

N° d'ordre :

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Adnan ZMERLI

1ère THESE : Etude des spectres d'absorption et de luminescence (S - S et T - S)
des cristaux aromatiques à 20°K : Benzène, Hexadeutérobenzène,
Naphthalène et Octodeutéronaphtalène.

2ème THESE : Propositions données par la Faculté.

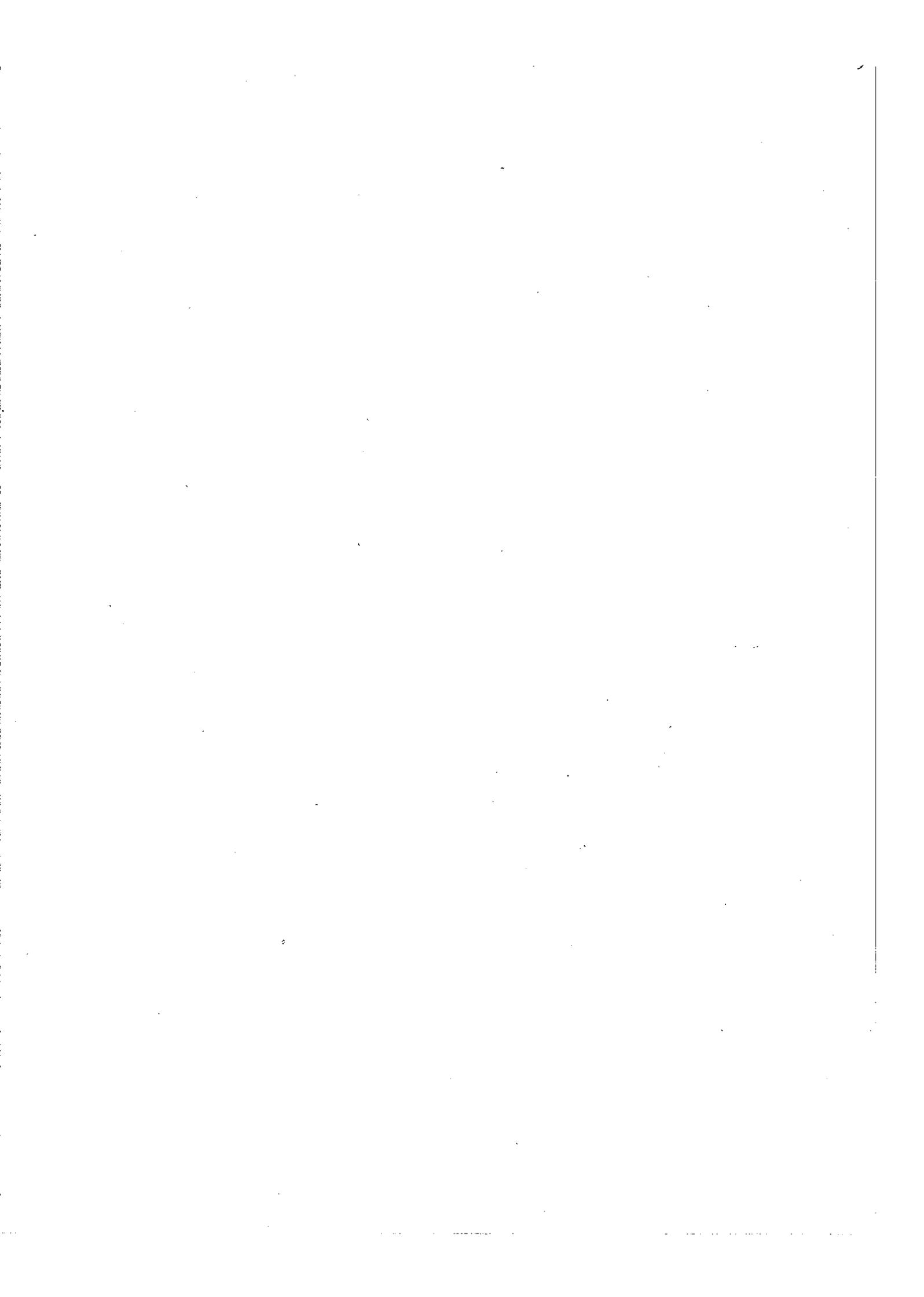
Soutenues le

devant la Commission d'Examen

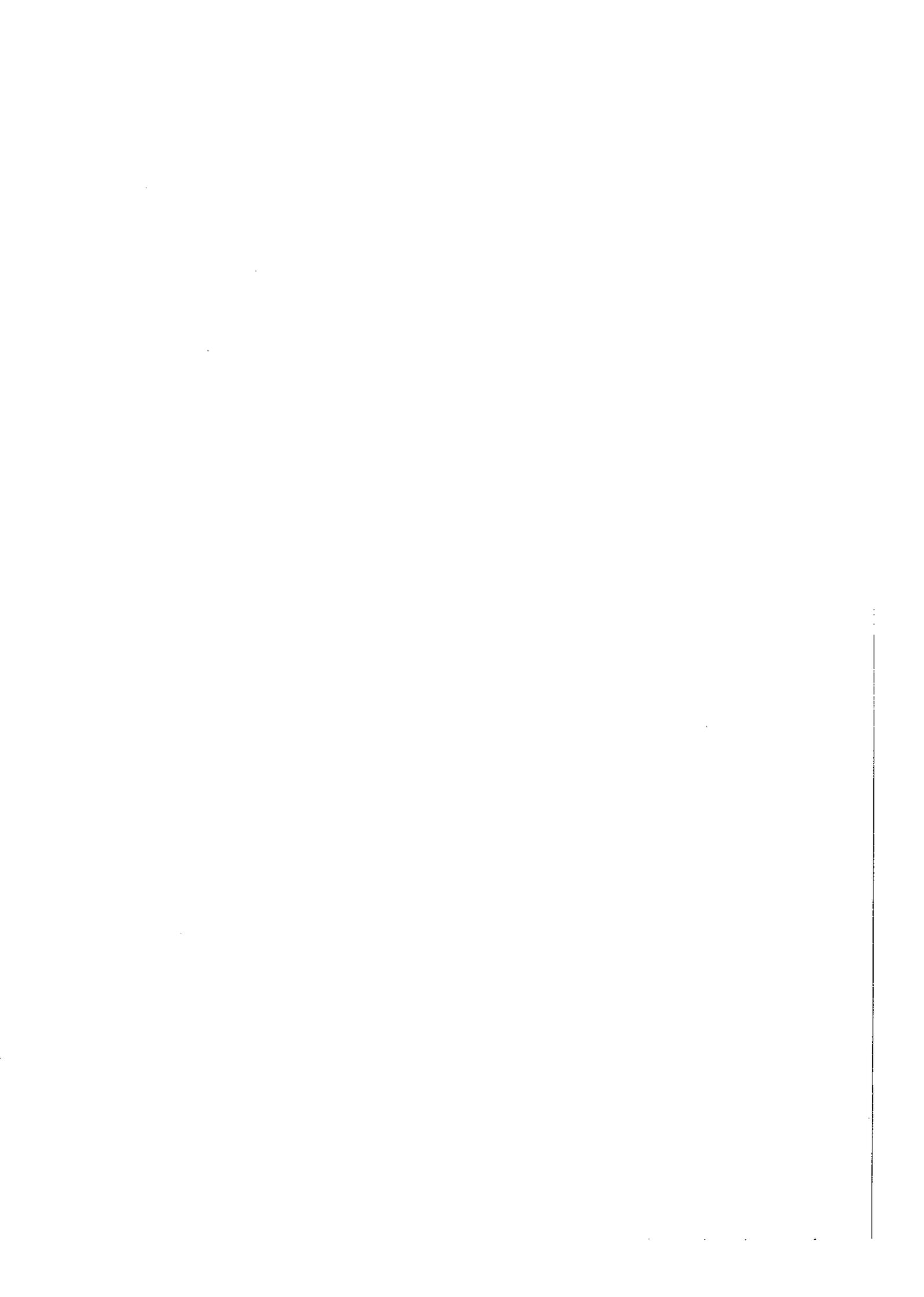
Président

} Examineurs

PARIS 1958



A mes parents



A Monsieur J.P. MATHIEU, Professeur à la Sorbonne,
hommages respectueux et reconnaissants.



S O M M A I R E

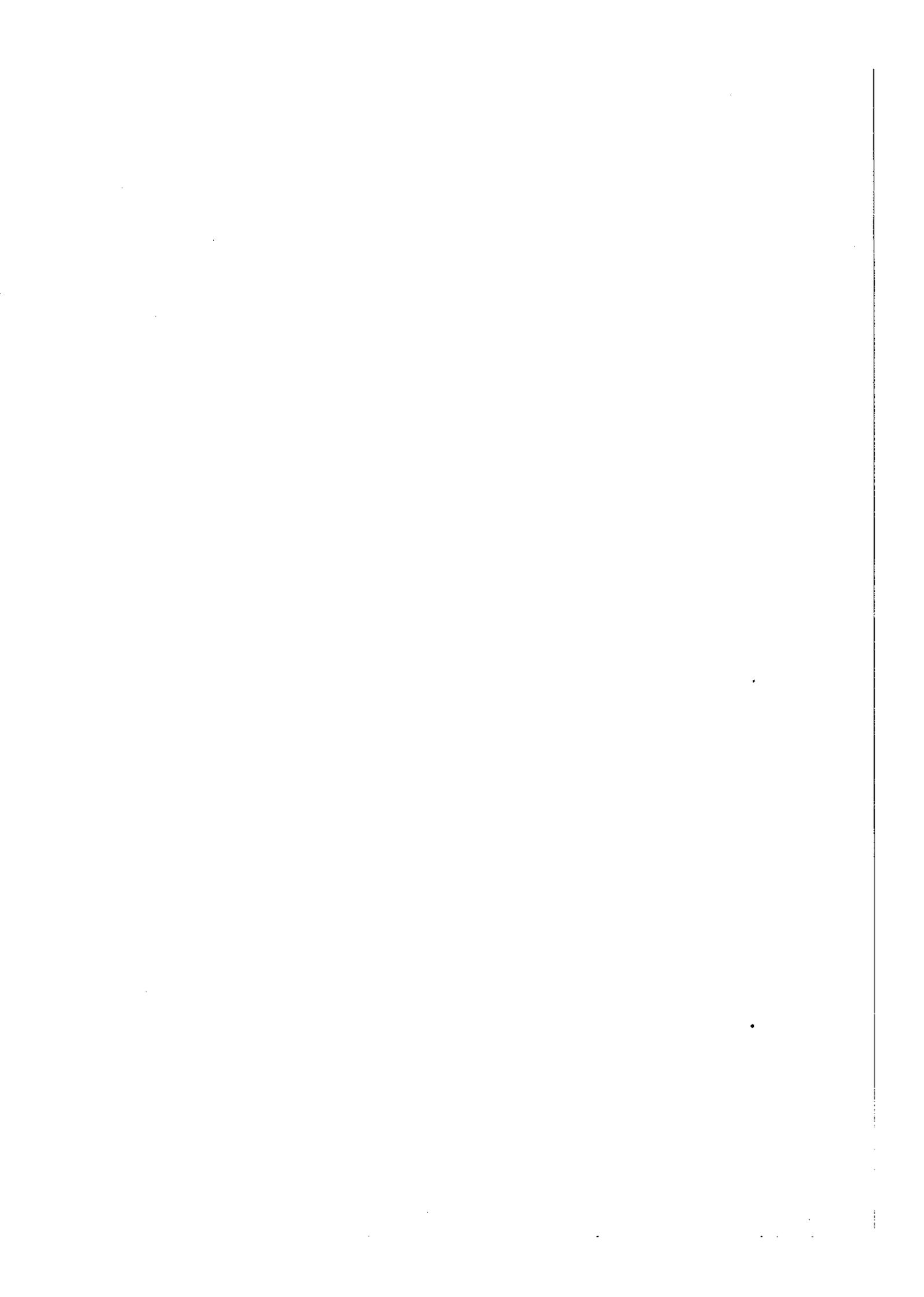
lère Partie : Etude des spectres d'absorption et de fluorescence des cristaux de benzène et de naphthalène et de leurs homologues hexa- et octo- deutérés à 20° K.

1) Benzène et hexadeutérobenzène : Dans les conditions d'observation (faisceau incident perpendiculaire au plan (a c)) les spectres d'absorption révèlent, dans les cristaux de symétrie V_h^{15} (Z=4), deux composantes polarisées des niveaux de l'exciton liés à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$ de la molécule libre de symétrie D_{6h} , sur quatre prévues par la théorie. Les transitions liées aux niveaux de l'exciton de symétrie B_{1u} (groupe V_h) sont situées à 37.798 cm^{-1} (C_6H_6) et 38.000 cm^{-1} (C_6D_6), et à ceux de symétrie B_{3u} à 37.842 cm^{-1} (C_6H_6) et 38.040 cm^{-1} (C_6D_6). Interprétation de la structure vibrationnelle : observation des bandes dues aux librations des molécules dans l'état excité, interactions vibro-électroniques moléculaires sur les progressions. L'interprétation des spectres permet de situer à 37.856 cm^{-1} (C_6H_6) et 38.056 cm^{-1} (C_6D_6) la transition liée au centre de gravité des quatre niveaux de l'exciton.

En luminescence, les spectres obtenus dépendent des conditions expérimentales :

a) avec des monocristaux et des polycristaux sous vide primaire, on observe des séries de doublets qui se rattachent aux transitions liées aux composantes a et c de l'exciton en leur retranchant les fréquences en cm^{-1} des vibrations de l'état fondamental : 608 (ϵ_{2g}) et 992 (α_{1g}) pour C_6H_6 , et 577 (ϵ_{2g}) et 943 (α_{1g}) pour C_6D_6 . On note cependant un écartement de 30 cm^{-1} entre les composantes de ces doublets pour C_6H_6 .

b) avec les polycristaux, on observe un spectre très complexe débutant à 37.112 cm^{-1} pour C_6H_6 et 37.304 cm^{-1} pour



Sommaire 2

C_6D_6 qui sera discuté dans la deuxième partie.

Le spectre de fluorescence de C_6H_6 en impureté dans C_6D_6 cristallisé permet d'évaluer à 37.852 cm^{-1} l'énergie de la transition $0' - 0''$, en accord avec la valeur déduite du spectre d'absorption.

2) Naphtalène et Octodeutéronaphtalène : Dans ces cristaux de symétrie C_{2h} ($Z=2$), j'ai observé en absorption deux composantes de l'exciton liées à la première transition $A_{1g} - B_{iu}$ ($i = 2$ ou 3) de la molécule libre de symétrie D_{2h} . Les transitions électroniques liées aux niveaux de symétrie B_{u} (groupe C_{2h}) sont situées à 31.476 cm^{-1} ($C_{10}H_8$) et 31.582 cm^{-1} ($C_{10}D_8$), à ceux de symétrie A_u à 31.642 cm^{-1} et 31.748 cm^{-1} ($C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ respectivement).

En luminescence, la structure vibrationnelle des spectres est constituée de trois séries a, a' et b' ayant pour transitions électroniques pures respectives :

pour $C_{10}H_8$	31.476 (a)	31.562 (a')	31.574 (b') cm^{-1}
pour $C_{10}D_8$	31.582 (a)	31.660 (a')	31.674 (b') cm^{-1}

L'écartement des composantes excitoniques se trouve donc réduit de 166 cm^{-1} à 14 cm^{-1} ($C_{10}D_8$) et 12 cm^{-1} ($C_{10}H_8$) quand on passe de l'absorption ($\nu_b - \nu_a$) à la fluorescence ($\nu_{b'} - \nu_{a'}$). Cet effet est plus important que dans le cas du benzène.
Essai d'interprétation de ce phénomène.

Deuxième partie : Etude des spectres de luminescence T — S de C_6H_6 et $C_{10}H_8$ et leurs homologues deutérés à 20° K .

L'aspect de ces spectres dépend énormément des conditions expérimentales : monocristaux, polycristaux, échantillon sous vide primaire, échantillon sous vide secondaire, solution, sensibilisation, etc...

L'interprétation complète de la structure vibrationnelle



Sommaire 3

de ces spectres s'est révélée impossible à partir du niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité. Par contre, en admettant que l'électron peut partir de plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet et que les fréquences vibrationnelles de la molécule dans ces états triplets ne sont pas sensiblement modifiées par rapport à celles du premier état singulet excité, on obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux. Discussion de cette anomalie.

--:--:--:--:--



TABLE DES MATIERES

oooooooooooooooooooo

Chapitre 1

Transitions électroniques

- I - Résonances optiques
- II - Loi de Stokes et principe de Franck-Condon
- III - Probabilités de transition : moment de transition
- IV - Règles de sélection et symétrie de la molécule
- V - Etudes théoriques des spectres électroniques

Chapitre 2

Fluorescence et Phosphorescence

- I - Introduction : Définition des états singulets et triplets
- II - Influence de la température :
 - 1) Schéma énergétique de J.Perrin
 - 2) Schéma énergétique de Jablonski
- III - Schéma de Lewis :
 - 1) Validité du schéma de Lewis
 - 2) Transition sans radiation entre états électroniques de même multiplicité
 - 3) Transition sans radiation entre les états S et T

Chapitre 3

Luminescence des solutions

- I - Collisions du second ordre
- II - Différents processus auxquels peut participer une molécule excitée A*
- III - Etudes quantiques :
 - 1) Travaux de Perrin
 - 2) Travaux de Forster

Chapitre 4

Luminescence des cristaux aromatiques

- I - L'exciton : modèle de Frenkel
- II - Comparaison des spectres d'absorption et de luminescence des molécules libres et des cristaux aromatiques
 - 1) La bande exciton
 - 2) Décomposition de Davydov
 - 3) Polarisation
- III - Exciton et état triplet.



