29 652.....	l	366	343 + 43
29 612.....	l	406	416
20 472.....	F	546	544
29 426.....	m	592	544 + 43
29 386.....	m	632	634
29 307.....	l	711	718
29 245.....	f	773	768
29 161.....	f	857	634 + 229
29 128.....	f	890	546 + 343
29 106.....	f	912	936
29 053.....	m	965	895
29 010.....	f	1 008	985 + 43
28 973.....	f	1 045	1 051
28 901.....	TF	1 117	1 119
28 862.....	ml	1 156	1 119 + 43
28 798.....	l	1 220	1 217
28 760.....	l	1 258	1 246
28 651.....	f	1 367	1 358
28 590.....	ml	1 428	1 434
28 530.....	f	1 488	1476 ou 1434 + 43
28 477.....	f	1 541	-
28 437.....	f	1 581	1 570
28 326.....	f	1 992	1 119 + 544 ?
28 265.....	f	1 753	1 119 + 632

*b. Transition parallèle à L.*

$\nu$ .	Intensité.	$\Delta\nu$ .	Attribution.
(30 542).....	-	0	Trans. électr. $\nu_0$
29 994.....	f	548	$\nu_0 - 544$
29 172.....	f	1 370	1 358
29 108.....	F	1 434	1 434
29 067.....	f	1 475	1 476
28 947.....	f	1 595	1 599

*Remarque.* — La raie  $\nu_0 = 30 542$  n'a pu être observée sur la plaque; elle a été calculée à partir de la raie 29 108  $\text{cm}^{-1}$  que nous avons considérée comme provenant de la combinaison  $\nu_0 = 1434 \text{ cm}^{-1}$ , parce que l'on obtient de cette manière la meilleure attribution des autres raies de fluorescence.

TABLEAU IV (suite).

## II. SPECTRE B. F. (T → S).

$\nu$ .	Intensité.	$\Delta\nu$ .	Attribution.
23 628.....	F	0	Trans. électr. $\nu_0$
23 593.....	f	35	$\nu_0 - 43$
23 529.....	f	99	97
.....			
22 604.....	F	1 024	1 051
22 506.....	f	1 122	1 119
22 421.....	F	1 207	1 217
22 290.....	f	1 338	1 358
22 213.....	F	1 415	1 409
22 158.....	F	1 470	1 476
22 025.....	F	1 603	1 599
21 982.....	F	1 646	1 599 + 43
21 890.....	F	1 738	1 051 + 668
21 787.....	m	1 841	1 207 + 634
21 716.....	f	1 912	1 409 + 500
21 670.....	f	1 958	1 409 + 548
21 592.....	f	2 036	1 051 + 985
21 545.....	f	2 083	$2 \times 1 051$
21 420.....	f	2 208	1 117 + 1 083
21 364.....	f	2 264	1 083 + 1 182
21 337.....	f	2 291	1 182 + 1 119
21 284.....	f	2 344	$2 \times 1 182$
21 159.....	f	2 469	$2 \times 1 246?$

*Remarque.* — La lacune qui existe entre 23 529 et 22 604  $\text{cm}^{-1}$  provient du fait qu'un groupe de raies du mercure, très intense dans cette région, masque complètement les raies de fluorescence de l'acénaphthène. Enfin, le spectre dont l'origine se situe à 23 628  $\text{cm}^{-1}$  et qui correspond à la transition T → S du tableau IV ne semble pas polarisé.

Les deux transitions H. F. dont les origines sont situées à 30 018 et 30 542  $\text{cm}^{-1}$  se déduisent probablement des deux transitions  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  et  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  dont parle Platt dans son Mémoire de 1949 [17]. On les retrouve aussi dans le spectre de fluorescence du naphthalène à 20° C. Nous n'avons pas entrepris l'étude du naphthalène à 20° K, car nous savons

qu'elle a été faite par Mac Clure et Schnepf qui doivent en publier les résultats incessamment.