Chapitre 5

Montage expérimental

Chapitre 6

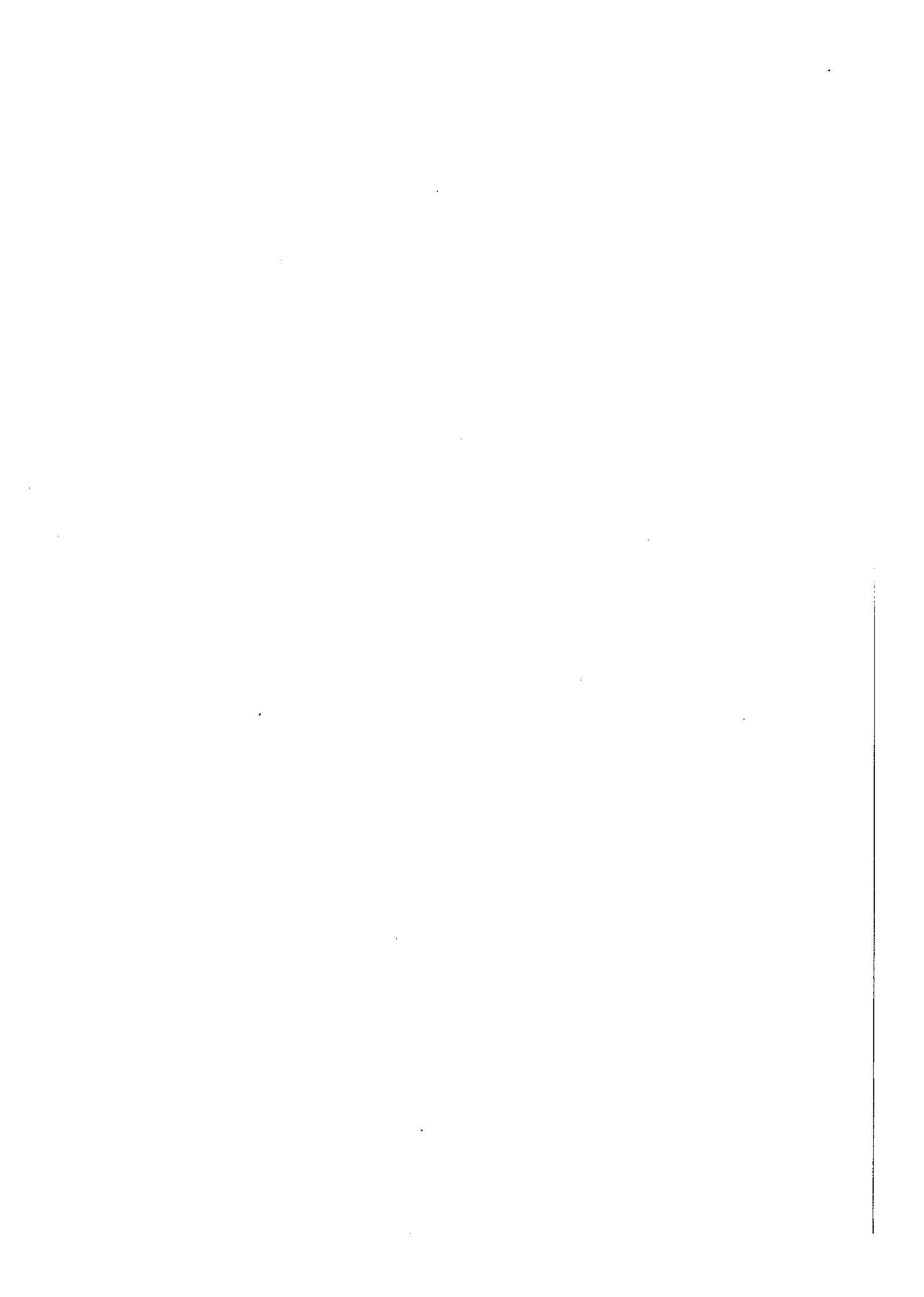
Transitions S-S de C_6H_6 et de C_6D_6

- I - Introduction
- II - Considérations générales sur les spectres d'absorption et de fluorescence du benzène gazeux
- III - Etude des spectres d'absorption à 20° K en lumière polarisée:
 - 1) Structure cristalline
 - 2) Travaux antérieurs
 - 3) Orientation des échantillons
 - 4) Aspect des spectres d'absorption de C_6H_6 et C_6D_6 à 20° K en lumière polarisée
 - 5) Structure de la première bande d'absorption
 - 6) Structure de la seconde bande d'absorption
- IV - Etude des spectres de luminescence à 20° K :
 - 1) Remarques générales
 - 2) Spectres de l'exciton de C_6H_6 et de C_6D_6
 - 3) Spectres du benzène en solution dans l'hexane
 - 4) Spectre du benzène en solution étendue dans C_6D_6
 - 5) Origine des spectres des polycristaux de benzène et d'hexadeutérobenzène dans l'U-V.

Chapitre 7

Transitions S-S de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$

- I - Introduction
- II - Naphtalène gazeux
- III - Naphtalène en solution :
 - 1) $C_{10}H_8$ en solution solide dans le Durène
 - 2) $C_{10}H_8$ et dérivés en solution vitreuse
- IV - Naphtalène cristallisé :
 - 1) Structure cristalline
 - 2) Description des spectres d'absorption de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$ à 20° K
 - 3) Description des spectres de fluorescence de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$ à 20° K.



V - Discussion des résultats obtenus :

- 1) Ondes excitoniques
- 2) Interprétation des spectres d'absorption à 20° K
- 3) Interprétation du spectre de fluorescence de $C_{10}D_8$
- 4) Interprétation du spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$
- 5) Etude critique des interprétations proposées antérieurement pour le spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$ à 20° K;
- 6) Variation de l'écartement D_2 des composantes de l'exciton quand on passe de l'absorption à la fluorescence.

Chapitre 8

Transitions T-S de C_6H_6 et de C_6D_6

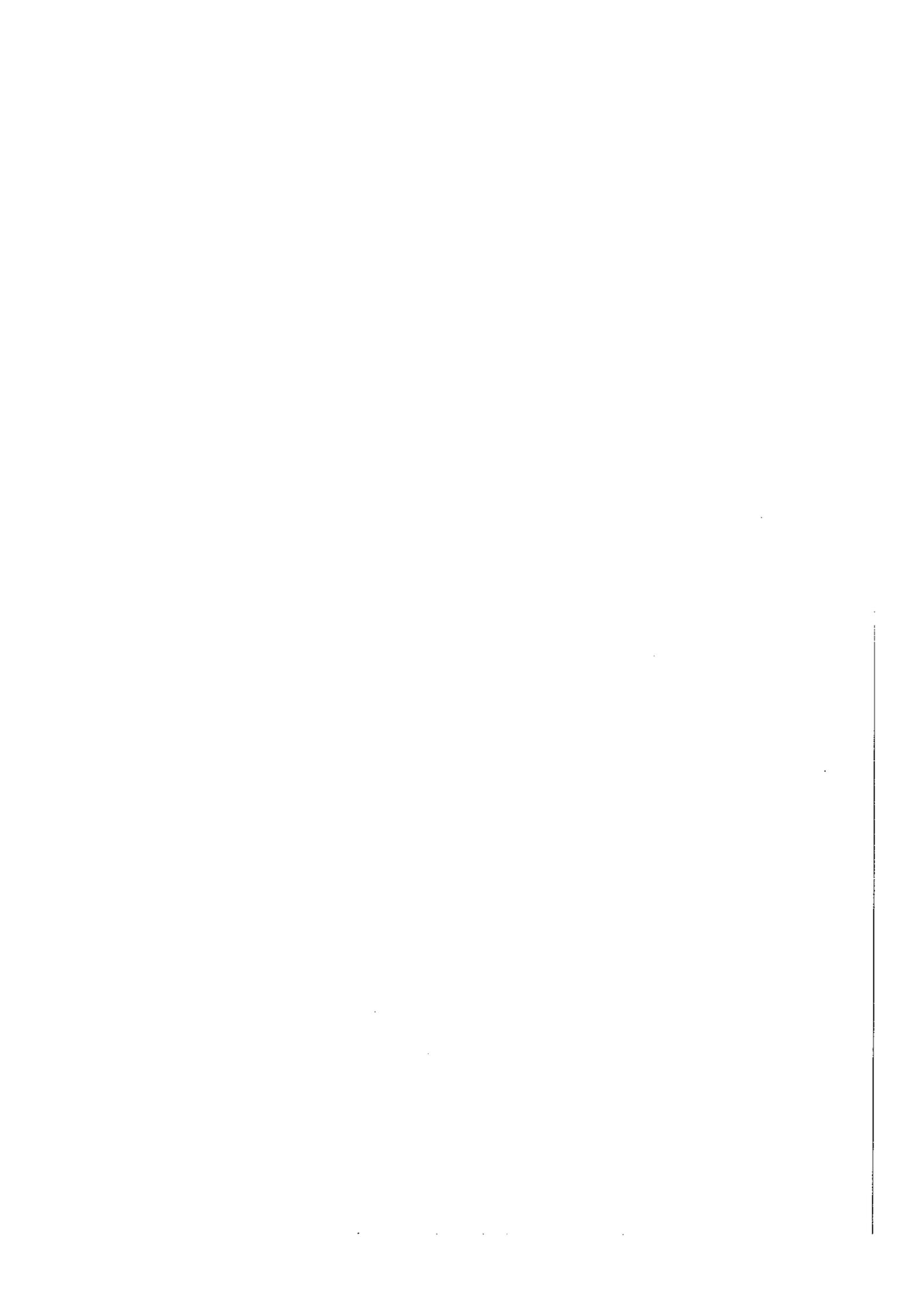
- I - Travaux expérimentaux antérieurs
- II - Description des spectres de phosphorescence du benzène polycristallin à 20° K
- III - Interprétation de la structure vibrationnelle des spectres T-S de C_6H_6 et de C_6D_6
- IV - Symétrie des états triplets T_1 et T_2

Chapitre 9

Transitions T-S de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$

- I - Travaux expérimentaux antérieurs
- II - Spectres T_1 -S sensibilisés par la benzophénone à 20° K
- III - Polarisation du spectre T_1 -S du monocristal de $C_{10}H_8$ à 20° K
- IV - Variation des spectres T_1 -S de $C_{10}H_8$ avec l'état de surface de l'échantillon étudié.
- V - Spectre T_1 -S des polycristaux de $C_{10}H_8$ sous vide secondaire (20°K)
- VI - Etude du spectre T_1 -S de la poudre de $C_{10}D_8$ à 20° K
- VII - Discussion des anomalies observées avec les états triplets

Conclusion



CHAPITRE 1

TRANSITIONS ELECTRONIQUES

Nous savons, depuis les travaux de Bohr, que l'absorption de la lumière consiste dans le passage d'un atome, ou d'une molécule, d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie plus élevée sous l'influence du champ électrique de l'onde lumineuse.

De plus, en ce qui concerne l'absorption dans le visible et l'ultra-violet, il est établi que l'absorption d'un photon résulte d'une transition électronique.

Chaque atome et chaque molécule possède un certain nombre de niveaux d'énergie électronique qui sont des états stationnaires quantifiés. La formule de Bohr établit un rapport entre l'énergie de l'état final E_f et de l'état initial E_i , et la fréquence de la lumière émise ou absorbée :

$$E_f - E_i = h n \quad (1,1)$$

où h est la constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-27}$ erg/sec, et où n est la fréquence lumineuse.

On peut caractériser une vibration lumineuse soit par sa fréquence n en sec^{-1} , soit par son nombre d'onde ν en cm^{-1} , soit par sa longueur d'onde λ en cm.- On a les relations :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{n}{c} \quad (1,2)$$

c représentant la vitesse de la lumière dans le vide :
 $c = 2,9977 \cdot 10^{10}$ cm/sec.

Si E_f est supérieur à E_i , il y a absorption ; il y a émission lumineuse, ou photoluminescence, dans le cas contraire.

I - Résonances optiques -

Quand la fréquence de la lumière émise est égale à la fréquence de la lumière absorbée, on dit qu'il y a "résonance optique".

Ce phénomène ne s'observe qu'avec les gaz monoatomiques (vapeurs métalliques). L'ensemble des caractères observés dans ces phénomènes impose l'idée d'une absorption véritable de lumière,



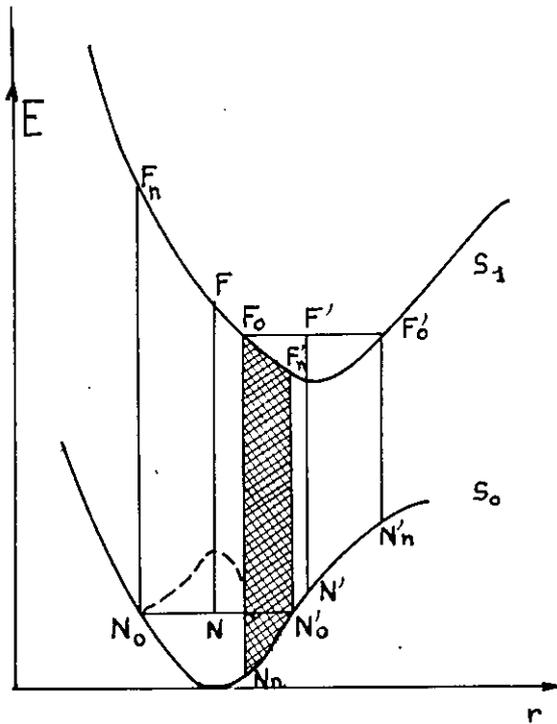


Figure 1 : Loi de Stokes

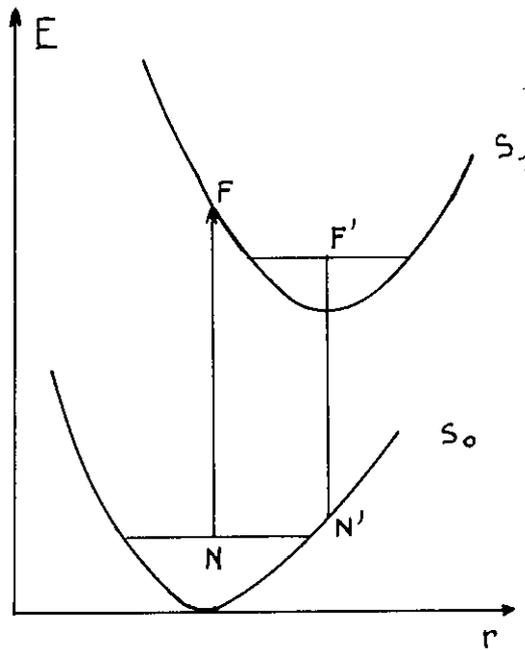


Figure 2 : Maxima d'absorption et de luminescence

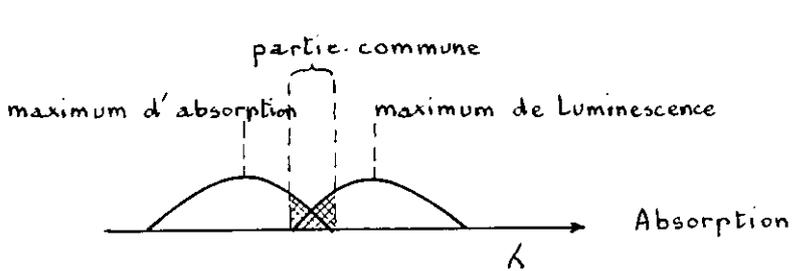


Figure 3 : Recouvrement des spectres d'absorption et de luminescence

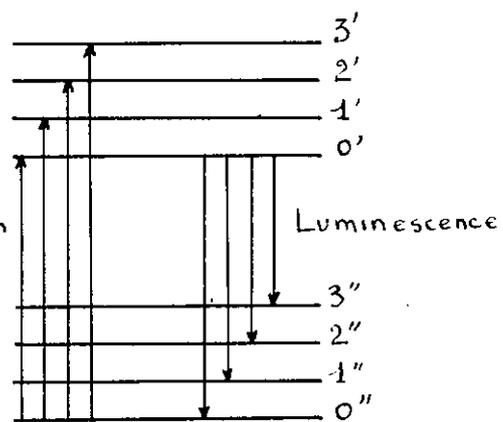


Figure 4 : Structure vibrationnelle

suivie d'une re-émission indépendante.

II - Loi de Stokes et principe de Franck-Condon -

Les spectres de photoluminescence des molécules ont toujours un domaine spectral déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui du spectre d'absorption. Ce fait expérimental a été découvert par Stokes en 1855 (1), et porte le nom de loi de Stokes.

En réalité, les spectres de luminescence et d'absorption peuvent empiéter l'un sur l'autre ; cependant, les maxima d'intensité des deux spectres sont toujours séparés, et l'absorption met toujours en jeu une plus grande énergie.

On comprend aisément la loi de Stokes, si l'on tient compte du principe de Franck-Condon qui admet que la position et la quantité de mouvement des noyaux ne varient pas pendant la transition électronique (2)(3).

Prenons l'exemple d'une molécule diatomique. Considérons les courbes d'énergie potentielle de cette molécule à son état fondamental (courbe S_0), et à son premier état excité (courbe S_1)-(figure 1).- Les deux courbes S_0 et S_1 ont généralement leurs minima à des valeurs différentes de r , distance internucléaire; en effet, toute modification de l'état électronique doit influencer sur les forces de liaison, et, par là, doit modifier les positions d'équilibre des atomes dans la molécule.

Avant l'excitation, l'état de la molécule se trouve en N , au milieu de N_0 N'_0 - niveau vibrationnel zéro de son niveau électronique fondamental. L'absorption d'un photon la fait passer sur la courbe S_1 en F . En vertu du principe de Franck-Condon, N et F seront sur la même parallèle à l'axe des ordonnées représentant les énergies ($r_N = r_F$).

La rapidité de la transition électronique ne permet pas un réarrangement à l'intérieur de la molécule, pendant la transition (Principe de Franck-Condon).

Mais une fois la transition effectuée, les noyaux, restés figés dans leur position initiale d'équilibre pendant la transition, prendront leur nouvelle position d'équilibre et une vibration prendra naissance. On conçoit, ainsi, que le maximum du coefficient d'absorption corresponde à une fréquence supérieure à la fréquence associée à la seule énergie d'excitation électronique.- Cependant, la molécule dans cet état vibrationnel ne sera pas en équilibre avec le milieu environnant (solvant, cristal, etc...), elle ne subsistera pas dans l'état F . Sa vibration sera instantanément amortie en se communiquant aux molécules voisines, et produira un léger échauffement local.

Ce processus se traduit sur la courbe S_1 par le passage de l'état F à l'état vibrationnel zéro F_0 F'_0 de l'état excité.



Ce qui vient d'être dit pour l'absorption est vrai pour la photoluminescence : $F' \text{ --- } N' \text{ --- } N_0 N'_0$.

On voit que le maximum d'émission ($F'N'$) se produit pour une fréquence inférieure à la fréquence associée à la seule énergie d'excitation électronique. - Les figures 2 et 3 aideront à mieux comprendre cette remarque.

D'autre part, les spectres d'absorption et de photoluminescence ont pour limites respectives $N_0 F_n$ et $N'_0 F'_n$ et $F_0 N_n$ et $F'_0 N'_n$. Les parties hachurées des figures 1 et 3 représentent la région commune de ces spectres.

L'absorption lumineuse excitera toutes les vibrations de la molécule excitée comprises entre F'_n et F_n et, inversement, la photoluminescence excitera toutes les vibrations de l'état fondamental comprises entre N_n et N'_n , (figure 4).

Dans ce qui suit, les signes " distinguent les niveaux vibrationnels de l'état fondamental de ceux de l'état excité affectés du signe ' :

III - Probabilité de transition : moment de transition -

Considérons une molécule, soumise dans son état fondamental S_0 à un rayonnement de densité $\rho(n_{01})$, n_{01} étant la fréquence lumineuse qui provoque son passage de l'état fondamental S_0 à son premier état excité S_1 . La probabilité pour que la molécule absorbe un photon de fréquence n_{01} et passe à son premier état excité sera égale, pendant l'unité de temps, à $B_{0-1}(n_{01})$.

B_{0-1} est le coefficient d'absorption d'Einstein.

Un calcul, utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps (4), donne l'expression de la probabilité de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité. Cette probabilité est proportionnelle au temps, et au carré du champ électrique de l'onde lumineuse. Le coefficient de proportionnalité, ou coefficient d'absorption d'Einstein, est déterminé par le moment de transition M :

$$B_{0-1} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left\{ (M_{x_{0-1}})^2 + (M_{y_{0-1}})^2 + (M_{z_{0-1}})^2 \right\} \quad (1,3)$$

Dans ce qui suit, on se bornera aux transitions dipolaires. M est alors un vecteur dont les composantes sont définies par :

$$M_{x_{0-1}} = \int \varphi_1^* \sum e_j x_j \varphi_0 \, d\tau \quad (1,4)$$

La sommation s'étend à toutes les particules chargées du système ; les x_j sont les coordonnées d'espace de ces particules, φ_1 et φ_0 les fonctions d'onde des états S_1 et S_0 du système.

Si les trois composantes M_x , M_y et M_z sont nulles, la transition n'aura pas lieu. Si l'une d'elles est, seule, différente de zéro, la transition sera polarisée dans cette direction. Si deux, seulement, sont différentes de zéro, la transition sera polarisée dans le plan correspondant.

Il n'est pas toujours facile d'évaluer les intégrales qui donnent les valeurs des composantes des moments de transition. Il est donc utile de disposer de règles générales qui permettent de voir, sans calcul, les cas particuliers où de telles intégrales doivent être nulles.

Ces règles générales sont les Règles de sélection.

IV - Règles de sélection et symétrie de la molécule -

L'ensemble des opérations de symétrie que l'on peut effectuer sur une figure géométrique constitue un groupe, (5).

Dans le cas des molécules, cette figure géométrique est déterminée par le squelette des noyaux atomiques.

Dans la théorie des spectres, chaque état stationnaire d'une molécule doit avoir une symétrie correspondant à une représentation irréductible du groupe auquel elle appartient.

Pour le cas qui nous intéresse, (molécules aromatiques, avec un nombre pair d'électrons π), l'état électronique fondamental, état stationnaire, de plus basse énergie, appartient à la représentation irréductible totalement symétrique A_{1g} .

Revenons au moment de transition dipolaire M :

$$M_{0-1} = \int \varphi_1^* M \varphi_0 d\tau \quad (1,5)$$

Comme φ_0 appartient à une représentation totalement symétrique (état fondamental), et que $\vec{M} = \sum e_j \times \vec{r}_j$ a les propriétés d'un vecteur, la condition nécessaire pour que l'intégrale ne s'annule pas est que φ_1 possède les propriétés de symétrie d'une translation, la quantité sous le signe \int devant être totalement symétrique.

Si la transition s'effectue entre des niveaux vibrationnels, l'intégrale devient :

$$\int \varphi_1^* e_l \times \sigma_l^* \text{ vib} \times M \times \varphi_0 e_l \times \sigma_0 \text{ vib} \times d\tau e_l \times d\tau \text{ vib} \quad (1,6)$$

Et la transition est permise si l'expression sous le signe \int appartient à la représentation totalement symétrique.







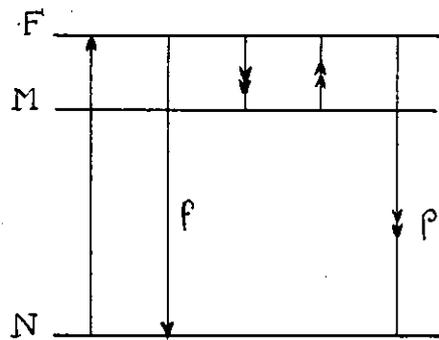


Figure 5 : Schéma de Perrin. - (N : état fondamental ;
F : état excité ; M : état métastable)

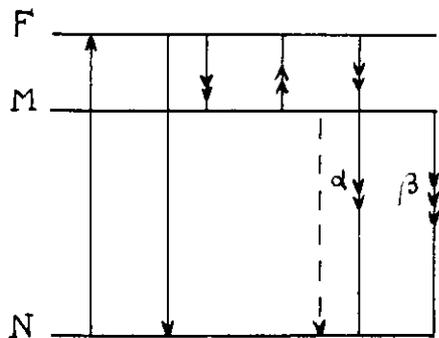


Figure 6 : Schéma de Jablonski. - (α : phosphorescence α ;
 β : phosphorescence β)

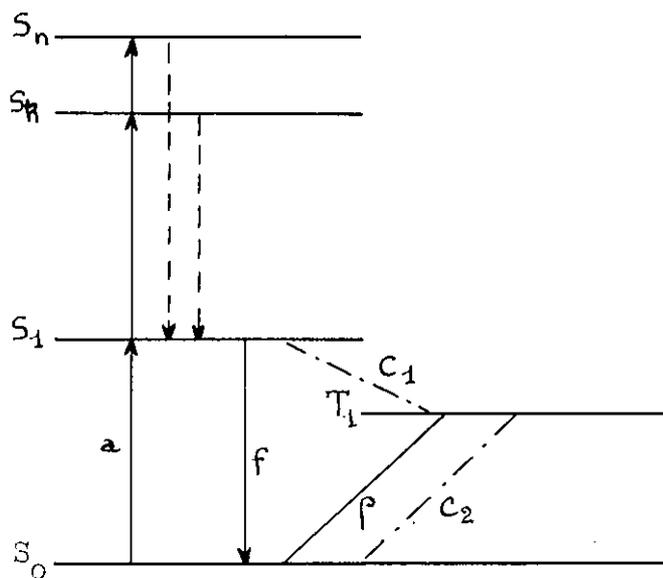


Figure 7 : Schéma de Lewis (S : état singulet ;
T : état triplet)

l'autre par leur domaine spectral.

La luminescence de haute fréquence a, en général, une courte durée de vie (de l'ordre de 10^{-8} sec).

On sait, depuis les travaux de G.N.Lewis et son école (6) qu'elle est liée au passage de la molécule de son niveau singulet excité le plus bas à son état fondamental.

La luminescence de plus faible fréquence possède une durée de vie beaucoup plus grande, allant de 10^{-4} à plusieurs secondes suivant les cas. G.N.Lewis l'associe au passage de la molécule de son état triplet de plus basse énergie à son état fondamental.

Il était d'usage d'appeler fluorescence les luminescences de courte durée de vie, et phosphorescence celles de longues durée de vie. Cependant, une telle définition manquait de précision ; elle ne permettait pas de classer sans ambiguïté les luminescences de durée de vie intermédiaire. Fallait-il les considérer comme des fluorescences longues ou des phosphorescences courtes ?

II - Influence de la température -

1°) Schéma énergétique de J.Perrin

J. et F.Perrin (7) ont montré que la distinction entre fluorescence et phosphorescence devait être basée non plus sur la durée de vie, mais sur le comportement du phénomène aux très basses températures.

Dans le cas de la fluorescence, la durée de vie n'est pas affectée par une diminution de la température. Dans le cas de la phosphorescence, la durée de vie augmente lorsque la température diminue.

Pour interpréter ces résultats, Jean Perrin(8) a introduit la notion de l'état métastable.

Le retour de la molécule, de l'état excité F à l'état normal, se fait par deux mécanismes, (figure 5).

Dans le premier cas, le passage est direct. C'est la fluorescence.

Dans le second cas, les molécules passent par un état intermédiaire M, d'énergie moindre, dans lequel elles restent jusqu'à ce qu'une cause externe (agitation thermique, par exemple) leur fournisse une énergie suffisante pour remonter à l'état excité F ; de là elles retombent, spontanément, à l'état normal N. C'est la phosphorescence.

A mesure que l'on abaisse la température, les molécules se trouvant au niveau M recevront, de plus en plus difficilement, du milieu l'énergie nécessaire pour remonter au niveau F ;

leur durée de vie sur le niveau M augmentera.

On voit facilement que la durée de vie des molécules sur le niveau F, à partir duquel l'émission se fait spontanément, n'a aucune raison de varier.

2°) Schéma énergétique de Jablonski (Figure 6) -

Ultérieurement, Jablonski (9) a perfectionné le schéma de J.Perrin.

Il admet que les molécules, une fois dans l'état métastable M, peuvent soit remonter, par excitation thermique, jusqu'au niveau F pour retomber ensuite à l'état normal N - en émettant une bande identique à celle de la fluorescence -, soit retomber directement du niveau M sur le niveau N, en émettant une radiation de longueur d'onde plus grande que la précédente;.

Enfin il y a possibilité pour les molécules, dans l'état M, de retomber à l'état N sans émission.

Lewis, et Lipkin et Magel (10) ont appelé transition α , cette transition de la molécule du niveau F à l'état fondamental après passage par l'état M, et transition β la transition directe de la molécule de l'état métastable M à l'état fondamental.

A la température ordinaire, la transition α sera favorisée au détriment de la transition β , et sera la seule observable. - Par contre, aux très basses températures, la transition β sera la plus probable. Dans ces conditions, la bande β sera la seule observable.

III - Schéma de Lewis -

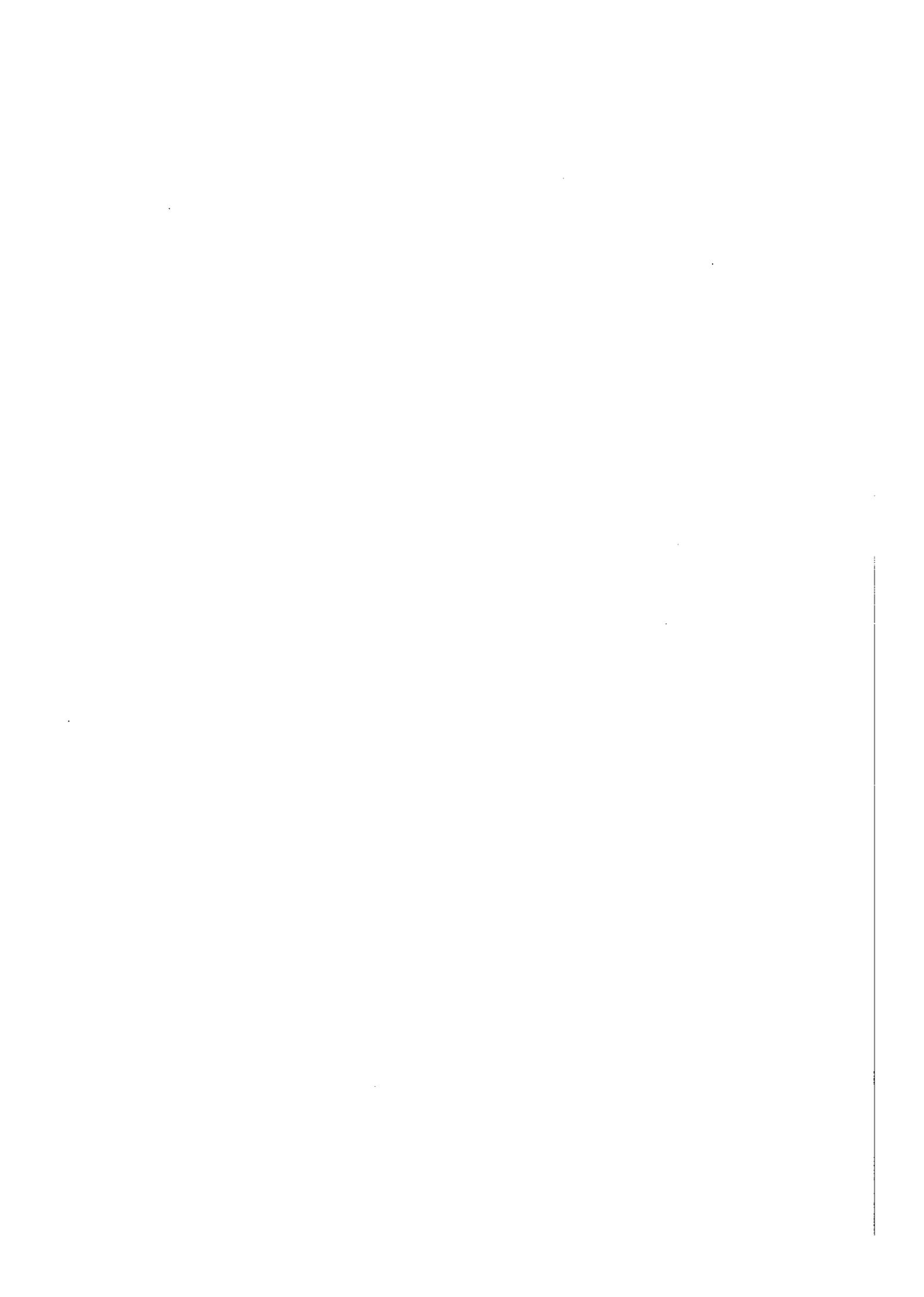
Lewis et Kasha (6) ont identifié cet état métastable avec un état triplet, et ils ont donné à la fluorescence et à la phosphorescence, respectivement, le nom de transitions S-S et T-S.

La fluorescence met en jeu des états électroniques de même multiplicité singulet-singulet. La phosphorescence met en jeu des états électroniques de multiplicités différentes triplet-singulet.

1°) Validité de l'hypothèse de Lewis :

L'hypothèse de Lewis sur la nature de l'état métastable peut-être vérifiée à l'aide des propriétés paramagnétiques de cet état. Lewis, Calvin et Kasha (11) ont prouvé, à l'aide d'une microbalance de Thorell, que la fluorescéine, diamagnétique à l'état normal, devient paramagnétique à l'état phosphorescent.

Cependant, Porter et Windsor (12)(13), dans leur étude des transitions T-T de l'anthracène en solution liquide, ont été amenés à émettre quelques réserves sur la validité de l'hypothèse de Lewis.



C'est à Evans (14) que l'on doit une confirmation expérimentale de cette hypothèse. Evans, au lieu de mesurer directement la susceptibilité paramagnétique absolue du corps à l'état phosphorescent, comme l'ont fait Lewis et ses collaborateurs, a suivi, à l'aide d'une balance de Bitter perfectionnée, le déclin de ce paramagnétisme en fonction du temps après extinction de la lumière excitatrice; il a pu la comparer au déclin de la phosphorescence obtenu dans les mêmes conditions.

L'identité des courbes de décroissance de ces deux phénomènes prouve la validité de l'hypothèse de Lewis : identification de cet état phosphorescent à un état triplet.

D'autre part, la décroissance exponentielle du paramagnétisme de l'état phosphorescent élimine l'hypothèse d'une recombinaison possible de deux radicaux libres, ou celle d'un radical libre et d'un électron, qui se fait très lentement, et dont la décroissance est en $I = \frac{I_0}{e^{mt}}$ où m est peu différent de l'unité.

Pour expliquer le schéma de Lewis (figure 7), il faut tenir compte de deux phénomènes qui sont de la plus grande importance, en spectroscopie : les transitions sans radiations entre des états de même multiplicité, et les transitions sans radiations, entre deux états de multiplicités différentes, rendues possibles grâce à l'interaction spin-orbite.

2°) Transitions sans radiation entre états électroniques de même multiplicité -

Ces transitions sans radiation se produisent très fréquemment dans les liquides, les solutions congelées et les cristaux organiques. Elles inhibent complètement les luminescences à partir des niveaux supérieurs excités. Ces transitions sans radiation ne se produisent habituellement pas, ou avec une très faible probabilité, entre l'état excité singulet le plus bas et l'état fondamental.

Ce phénomène se traduit par l'existence de la seule luminescence à partir de l'état excité de plus faible énergie d'une certaine multiplicité, quel que soit l'état supérieur excité. En d'autres termes, si on considère l'échelle énergétique des différents états électroniques d'une molécule organique, si S_0 est l'état fondamental, et $S_1, \dots, S_k, \dots, S_n$ sont les différents états électroniques dans le sens des énergies croissantes, quel que soit l'état excité S_1, S_k, \dots, S_n atteint par la molécule après absorption lumineuse, on obtient l'unique luminescence $S_1 \rightarrow S_0$.

D'où ce critère : l'état électronique émetteur de luminescence d'une certaine multiplicité est l'état excité d'énergie la plus basse de cette même multiplicité.



Ces transitions sans radiation sont dues à une conversion interne de l'excitation électronique en énergie vibrationnelle. Cette conversion doit se faire plus rapidement qu'une émission lumineuse.

Teller (15) a montré que cette conversion énergétique se produit lorsque les surfaces polydimensionnelles, représentant deux états excités adjacents dans l'échelle énergétique - par exemple S_k et S_{k+1} , s'entrecroisent. Ceci correspond à l'intersection de deux courbes de potentiel pour des molécules diatomiques.

Comme ces phénomènes se reproduisent aussi aux très basses températures, il est légitime de supposer que cette intersection se produit au voisinage du niveau vibrationnel fondamental de l'état électronique d'énergie plus élevée, (S_{k+1}) dans l'exemple considéré.