4. **Conclusion.** — Nous avons discuté nos résultats au fur et à mesure de leur exposé; pour conclure, nous nous contenterons de les rassembler succinctement :

1° Le spectre de fluorescence du TPB ne se résoud pas en raies à 14° K.

2° Le spectre de fluorescence de l'anthracène semble provenir d'une seule transition électronique, parallèle à la largeur de la molécule, dont l'origine se situe à 24 899  $\text{cm}^{-1}$ . On observe une différence de 210  $\text{cm}^{-1}$  entre les transitions 0"-0' et 0'-0".

3° Nous avons trouvé deux spectres de fluorescence du diphényle; leurs origines se situent respectivement à 32 480 et 24 866  $\text{cm}^{-1}$ . La partie B. F. semble être une transition T → S.

4° Nous avons trouvé trois spectres de fluorescence de l'acénaphthène. Les deux premiers, dont les origines se trouvent à 30 018 et 30 542  $\text{cm}^{-1}$  sont des transitions respectivement parallèles à la largeur et à la longueur de la molécule; ils sont très polarisés. Le troisième est une transition T → S dont l'origine est à 23 628  $\text{cm}^{-1}$ .

Il est malheureusement difficile pour le moment de tirer un meilleur parti de ces résultats, car la classe de symétrie des vibrations des molécules étudiées n'est pas aussi bien connue que pour le cas du benzène [18]. Il est donc impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, de faire, pour ces substances, une analyse analogue à celle faite par H. Spöner sur le benzène et ses dérivés de substitution [19], [20].

Nous remercions MM. les Professeurs P. Jacquinet, J. P. Mathieu et C. F. Squire pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos recherches effectuées au Laboratoire Aimé Cotton de Bellevue, ainsi que M. Spöndlin grâce à qui ces travaux ont pu être réalisés.

Manuscrit reçu le 12 octobre 1953.

## BIBLIOGRAPHIE.

- [1] PULLMAN B. et PULLMAN A. — Les théories électroniques de la Chimie organique, Masson, 1952.
- [2] PERRIN F. — *Thèse*, Paris, 1929.  
Mlle LAFFITTE. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 148.
- [3] KRISHNAN et SESHAN. — *Acta Phys. Pol.*, 1936, 289.  
BENEL. — *Thèse*, Bordeaux, 1940.  
PESTEIL P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **234**, 2532; 1952, **235**, 150 et 1384.
- [4] PESTEIL P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 235.
- [5] SINSHEIMER, SCOTT et LOOFBOUROW. — *J. Biol. Chem. U.S.A.*, 1950, **187**, 299.
- [6] BARBARON M. — *Ann. Physique*, 1951, **6**, 899.
- [7] OBREIMOV et PRIKHOTJKO. — *Sov. Phys.*, 1936, **9**, 34.
- [8] OBREIMOV et PRIKHOTJKO. — *J. Exper. Theor. Phys.*, 1936, **6**, 1062.
- [9] OBREIMOV et SHABALDAS. — *J. Phys. S.S.S.R.*, 1943, **7**, 168.
- [10] MANZONI. — *La ricerca Scientifica*, ser. II, 1936, **1**, 718.
- [11] FRUHLING. — *Ann. Physique*, **6**, 401-480.
- [12] SAMBURSKY et WOLFSOHN. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 426.
- [13] TSUJIKAWA et KANDA. — *Sc. Rep. R.I.T.U.*, 1952, **4**, 471.
- [14] KITAJGORODSKIJ. — *Zur. Fiz. Khim.*, 1949, **23**, 1036.
- [15] LUTHER HORST et REICHEI Christa. — *Z. Phys. Chem.*, 1950, **195**, 103.
- [16] ECOLLAN J. — *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1953, n° 1422.
- [17] PLATT et KLEVENS. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 471.
- [18] INGOLD. — *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 222; 1948, 406.
- [19] SPONER H. et TELLER E. — *Rev. Mod. Phys.*, 1941, **13**, 75.
- [20] SYDNEY-LEACH. — *Thèse*, Paris, 1953.