3°) Transition sans radiation entre les états S et T -

A cause de l'orthogonalité de leur fonction de spin, toute transition dipolaire électrique, ou magnétique, est rigoureusement interdite entre un état singulet et un état triplet.

Cependant, l'interaction spin-orbite peut intervenir pour détruire la pureté de ces deux états.

L'opérateur de cette interaction peut s'écrire sous la forme plus générale (16) :

$$H_i = \left[\frac{h}{4\pi m c} \right]^2 \vec{\sigma}_i \cdot (\text{grad}_i \vec{V} \wedge \vec{p}_i) \quad (2,1)$$

$\vec{\sigma}_i$ et \vec{p}_i sont, respectivement, les moments angulaires de spin et orbital de l'électron considéré, et V est le potentiel électrique auquel est soumis cet électron de la part des noyaux formant le squelette moléculaire.

Mc Clure (17) a montré que cet opérateur pouvait s'écrire sous forme d'une somme de produit de deux facteurs, contenant séparément des termes orbitaux et des termes de spin, respectivement symétriques et antisymétriques par rapport aux permutations électroniques. La validité de ce procédé a fait l'objet d'une étude théorique de Ross (18) et Weisman (19).

Le produit de facteurs antisymétriques par rapport à une permutation électronique permet le mélange des états triplet et singulet.

Soit φ_{S_1} et E_{S_1} , et φ_T et E_T les fonctions d'onde et les énergies de l'état singulet perturbateur S_1 (supposé unique) et de l'état triplet non perturbé T ; la fonction d'onde de l'état



triplet perturbé T' , $\varphi_{T'}$, pourra s'écrire, d'après la théorie des perturbations (12) :

$$\varphi_{T'} = \varphi_T + \frac{(\varphi_T | \sum_i H_i | \varphi_{S_1})}{E_{S_1} - E_T} \varphi_{S_1} \quad (2,2)$$

où $\sum_i H_i$ est la somme des opérateurs de l'interaction spin-orbite liée à chaque électron π . Cette perturbation rend possible les transitions sans radiation c_1 (figure 7) et les transitions lumineuses $T_1 \longrightarrow S_0$ et $S_0 \longrightarrow T_1$.

On trouvera dans une publication de Kasha (20) une étude très détaillée sur la phosphorescence et le rôle de l'état triplet dans l'excitation électronique des molécules complexes : conditions d'observation de la phosphorescence ; paramagnétisme de l'état phosphorescent ; durée de vie de l'état phosphorescent, etc...

---:---:---:---:---:---:---:---

CHAPITRE 3

LUMINESCENCE DES SOLUTIONS

I - Collisions du second ordre,-

Dans les solutions, le transfert de l'énergie d'excitation d'une molécule à une autre, l'inhibition de la luminescence par un accroissement de la concentration des molécules fluorescentes dissoutes, et la fluorescence sensibilisée sont dues à des interactions moléculaires, que l'on désigne sous le nom de collisions ou chocs du second ordre.

Il serait erroné de comparer ces chocs, ou collisions du second ordre, aux chocs du premier ordre utilisés en mécanique classique (se reporter à la théorie cinétique des gaz par exemple). En mécanique classique, un choc est défini par un contact entre deux particules, qui ne peut se produire que



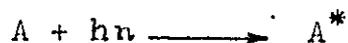
dans des conditions bien déterminées. Par contre, les collisions du second ordre ne font pas intervenir le contact entre les molécules. Les lois qui régissent ces collisions permettent de calculer la probabilité $W(r)$ du transfert de l'énergie d'excitation pendant l'unité de temps entre deux molécules distantes de r .

Par analogie avec la mécanique classique, on leur a défini une section efficace effective $\sigma = \pi \rho_e^2$ (ρ_e étant le rayon effectif) de la manière suivante :

$$\sigma = \pi \rho_e^2 = \int_0^{\infty} r \cdot W(r) \cdot dr \quad (3,1)$$

II - Différents processus auxquels peut participer une molécule excitée A^*

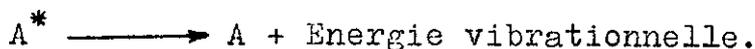
Considérons toutes les possibilités qui s'offrent à une molécule A qui, par absorption lumineuse dans une solution, donne une molécule excitée A^* :



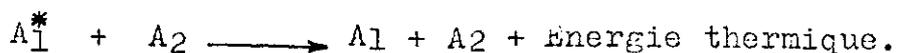
1°) La molécule peut perdre son énergie en rayonnant. C'est le phénomène de fluorescence :



2°) Elle peut perdre son énergie d'excitation par conversion interne de son énergie électronique en énergie vibrationnelle et rotationnelle. Ce processus intramoléculaire donne lieu à des transitions sans radiation entre le premier état électronique singulet excité et l'état fondamental, mais la probabilité d'un tel processus est très faible :



3°) A^* peut perdre son énergie d'excitation dans une collision du second ordre avec une molécule de la même espèce. Son énergie d'excitation se transforme en énergie cinétique, communiquée par une sorte de percussion répulsive aux deux molécules mises en jeu, et pouvant se transmettre à d'autres molécules :



On savait, depuis les travaux de Stokes (1), que les solutions fluorescentes, soumises à un éclaircissement constant,



émettent un maximum d'intensité pour une concentration donnée.

Xa J. Perrin (21) a attribué cette action de la concentration à la décroissance du pouvoir fluorescent spécifique (rapporté à l'unité de masse).

Ce phénomène, classique en fluorescence, ne semble pas bien établi en phosphorescence. Il m'a semblé opportun de relever quelques contradictions émises à ce sujet.

a) Lewis, Lipkin et Magel (10) n'ont trouvé qu'une très faible variation de la durée de vie de la phosphorescence de la fluorescéine en solution dans la glycérine et l'acide phosphorique à -100°C , quand la concentration de la solution passe de $5 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ molécules grammes par litre.

Ils ont conclu à l'impossibilité d'une désactivation de l'état triplet par un processus intermoléculaire.

Feofilov (22) est arrivé à la même conclusion, en ne trouvant aucune variation de la polarisation de la lumière phosphorescente émise par toute une série de corps, pendant la durée de vie.

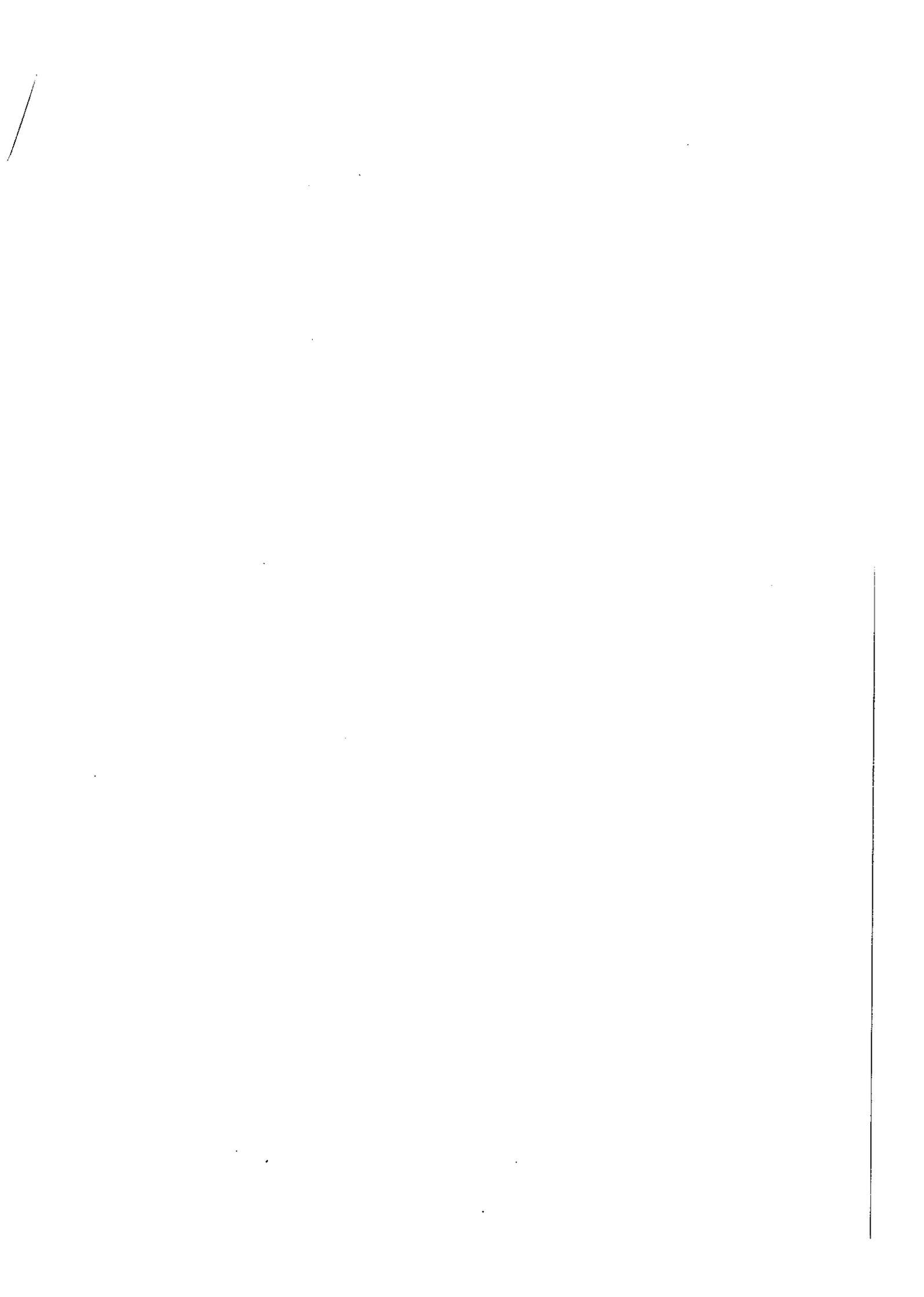
Enfin, il y a lieu de rappeler les résultats de Porter et Windsor (12) qui attribuent la transition sans radiation c_2 (figure 7) entre l'état triplet T_1 et l'état fondamental S_0 , à une conversion interne, donc à un effet intramoléculaire plutôt qu'à une désactivation intermoléculaire.

b) Par contre Vavilov et Shishlovsky (23), et plus tard Levshin et Vinokurov (24) ont trouvé qu'un accroissement de la concentration produisait une diminution de la durée de vie de la phosphorescence de la Rhoduline orange et du fluorescyanate de sodium en solution dans le sucrose et dans l'acide borique.

Par la suite, Sveshnikov (25) a confirmé ces résultats sur le fluorescyanate de sodium en solution dans l'acide borique à -100°C et à $+18^{\circ}\text{C}$, et a observé pour le benzène et ses dérivés (26) une diminution de la durée de vie de la phosphorescence, en augmentant la concentration.

Dans un travail récent, Kato et Koizumi (27) ont confirmé les conclusions de Lewis (10), Feofilov (22) et Porter (12) et ont attribué la diminution de l'intensité de la phosphorescence sous l'effet de l'accroissement de la concentration du soluté, à l'action de cette dernière sur l'état singulet perturbateur S_1 .

4°) Enfin A^* peut perdre son énergie d'excitation dans un choc du second ordre, en transférant intégralement son énergie à une molécule de la même espèce A_2 , ou d'espèce différente B (dans ce dernier cas, il faut tenir compte de certaines conditions : les deux molécules doivent avoir des bandes d'absorption assez voisines), qu'elle active :





Le processus [1] régit le phénomène du transfert d'énergie, qui peut se produire aussi bien dans les gaz ou les liquides, que dans les cristaux et qui se manifeste par une dépolariation de la fluorescence d'une solution éclairée par une lumière polarisée.

Le processus [2] rend compte de la fluorescence sensibilisée observée pour la première fois dans les gaz par Franck et Cario (28).

On peut effectivement constater que dans certains cas favorables, l'introduction dans une solution d'une substance fluorescente, d'une matière fluorescente ayant une bande d'absorption voisine, diminue le pouvoir fluorescent spécifique de la première (corps sensibilisateur) au profit de celui de la seconde (corps sensibilisé).

Dans les gaz, ces deux processus se produisent avec des probabilités beaucoup plus grandes que celles prévues par la vitesse de collision, et calculées à partir de la théorie cinétique des gaz. Cela veut dire que la section efficace de ces collisions du second ordre est beaucoup plus importante que la section efficace des chocs du premier ordre que donne le calcul de la viscosité des gaz.

D'autre part, même s'il n'y a pas résonance parfaite entre A^* et B^* , (processus [2]), il y a conservation de l'énergie, la différence d'énergie se trouvant compensée par une variation de l'énergie cinétique après le choc.

Pareillement, en solution, ce transfert d'énergie peut se produire sur des distances plus grandes que les dimensions moléculaires.

III - Etudes quantiques -

La théorie quantique de ces collisions du second ordre a été faite, dans le cas des gaz, par Kallmann et London (29), et, pour les solutions des matières organiques par F. Perrin (30) et Forster (31).

En mécanique quantique, pendant la collision, les deux molécules participantes forment un système unique. Les états stationnaires d'un tel système formé par deux molécules, même très peu couplées, ne sont pas voisins des états des molécules séparées, pour lesquels l'une des molécules est excitée, et l'autre ne l'est pas, mais des états pour lesquels chacune des deux molécules est,



en proportion égale normale et excitée.

D'autre part, les transferts de l'énergie d'excitation peuvent se produire sur une distance bien plus grande que la distance moyenne R qui sépare deux molécules voisines à l'état normal.

1°) Travaux de F. Perrin (30)

Considérant comme fixes les deux molécules, l'une excitée, l'autre non excitée, et assimilant leurs interactions à des perturbations du premier ordre, F. Perrin (30) a pu calculer pour les niveaux énergétiques de l'ensemble les valeurs suivantes :

$$K_{\pm} = K_0 + P \pm Q \quad (3,2)$$

-où K_0 représente l'énergie du système lorsque les deux molécules sont séparées par une distance infinie

-où P est l'énergie électrostatique relative aux deux molécules à la distance considérée

-où Q est l'énergie d'interaction entre les deux oscillateurs associés dans les deux molécules à la transition entre l'état fondamental et l'état excité. Le double signe qui précède ce terme correspond aux deux possibilités de couplage, en phase ou en opposition de phase, de ces deux oscillateurs.

F. Perrin a calculé, en outre, la durée du transfert de l'énergie entre les deux molécules distantes de R , et l'a comparé à la durée de vie de la molécule à son état excité. Il a pu déterminer, ainsi, une distance critique R_0 pour laquelle un transfert d'énergie vers une molécule non excitée est aussi probable qu'une luminescence à partir de la molécule excitée. R_0 est, approximativement, égal à $0,22 \lambda$ (λ est la longueur d'onde de la lumière absorbée) :

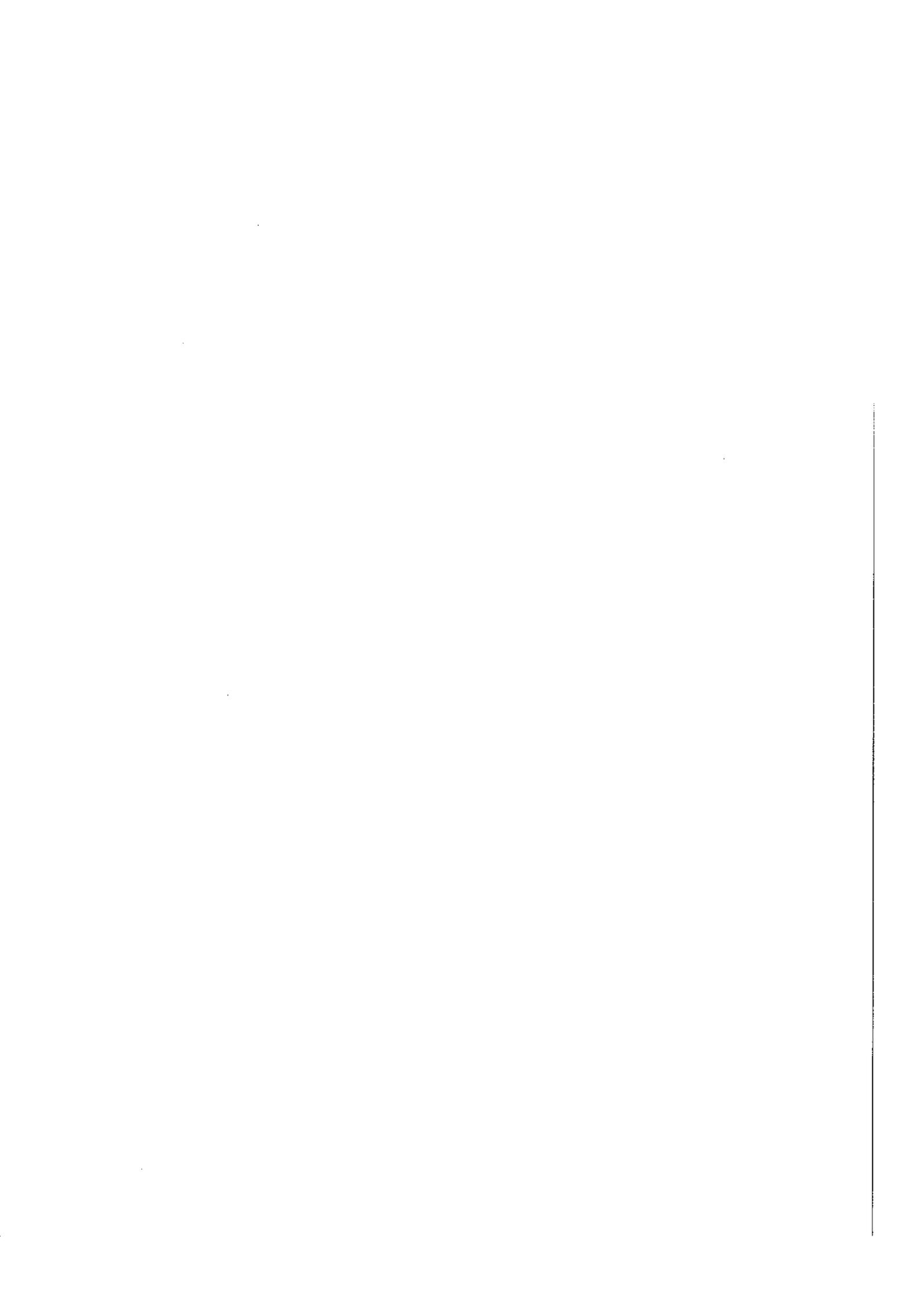
$$R_0 \approx 0,22 \lambda \quad (3,3)$$

Ce résultat est applicable aux solutions congelées et aux cristaux, où les molécules se trouvent dans des positions moyennes fixes.

Dans le cas des solutions ordinaires, les molécules du soluté effectuent des mouvements browniens sous l'effet du solvant, la distance limite R_0 se trouve réduite à $0,04 \lambda$.

Cependant, la distance calculée est encore beaucoup plus grande que la valeur déduite des observations de polarisation

La théorie a été ensuite complétée par Forster.



2°) Travaux de Forster (31)

Forster a tenu compte de la complexité des niveaux d'énergie de vibration associés à chaque état électronique, et du fait que les spectres d'absorption et de luminescence n'entraînent que peu l'un sur l'autre. Il a obtenu ainsi la distance limite du transfert de l'excitation, sous la forme :

$$R_0 = \frac{\lambda}{2\pi n} \left(\frac{3\tau}{8\tau_s \Delta\nu} \right)^{1/6} \quad (3,4)$$

-où λ est la longueur d'onde moyenne du recouvrement du spectre de luminescence et du spectre d'absorption, n est l'indice de réfraction du solvant, $\Delta\nu$ est une fonction du recouvrement des deux spectres, τ et τ_s sont, respectivement, la durée de vie réelle et théorique de la molécule dans son état excité.

Le premier facteur du second membre de l'expression (3,4) redonne le résultat de F.Perrin, le second montre que le transfert est d'autant plus probable que la molécule est moins soumise à des causes d'amortissement : une réduction de la durée de vie (due aux amortissements) réduit considérablement les probabilités de transfert.

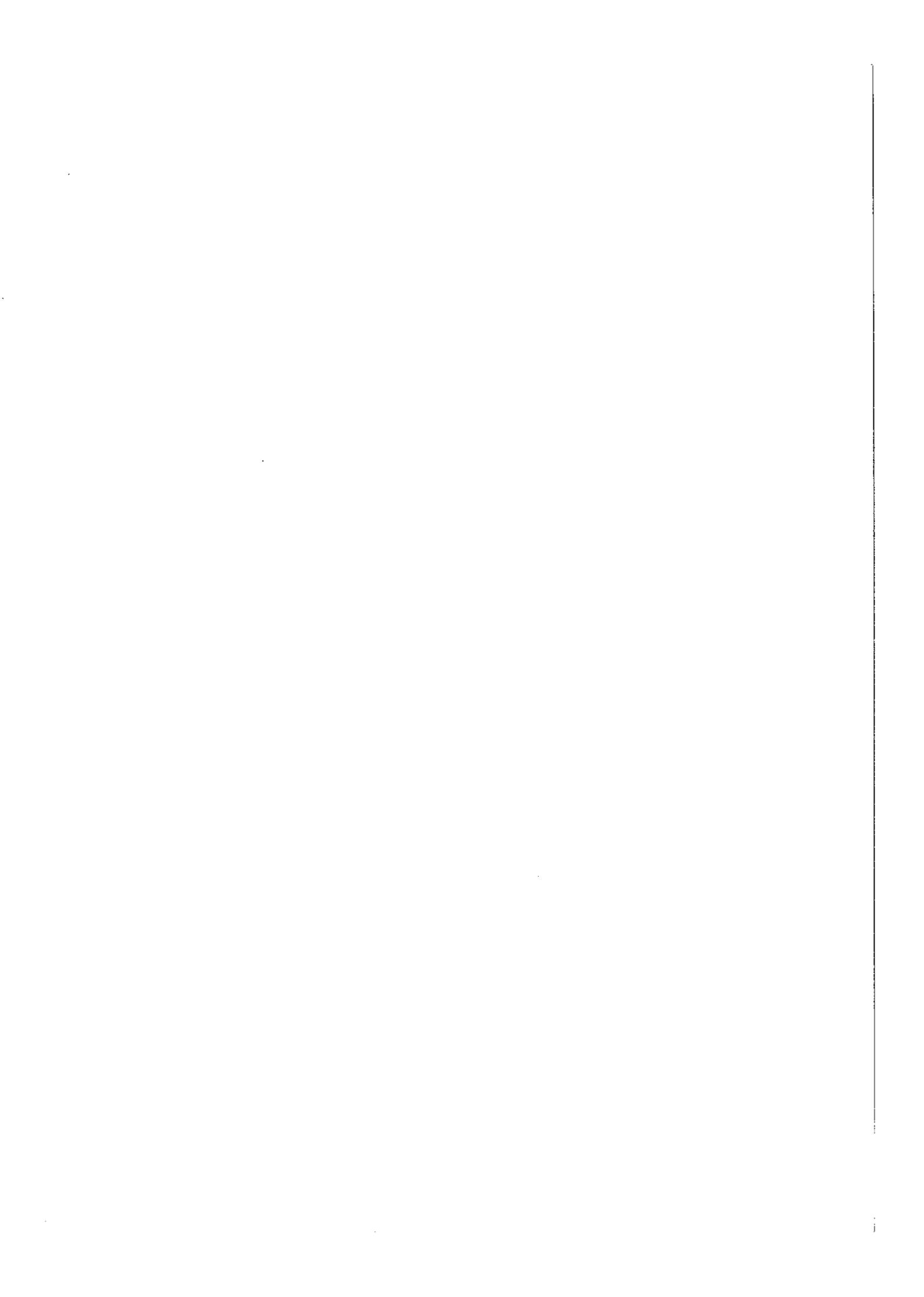
--:--:--:--:--:--:--

CHAPITRE IV

LUMINESCENCE DES CRISTAUX AROMATIQUES

I- L'exciton : modèle de Frenkel -

Nous venons de voir que pour un système de deux molécules A et A* (l'une excitée et l'autre non), réagissant entre elles, un état pour lequel l'énergie reste localisée sur l'une d'elles n'est pas considéré comme stationnaire en mécanique quantique. Pareillement, dans le cristal, un état où l'excitation reste localisée sur un atome ou sur une molécule d'une maille élémentaire ne peut être considéré comme stationnaire.



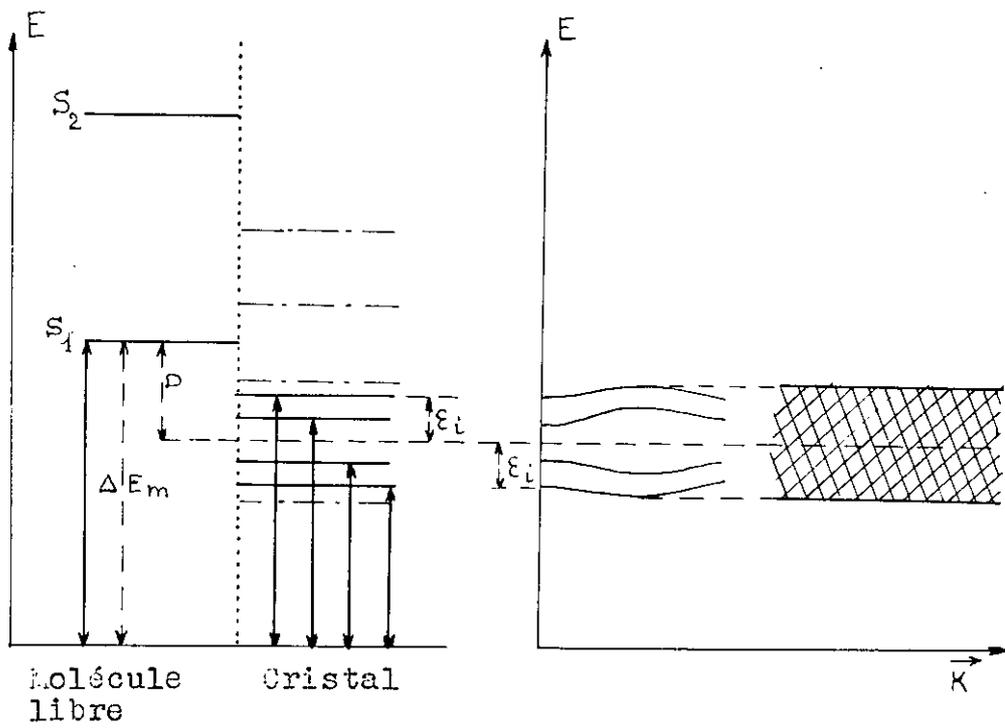


Figure 8 : Positions des niveaux discrets dans la bande excitonique du cristal, par rapport au niveau correspondant de la molécule libre.

Figure 9 : Variation des ϵ_i en fonction du vecteur k .

La théorie de Frenkel (32), de Peierls (33), et de Franck et Teller (34) montre que l'excitation se propage à travers le cristal. L'équation de propagation de cette excitation présente une ressemblance formelle avec l'équation d'onde d'une particule en mouvement.

-tre A partir de cette remarque, on peut décrire cette propagation de l'excitation électronique comme celle d'une particule neutromobile, l'exciton, à laquelle on peut attribuer une masse, un vecteur d'onde et une vitesse. La propagation de l'exciton est perturbée par les imperfections et les vibrations du réseau.

Pour décrire cette propagation de l'exciton à l'intérieur du cristal, on utilise en général deux modèles:

- le modèle de Vannier (35) et Mott (36) de l'exciton dont les constituants sont faiblement liés, s'applique aux cristaux inorganiques,

- et le modèle de Frenkel (32) de l'exciton fortement lié, qui s'applique aux cristaux aromatiques. Dans ces derniers, les électrons π participent à des liaisons de covalence à l'intérieur des molécules, qui, elle-mêmes sont liées les unes aux autres par des forces de Van der Waals. Le transfert d'énergie se produit grâce aux collisions du second ordre, et c'est l'interaction dipole - dipole (quand la transition est permise) ou quadrupole - quadrupole, etc...., provenant du recouvrement du champ multipolaire des molécules excitées, qui est responsable de la propagation de l'exciton.

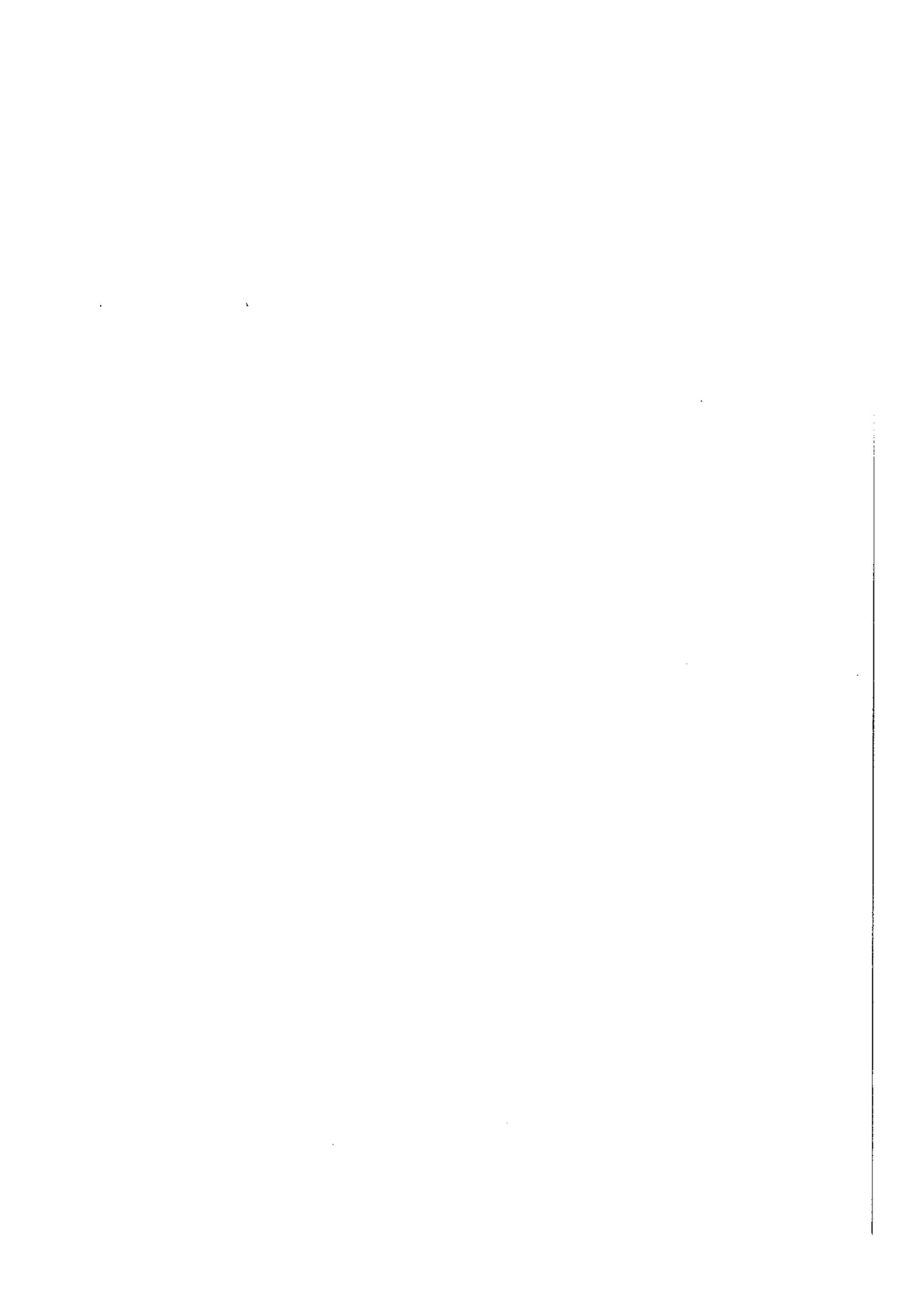
II - Comparaison entre les spectres d'absorption et de luminescence des molécules libres et des cristaux aromatiques -

Les spectres d'absorption et de luminescence des cristaux moléculaires diffèrent des spectres des molécules libres par les particularités suivantes :

-à un niveau excité de la molécule libre correspond dans le cristal une bande : la bande exciton.

Cette bande est déplacée par rapport à la position du niveau électronique de la molécule libre (figure 8).

-cette bande exciton peut se décomposer s'il y a plusieurs molécules homologues dans la maille élémentaire : c'est la décomposition de Davydov (37).



1°) La bande exciton :

L'origine de la bande exciton peut s'expliquer de la façon suivante. Considérons un système de N molécules identiques, isolées les unes des autres.

L'état du système dans lequel une des molécules est dans un état excité est N fois dégénéré par suite de l'équivalence des molécules. Si ces molécules se rapprochent pour former un cristal, les interactions entre molécules lèveront la plupart des dégénérescences, et à chaque niveau électronique excité d'une de ces molécules correspondra une bande pour le cristal.

2°) Décomposition de Davydov :

a) Travaux de Davydov (37) :

Dans sa théorie de l'exciton dans les cristaux aromatiques, Davydov suppose les molécules rigides dans leurs positions d'équilibre et considère les interactions entre molécules comme des perturbations dont il traite l'effet au premier ordre. Il obtient ainsi l'énergie du premier état électronique excité du cristal, sous la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E_m + D + \epsilon_i \quad (4,1)$$

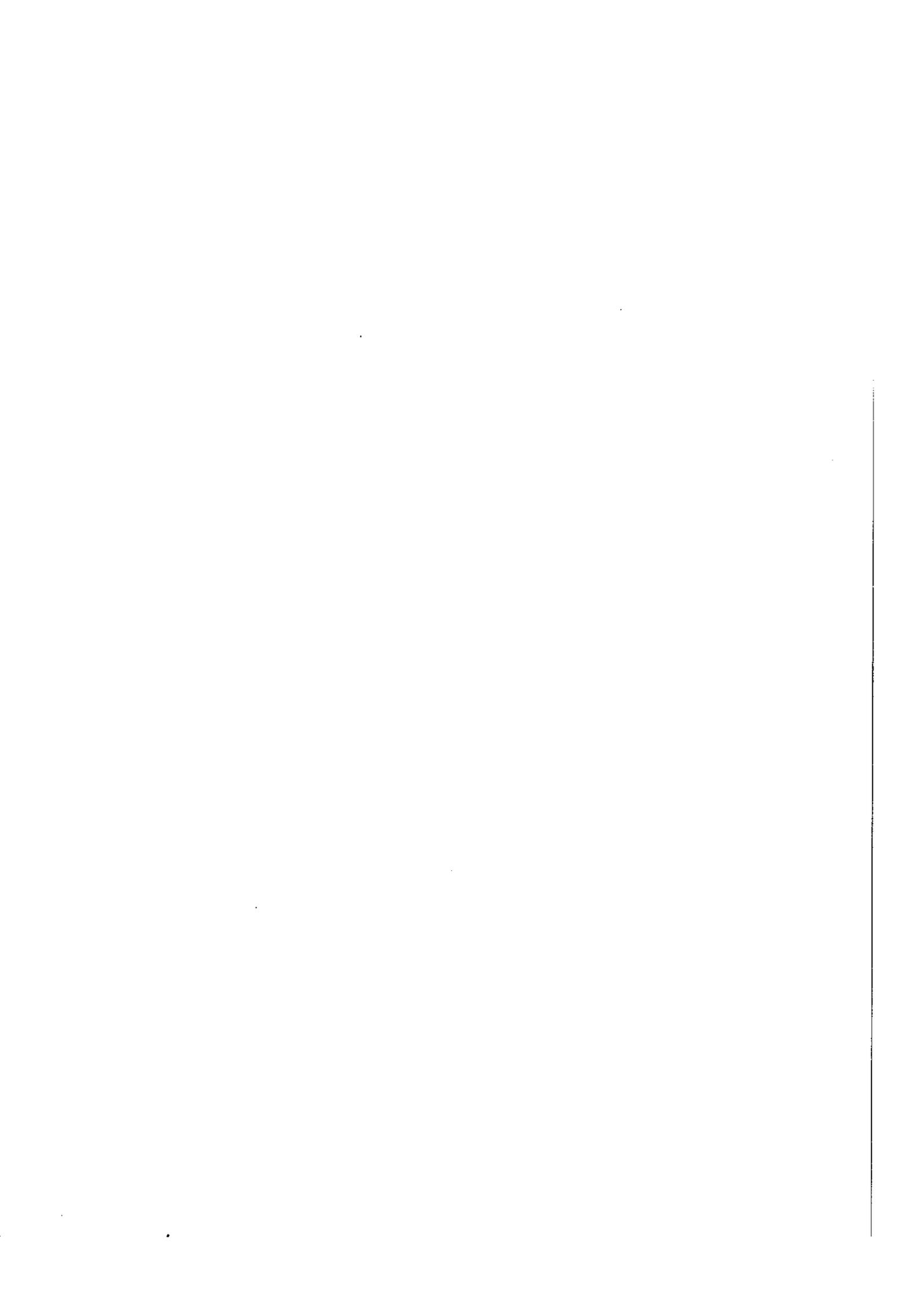
- où ΔE_m est l'énergie du premier état excité, correspondant à l'état de vapeur, de l'une des N molécules formant le cristal.

- D représente la variation de l'énergie d'interaction entre une molécule et son entourage, quand celle-ci passe de l'état normal à l'état excité. Ce terme D est important même lorsque les molécules qui entourent la molécule excitée ne sont pas de la même espèce, comme dans le cas des solutions. D est indépendant du vecteur d'onde \vec{k} et donne le déplacement du centre de gravité de la bande exciton par rapport au niveau excité de la molécule libre (figure 8).

- ϵ_i représente l'énergie d'interaction entre les oscillateurs associés dans toutes les molécules à la transition entre l'état fondamental et l'état excité. Dans le cas de deux molécules cette interaction peut se mettre sous la forme

$$\int \varphi_1^* \varphi_2^* H_{12} \varphi_2 \varphi_1 d\tau_1 d\tau_2, \quad (4,2)$$

H_{12} est l'opérateur d'interaction entre les deux molécules, et l'accent ' correspond à l'état excité. Ces interactions sont à l'origine du transfert d'énergie. ϵ_i dépend du vecteur d'onde \vec{k} (figure 9), et peut prendre plusieurs valeurs pour le même vecteur d'onde, lorsqu'il y a plusieurs molécules homologues dans la maille.



b) Travaux de Winston (38) :

Winston (38) a généralisé la théorie de Davydov à l'aide de la théorie des groupes, et a donné des règles qui permettent de déterminer la symétrie des niveaux pour le vecteur d'onde $\vec{K} = 0$, obtenus par le couplage de t molécules homologues dans la maille élémentaire.

Winston utilise les fonctions d'onde des sites moléculaires dans l'édifice cristallin. Ces fonctions d'onde du site appartiennent à des représentations irréductibles du groupe de symétrie du site, qui est la symétrie propre de la molécule dans le cristal.

Soit un cristal formé de N mailles élémentaires contenant t sites moléculaires ; on désignera par n une maille, par μ un site.

On peut négliger dans les cristaux aromatiques l'échange entre électrons appartenant à des molécules différentes ; la fonction d'onde de l'état fondamental du cristal peut s'écrire :

$$\Phi_0 = \prod_S \varphi_0^S \quad (4,3)$$

-où φ_0^S est la fonction d'onde de l'état fondamental d'une molécule libre. S désigne, à la fois, la maille et le site.

Pour écrire la fonction d'onde du premier état excité du cristal, Winston utilise la fonction d'onde du site excitonique

$$\xi_j^{K\mu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{\bar{N}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{n}} \Phi_j^{n\mu} \quad (4,4)$$

-où \vec{K} représente le vecteur d'onde de l'exciton, \vec{n} est le vecteur reliant l'origine au centre de la maille n du cristal, j l'état excité non dégénéré de la molécule, et où :

$$\Phi_j^{n\mu} = \varphi_j^{n\mu} \prod_{S=n\mu} \varphi_0^S$$

($\varphi_j^{n\mu}$ est la fonction d'onde de la molécule excitée qui se trouve en position $n\mu$; \prod' est un produit s'étendant à toutes les molécules non excitées).

La fonction d'onde du site excitonique appartient à la représentation irréductible K du groupe de translation du cristal, et représente l'onde d'excitation le long de tous les sites moléculaires μ du cristal. Pour obtenir la fonction d'onde de l'état



excité du cristal, il faut tenir compte de tous les sites moléculaires dans la maille,

$$\Phi_j^{kg} = \sum_{\mu=1}^t B_{\mu}^g \xi_j^{k\mu} \quad \text{avec } g=1, 2, \dots, t \quad (4,5)$$

Les coefficients B_{μ}^g sont des fonctions de k et j . On voit que pour $k^{\mu} = \text{cte}$, et pour un état excité j de la molécule, il existe dans le cristal t fonctions d'onde, pour l'état excité du cristal :

$$\Phi_j^{k_1}, \Phi_j^{k_2}, \dots, \Phi_j^{k_g}, \dots, \Phi_j^{k_t} \quad \text{qui sont des fonctions}$$

linéaires des t fonctions du site excitonique dans la maille

$$\xi_j^{k_1}, \dots, \xi_j^{k_{\mu}}, \dots, \xi_j^{k_t}.$$

c) Règles de sélection :

Considérons l'élément de matrice d'une transition dipolaire

$$\vec{M}_{j \ k_g \rightarrow 0} = \int \Phi_j^{k_g} * \left(\sum_{n=1}^N \sum_{\mu=1}^t r_{n\mu} \right) \Phi_0 \, d\tau \quad (4,5)$$

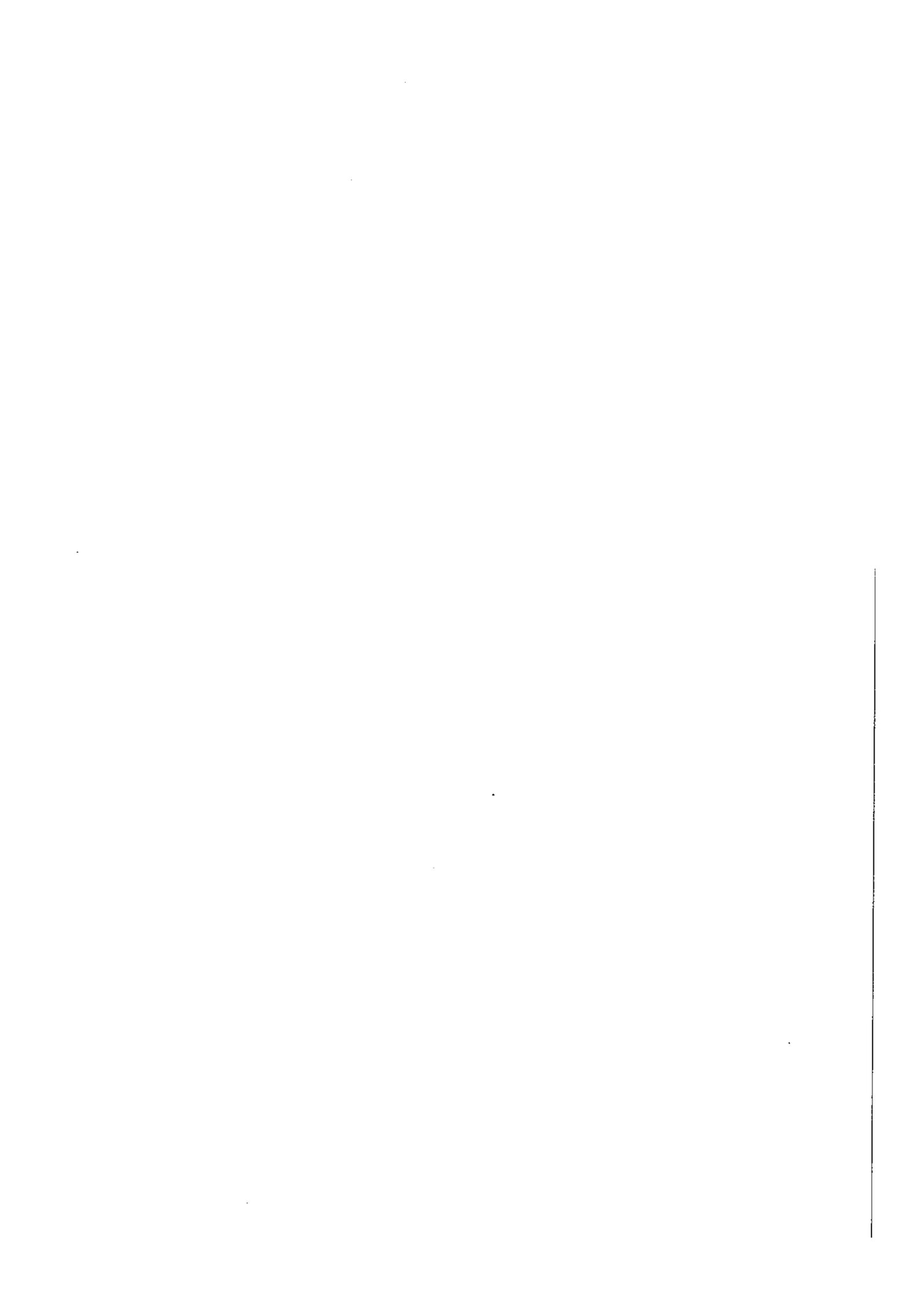
où la double sommation s'étend à toutes les molécules du cristal, et où $r_{n\mu}$ est la somme des opérateurs dipolaires de tous les électrons dans la molécule ($n\mu$).

Davydov (37) et Winston (38) ont démontré que toute transition entre la bande excitonique et l'état fondamental est interdite, sauf pour un petit nombre de niveaux dans la bande cristalline (figure 8) pour les raisons suivantes :

Φ_0 et la somme des moments dipolaires ont une représentation totalement symétrique du groupe de translation

Φ_j^{kg} doit appartenir à la même représentation pour que l'élément de matrice ne s'annule pas : cela exige $k=0$ (37),

et, dans ce cas, Φ_j^{0g} appartient à une représentation irréductible du groupe des opérations de symétrie de la maille élémentaire (38), (groupe facteur). De plus, comme la quantité sous le signe intégral doit appartenir à une représentation totalement symétrique du groupe facteur, ceci limite les états de g qui donnent des transitions permises.



Prenons l'exemple du benzène. D'après les travaux de Cox et Smith (39), le cristal de benzène a quatre molécules dans la maille élémentaire. A ces quatre molécules correspondent quatre fonctions de sites excitoniques : $\xi_j^{0\mu}$:

$\xi_j^{01}, \xi_j^{02}, \xi_j^{03}$, et ξ_j^{04} qui donnent lieu à quatre fonctions de l'état excité du cristal: $\Phi_j^{0g}, \Phi_j^{0I}, \Phi_j^{0II}, \Phi_j^{0III}$, et Φ_j^{0IV} .

Pour le premier état excité de la molécule libre du benzène, de symétrie ${}^1B_{2u}$, les règles de sélection indiquent que trois fonctions Φ_j^{0g} donnent lieu à des transitions permises et la dernière à une transition interdite.

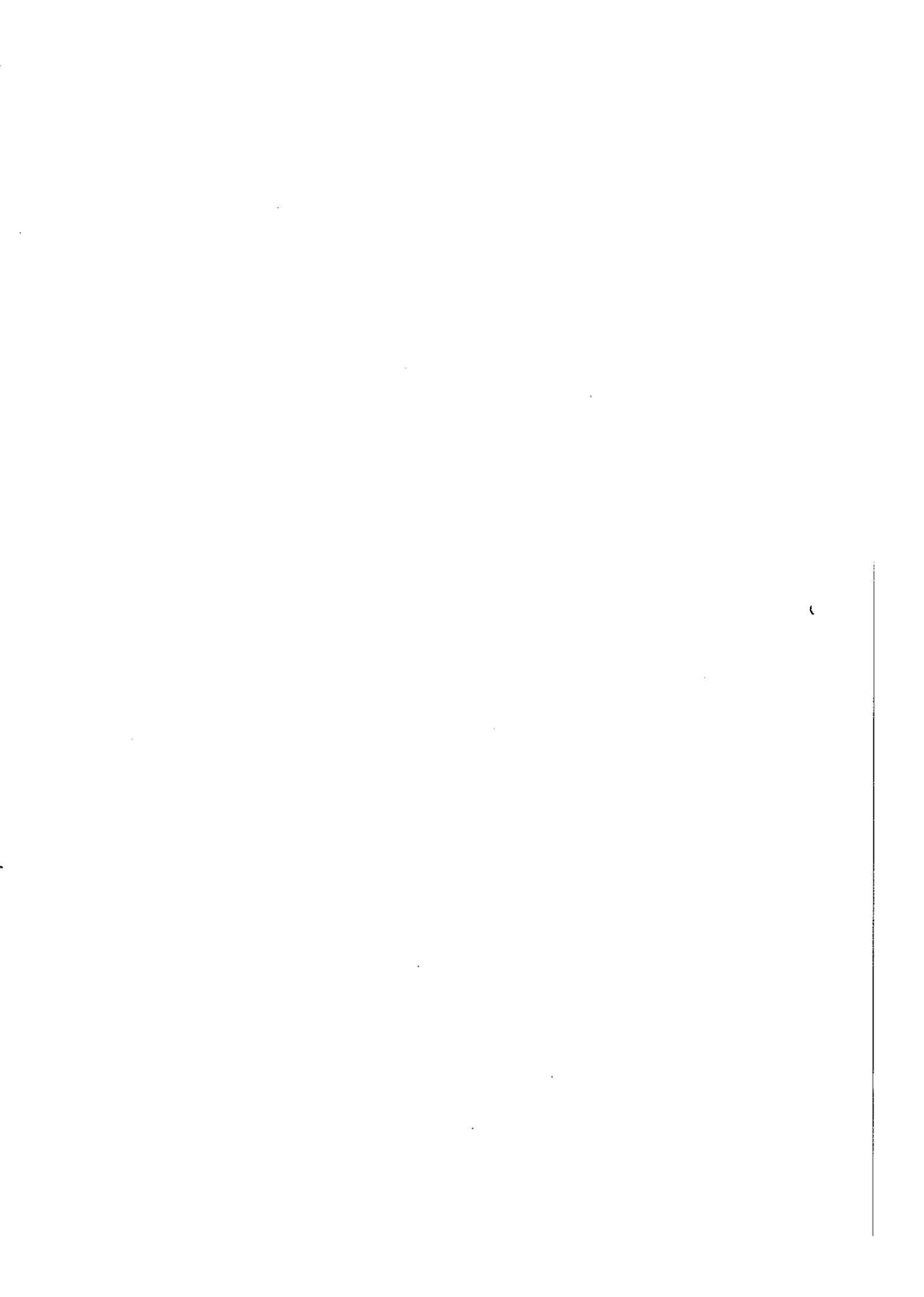
d) Influence de la différence d'énergie des niveaux de l'exciton sur les vibrations moléculaires :

Considérons la molécule n, que nous supposons à son état excité j. Une application de la théorie des perturbations dépendant du temps (4) montre que cette excitation ne restera localisée sur n que pendant $\frac{\hbar}{\Delta V}$ sec, où \hbar est égal à la constante de Planck divisée par 2π , et ΔV est l'énergie d'interaction multipolaire entre deux molécules voisines.

α) Dans le cas des transitions très intenses, (par exemple, la transition du naphthalène à 2200 \AA° , de l'anthracène à 2500 \AA° , et du tétracène à 3000 \AA°), l'intervalle d'énergie entre les niveaux de Davydov peut atteindre plusieurs milliers de cm^{-1} . Dans ce cas $\frac{\hbar}{\Delta V}$ est de l'ordre de 10^{-14} sec, temps inférieur à 10^{-13} sec, durée moyenne d'une vibration moléculaire. Le transfert de l'excitation se fera avant que la molécule ne vibre. Et l'exciton n'aura aucune influence sur les vibrations.

Citons le cas de la transition de l'anthracène à 2500 \AA° , où ΔV atteint la valeur de 16.000 cm^{-1} (40), (41), et les progressions vibrationnelles ne sont pas altérées.

β) Dans le cas de transitions faibles (la transition du benzène à 2600 \AA° , par exemple, et de l'anthracène à 3800 \AA°) où ΔV est de l'ordre de 100 cm^{-1} , et $\frac{\hbar}{\Delta V}$ de 10^{-12} sec, la vibration se produira avant le transfert de



l'excitation, qui s'en trouvera influencé. Dans ce cas, pour décrire le phénomène excitonique, il faudra utiliser les fonctions d'onde vibro-électroniques de la molécule.

De plus, si la séparation d'énergie entre les niveaux est faible, la théorie des perturbations du premier ordre, telle que l'a considérée Davydov, peut être insuffisante, les effets du second ordre des interactions moléculaires pouvant être du même ordre de grandeur. En ce cas, chaque niveau vibro-électronique subit un déplacement qui lui est particulier, ce qui a pour conséquence l'altération des progressions vibrationnelles, comme l'ont montré Craig et Hobbins (40) pour la transition à 3800 Å de l'anthracène. Il en résultera des difficultés pour l'interprétation de la structure vibrationnelle des spectres d'absorption.

3°) En conséquence, de la symétrie des fonctions excitoniques dans le cristal, la polarisation des différentes transitions diffère de celle que prévoit la symétrie propre des molécules, en ne tenant compte que de leur orientation par rapport aux axes cristallographiques, lorsqu'on néglige toutes les actions intermoléculaires (modèle du gaz orienté).

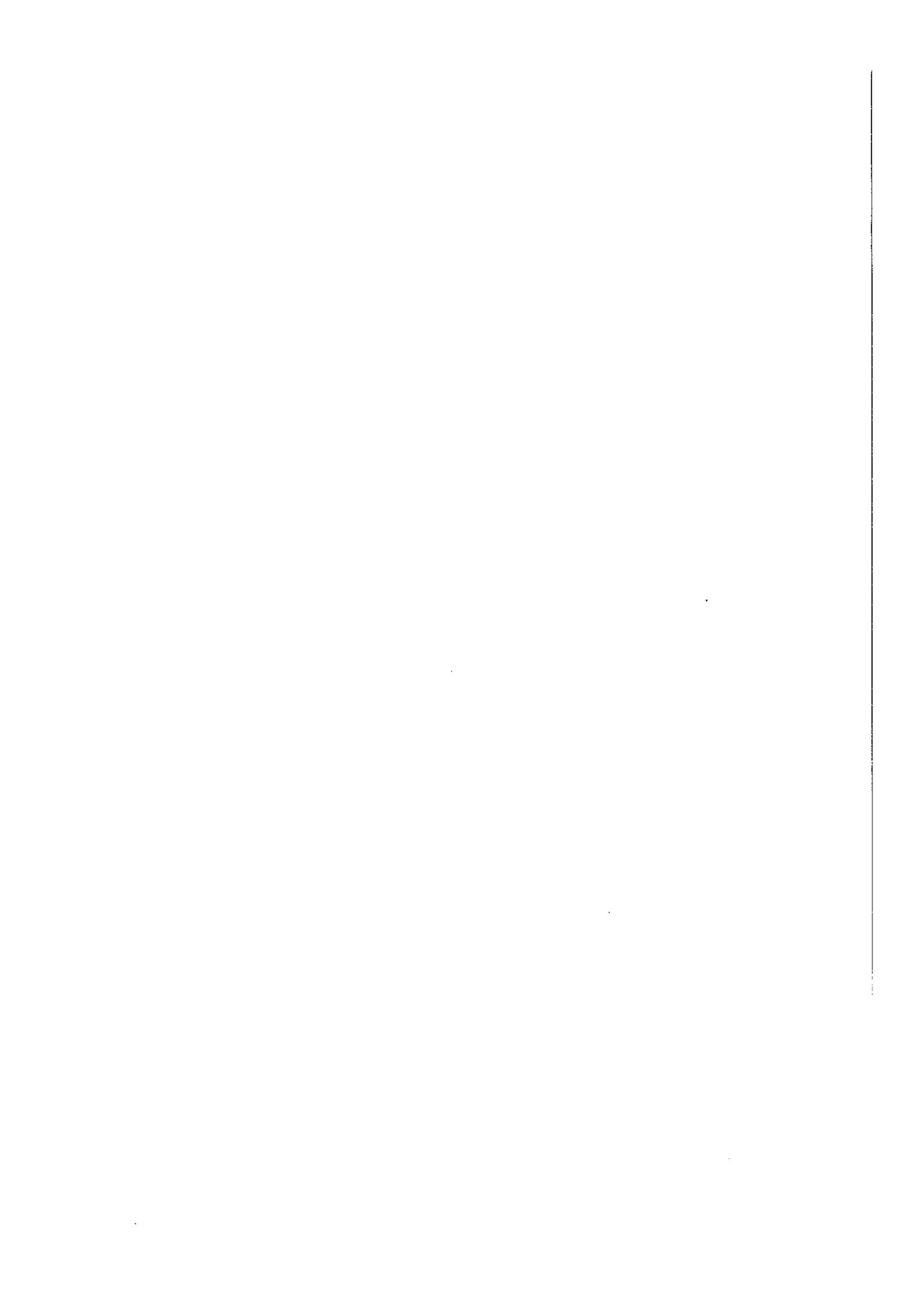
III - Excitons et état triplet -

Tout ce qui vient d'être dit se rapporte à des états singulets. Dans le cas des états triplets, les résultats expérimentaux d'Evans (42) montrent que le déplacement des spectres d'absorption $S_0 - T$, quand la nature du solvant varie, est beaucoup plus faible que celui que subit le spectre $S_0 - S$ (dans les mêmes conditions) d'une substance atomatique donnée.

Merrifield (43) a montré que la largeur de la bande excitonique et la vitesse de transfert étaient beaucoup plus grandes pour un état singulet que pour un état triplet.

Le terme ϵ s'annule même à l'approximation où l'on néglige les permutations électroniques entre les molécules.

--:--:--:--:--:--:--





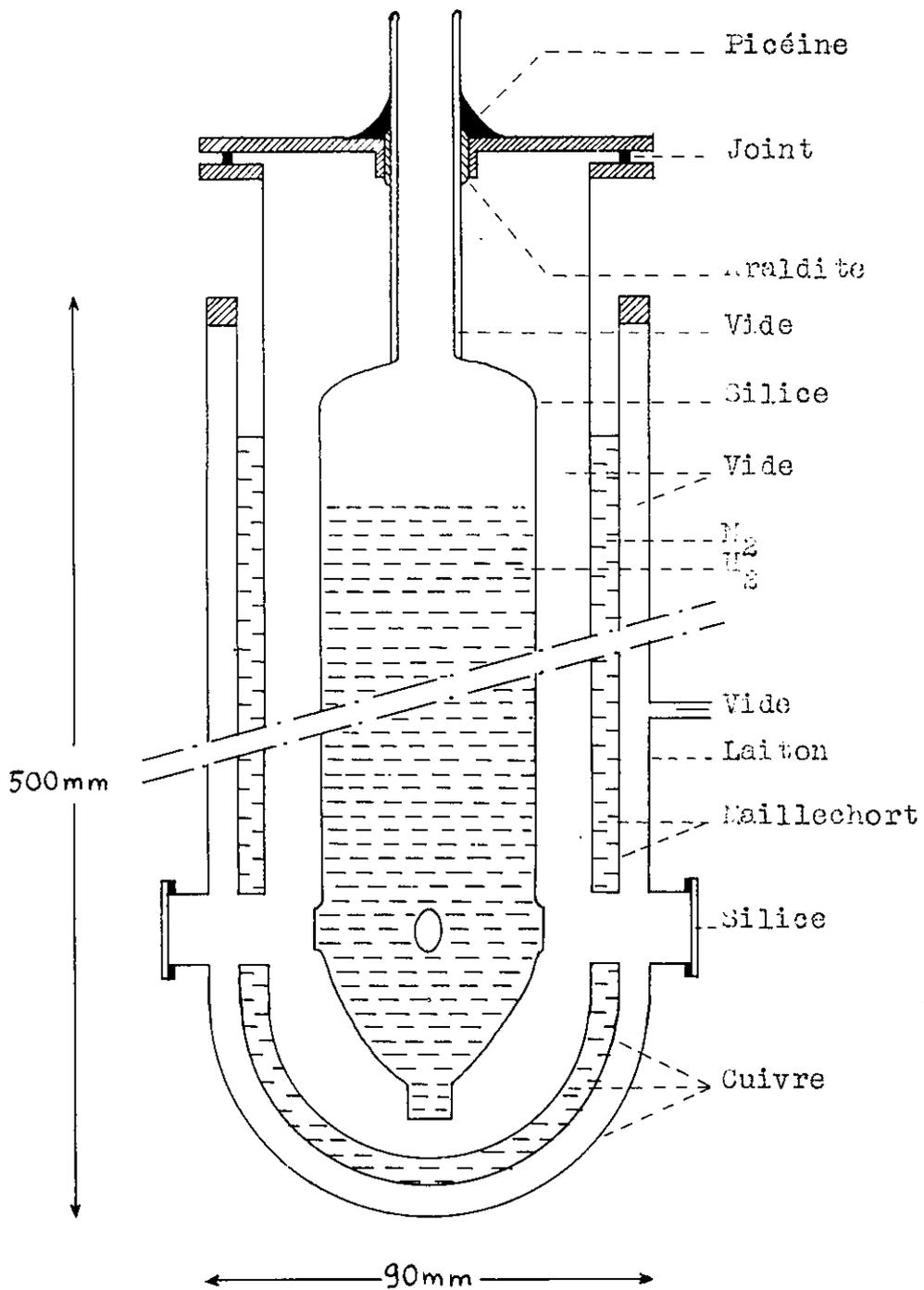


Figure 10 : Schéma du cryostat



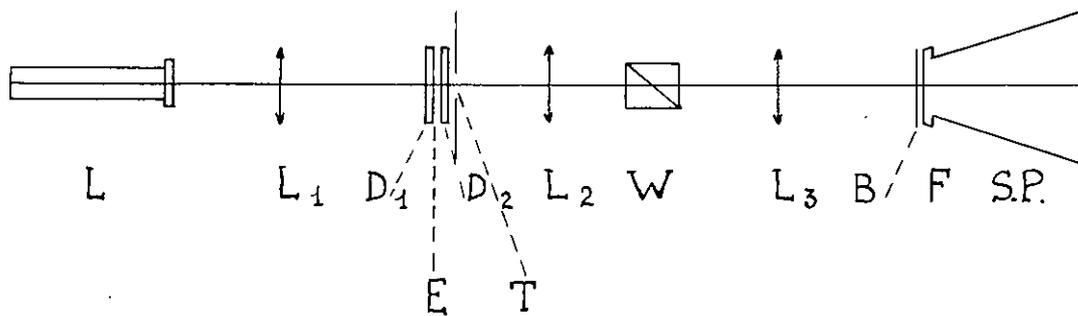


Figure 11 - Schéma du montage ayant servi aux mesures d'absorption. L : lampe ; L₁, L₂, L₃ : lentilles en silice ; E : échantillon ; D₁, D₂ : disques en silice ; W : Wollaston ; T : trou ; B : bilame 1/2 onde ; F : fente du spectrographe (SP)

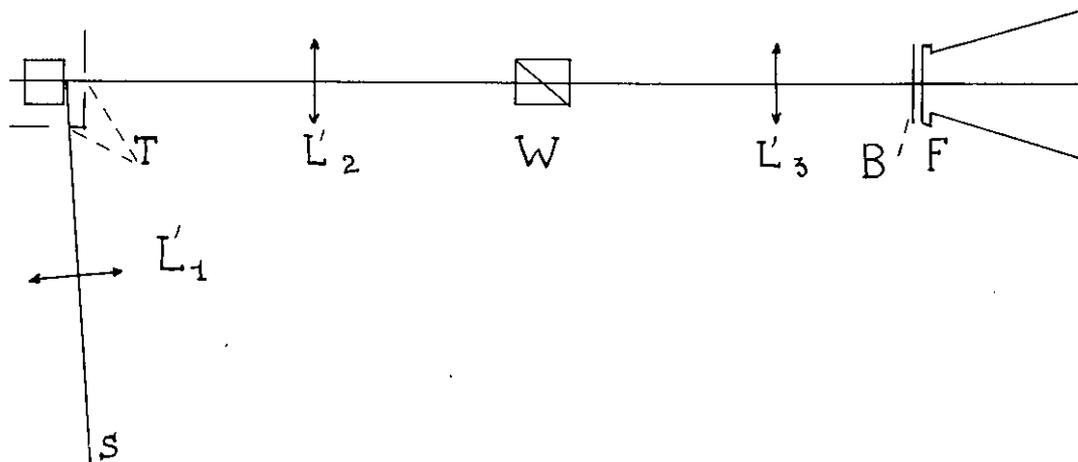


Figure 12 - Schéma du montage ayant servi aux mesures de luminescence. S : source lumineuse ; L'₁, L'₂, L'₃ : lentilles en silice ; E : échantillon ; T : trou ; W : Wollaston ; B : bilame 1/2 onde ; F : fente du spectrographe (SP)

CHAPITRE 5

APPAREILLAGE UTILISE

I - Cryostat -

La figure 10 le représente. Cet appareil, construit au laboratoire A. Cotton de Bellevue, est du même type que l'appareil réalisé par Barbaron (44) :

- le récipient à hydrogène est en silice
- le récipient à azote est en métal
- les fenêtres en silice, collées à la picéine sur le métal, sont maintenues à la température ordinaire grâce à un jet continu d'air comprimé.

J'ai placé toutes les fenêtres dans le même plan horizontal, et remplacé le rodage silice-laiton, trop fragile, par un joint torique, en caoutchouc, maintenu entre deux plaques métalliques.

Dans les conditions normales d'utilisation, un litre d'hydrogène liquide s'évapore en sept heures. Les fenêtres en silice laissent passer les radiations de nombre d'onde inférieurs à 50.000 cm^{-1} .

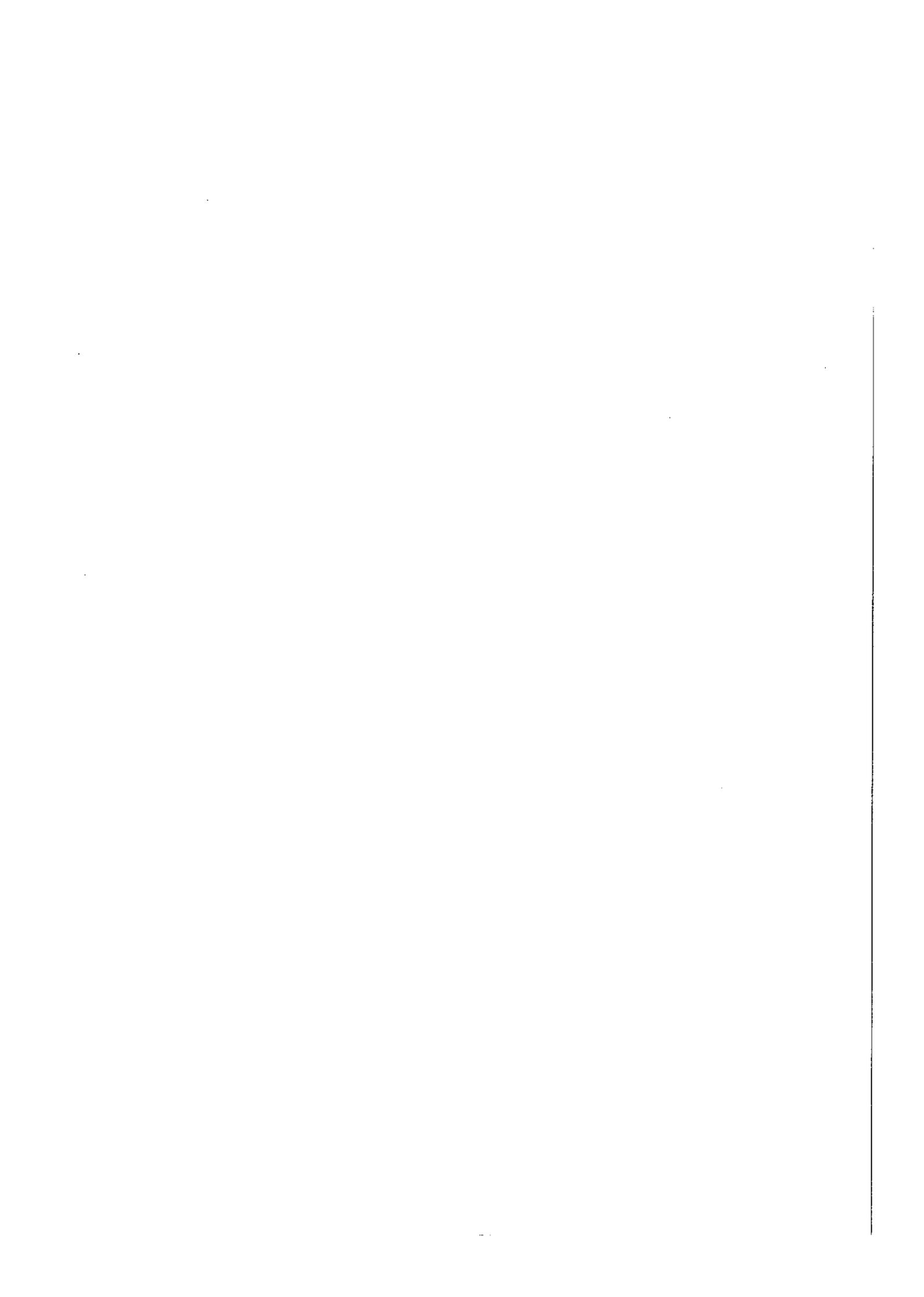
II - Montage ayant servi aux mesures d'absorption (figure 11) -

La lampe à hydrogène de Chalonge (45) utilisée fournit un spectre continu entre 2000 \AA (50.000 cm^{-1}) et le rouge.

Le faisceau lumineux issu de la partie centrale de la lampe L est rendu parallèle par une lentille de silice L_1 ; la substance à étudier est placée dans le cryostat, entre deux disques de silice, devant un trou qui sert de diaphragme.

Ce diaphragme est placé dans le plan focal de la lentille de silice L_2 . Le faisceau traverse ensuite un prisme de Wollaston W, qui le sépare en deux faisceaux correspondant aux deux vibrations horizontales et verticales.

La lentille L_3 donne du diaphragme deux images sur la fente F du spectrographe. Une bilame demi-onde, placée devant la fente, rend horizontales les vibrations qui forment les deux images. Elles sont ainsi transmises de la même façon par le spectrographe et se prêtent à des comparaisons photométriques correctes. (46).



CHAPITRE 6

TRANSITIONS S-S DE C₆H₆ ET DE C₆D₆

I - Introduction -

J'ai étudié les spectres d'absorption électronique et de luminescence du benzène C₆H₆ solide à 20° K.

Des recherches sur ce sujet ont été déjà faites à 77° K, et à 20° K, mais il restait des points obscurs. C'est pourquoi j'ai pensé, pour utiliser une méthode qui a si bien réussi à Ingold, qu'il serait bon d'effectuer une étude parallèle entre le benzène et l'hexadeutérobenzène C₆D₆. Les conclusions tirées de l'étude du benzène pourront être contrôlées en les essayant à la molécule isotope.

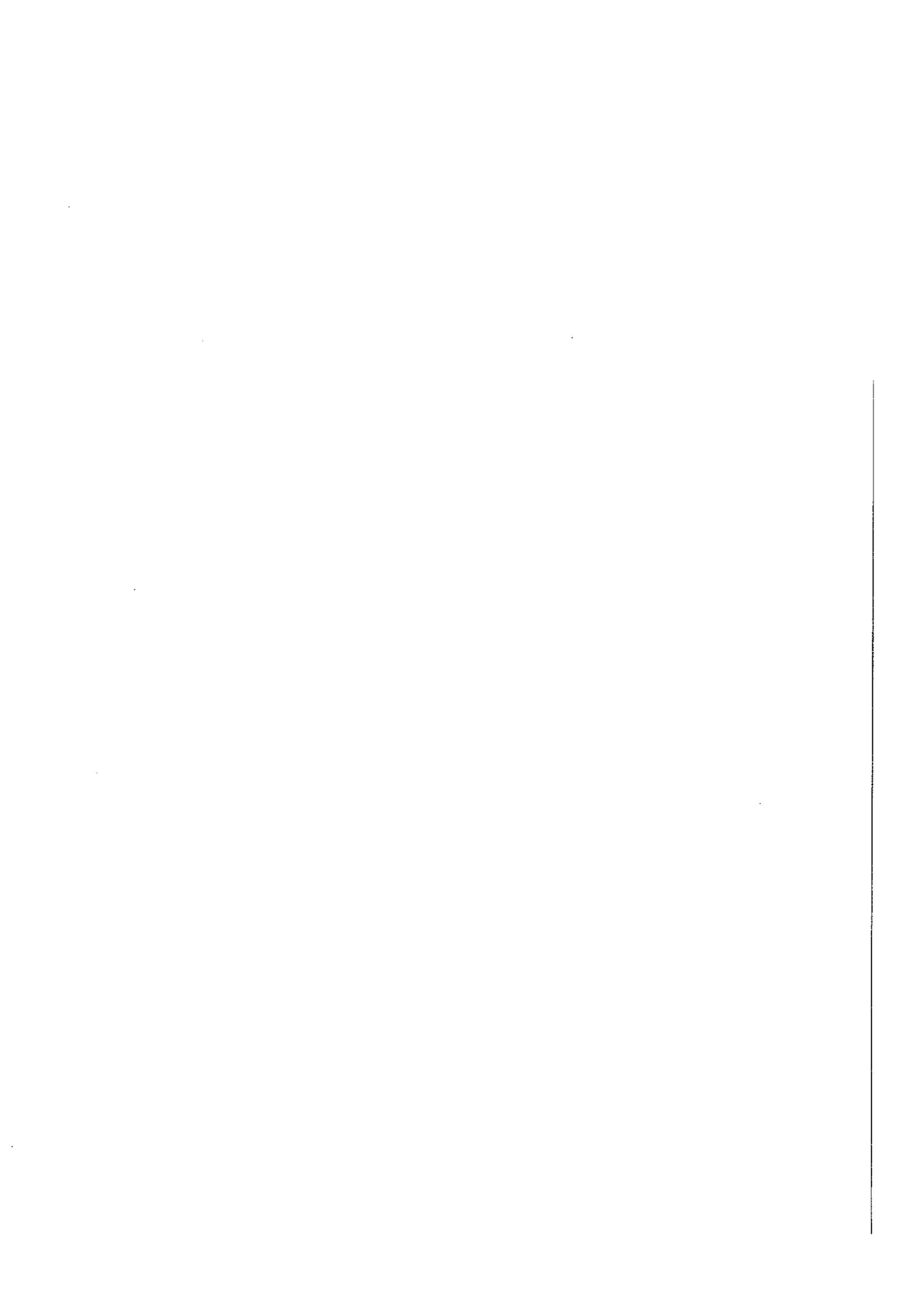
De plus, les spectres de vibration et les spectres électroniques du benzène et de l'hexadeutérobenzène à l'état de vapeur ont donné lieu à de nombreux travaux ; j'en rappellerai d'abord les résultats, car il me serviront à interpréter ceux que j'ai obtenus.

Grâce aux travaux d'Ingold et de ses collaborateurs (47) sur les spectres de fluorescence, d'absorption U-V et I-R et de diffusion Raman du benzène et de tous ses composés deutérés, on possède tous les renseignements concernant les fréquences et les symétries des vibrations de l'état fondamental, et du premier état singulet excité du benzène et de l'hexadeutérobenzène .

Les études sur le benzène en phase condensée et la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la vapeur (Sponer, Nordheim, Sklar, et Teller-(48)- pour l'absorption U-V et Halford et Schaeffer-(49)- pour l'absorption I-R) ont montré qu'il ne se produit pas de déplacements notables de fréquences des vibrations moléculaires par condensation.

Fruhling (50) n'a observé aucune modification de fréquence Raman des vibrations internes quand on passe du liquide au cristal, même lorsque le cristal se trouvait à basse température ou soumis à une haute pression. Biswas (51) a montré qu'il en était de même pour de nombreux dérivés du benzène entre 290 et 90° K .





	A.S.M.O.	A.S.M.O.C.I.	S.E.M.O.	V.B.	Pariser
$1A_{1g}$	0 eV	0 eV	0 eV	0 eV	0 eV
$1B_{2u}$	5,9	4,4	4,9	4,7	4,710
$1B_{1u}$	7,3	9,0	5,3		5,960
$1E_{1u}$	9,8	9,9	7,9	7,9	6,548
$1E_{2g}$	10,9	7,7		6,6	8,201
$3B_{1u}$	3,1	4,1	4,0	2,6	3,590
$3B_{2u}$	5,8	8,2	4,9		4,710
$3E_{1u}$	4,4	4,7	4,45	5,8	4,149

Tableau I - Energies des niveaux électroniques du benzène calculées par différentes méthodes.

A.S.M.O. : Parr, R.C. ; Craig, O.P. ; Ross, I.C.
J. Chem. Phys. 1950, Vol. 28, p. 1561.

A.S.M.O.C.I. : idem.

S.E.M.O. : R. Pariser et R.C. Parr, J. Chem. Phys. 1953,
Vol. 21, p. 676.

V.B. : A.L. Sklar, J. Chem. Phys., 1937, Vol. 5, p. 669.
R. Pariser : J. Chem. Phys., 1956, Vol. 24, p. 250.

Symétrie du niveau électronique	$1B_{2u}$	$1B_{1u}$	$1E_{2g}$	$1E_{1u}$	Symétrie du Produit
Symétrie de la vibration	β_{1g}	β_{2g}	ϵ_{2u}	ϵ_{1g}	A_{2u}
	ϵ_{2g}	ϵ_{2g}	β_{1u}, β_{2u} ϵ_{1u}	$\epsilon_{2g}, \alpha_{1g}$ α_{2g}	E_{1u}

Tableau II -

D'autre part, de très nombreuses études théoriques ont été faites sur la molécule libre du benzène, afin de déterminer les énergies des différents niveaux électroniques excités.

J'ai rassemblé dans le tableau "I" les principaux résultats obtenus par les théoriciens utilisant différentes méthodes d'approximation. On y voit qu'ils s'accordent tous pour attribuer à l'état singulet excité le plus bas la symétrie ${}^1B_{2u}$, et pour le premier état triplet la symétrie ${}^3B_{1u}$.

II - Considérations générales sur les spectres d'absorption et de fluorescence du benzène gazeux -

La molécule de benzène a, dans l'U-V, trois spectres d'absorption qui diffèrent par leur intensité:

1°) Le spectre débutant à 1760 \AA , et s'étendant vers les faibles longueurs d'onde, est le plus intense des trois (la force de l'oscillateur liée à la transition est égale à $f=1,2$).

On rattache, généralement, ce spectre à la transition ${}^1A_{1g} - {}^1E_{1u}$ qui est une transition permise avec un moment dipolaire situé dans le plan de la molécule.

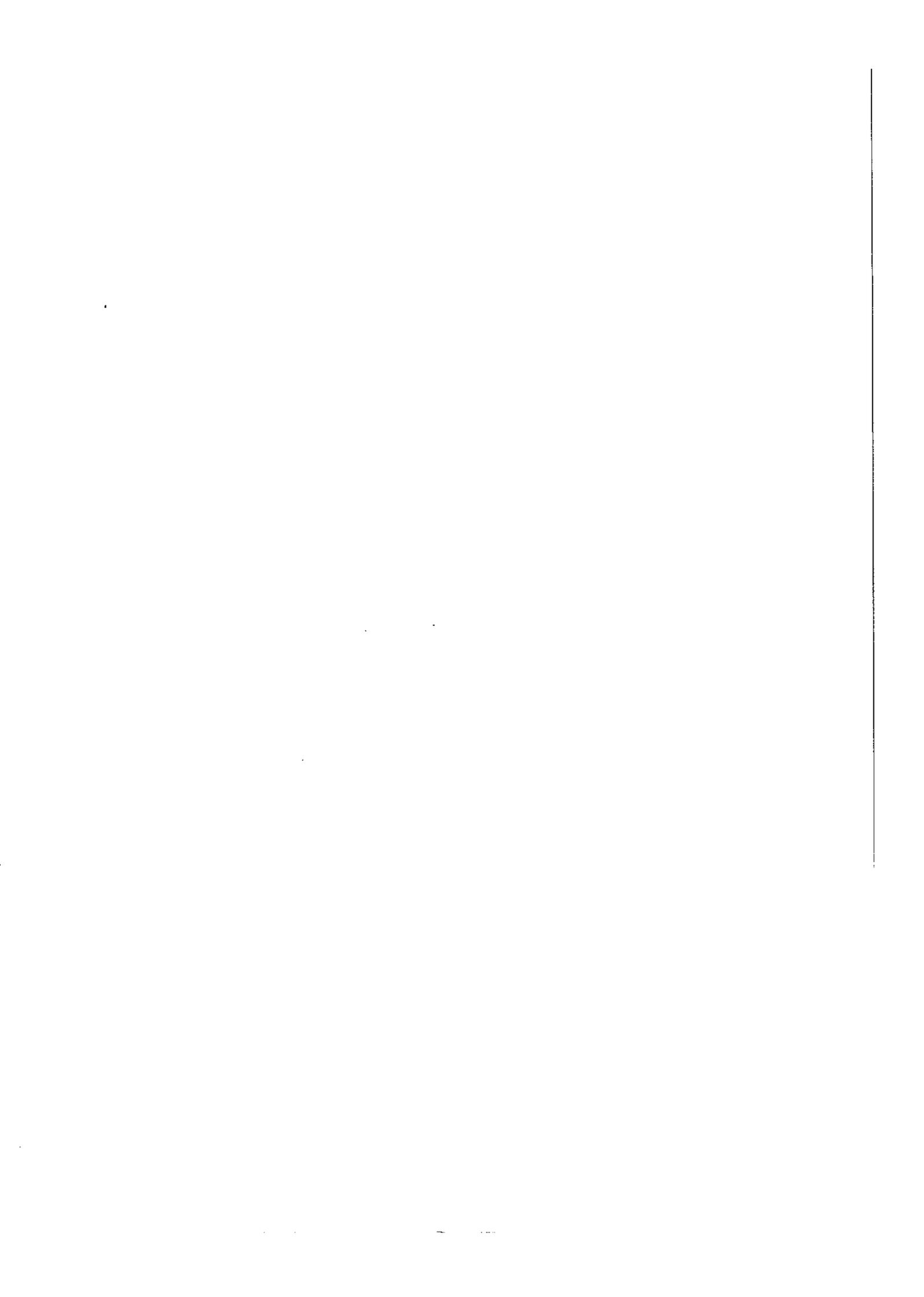
2°) Le spectre débutant à 2000 \AA , et s'étendant vers les faibles longueurs d'onde a une intensité moyenne ($f=0,12$).

Pour l'expliquer, on a beaucoup hésité entre les deux transitions interdites suivantes :

$$\begin{array}{l} {}^3A_{1g} - {}^1B_{1u} \\ \text{et } {}^1A_{1g} - {}^1E_{2g} . \end{array}$$

Un récent travail de Potts (52) a confirmé la première attribution.

3°) Le spectre de plus faible intensité ($f=0,001$) débute à 2600 \AA ; on le rattache, généralement, à la transition interdite ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$.



Si la transition est interdite, la transition électronique pure $0'' - 0'$ n'apparaît ni dans le spectre d'absorption ni dans le spectre de fluorescence. Mais, les niveaux vibrationnels peuvent apparaître par l'effet, sur la fonction d'onde électronique φ_I , de la perturbation $\frac{\partial V}{\partial q}$ due aux mouvements des noyaux représentés par la coordonnée normale q . La fonction d'onde perturbée φ_I'

$$\varphi_I' = \varphi_I + \sum_P \left(\frac{\langle \varphi_I | \frac{\partial V}{\partial q} | \varphi_P \rangle}{E_I - E_P} \right) \cdot \varphi_P \cdot q \quad (6,1)$$

-où φ_I et φ_I' sont les fonctions d'onde non perturbée et perturbée du niveau considéré, et,
-où φ_P est la fonction d'onde du niveau perturbateur, présente grâce à φ_P , les propriétés de symétrie d'une translation.

E_I et E_P sont les énergies respectives des niveaux perturbé et perturbateur, et,
 V est le potentiel des électrons de la molécule.

L'effet perturbateur sera d'autant plus important que E_P est plus près de E_I .

Dans le cas de la molécule de benzène, de symétrie D_{6h} , les deux symétries de translation possibles sont E_{1u} (dipôle situé dans le plan de la molécule) et A_{2u} (dipôle perpendiculaire à ce plan). Cela exige que le produit des représentations $\Gamma = \Gamma(\varphi_P) \Gamma(\varphi_0)$, où φ_0 représente la fonction d'onde de l'état fondamental, contienne $\Gamma(M)$ — avec $\Gamma(M) = A_{2u}$ ou E_{1u} — et que l'on ait :

$$\Gamma(\varphi_I) \cdot \Gamma(q) \cdot \Gamma(\varphi_P) = A_{1g}$$

On explique ainsi l'origine des spectres d'absorption débutant à 2600 Å et 2000 Å.

Le tableau II indique les types de vibrations qui peuvent intervenir et donner lieu à une transition et les symétries des produits.

Ainsi, dans le cas du niveau singulet de symétrie ${}^1B_{2u}$, les vibrations ϵ_{2g} peuvent provoquer une tran-

1

1

-sition, car on a $B_{2u} \times \epsilon_{2g} = E_{1u}$.

Remarquons, à ce propos, que rien dans ce cas ne distingue les niveaux électroniques ${}^1B_{2u}$ et ${}^1B_{1u}$; pour ce dernier les vibrations ϵ_{2g} peuvent provoquer aussi une transition E_{1u} . La molécule du benzène possède quatre vibrations de symétrie ϵ_{2g} . Leurs fréquences à l'état fondamental sont : 608, 1178, 1600, 3047 cm^{-1} et, au premier état excité 521, 1130, 1470, et 3080 cm^{-1} .

Pour expliquer la différence d'intensité entre les spectres d'absorptions débutant à 2600 Å ($f = 0,001$) et à 2200 Å ($f = 0,12$) pourtant tous les deux liés à des transitions interdites, Herzberg et Teller tiennent compte de l'effet perturbateur créé par le voisinage du niveau électronique ${}^1E_{1u}$, correspondant à une transition permise.

L'effet de perturbation sur l'intensité est proportionnel à :

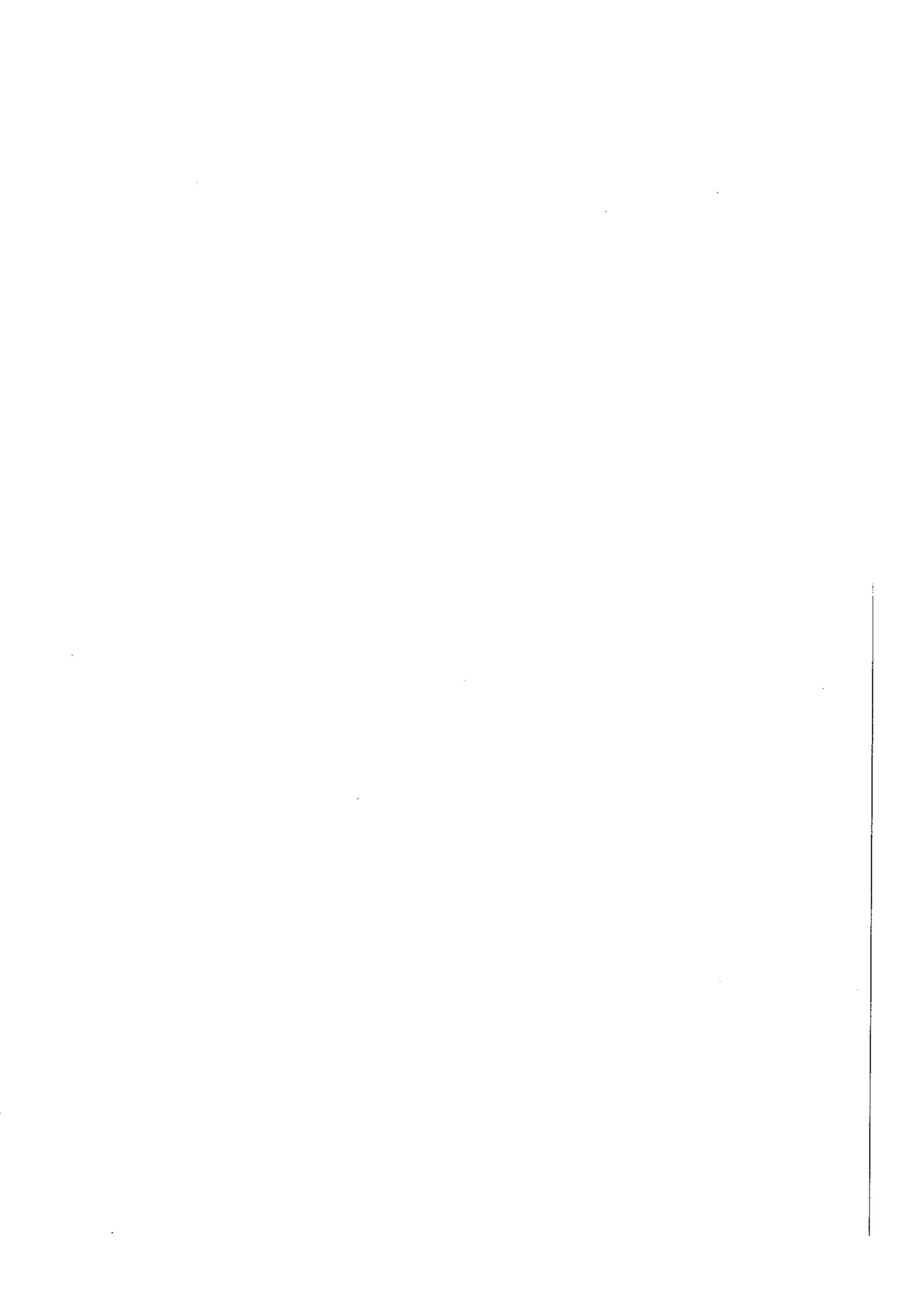
$$\left[\frac{\varphi_I \left| \frac{\partial V}{\partial q} \right| \varphi_P}{E_I - E_P} \right]^2, \text{ car l'intensité est}$$

proportionnelle à $|M_{0-1}|^2$ (voir au chapitre 1, la relation qui lie le coefficient d'absorption d'Einstein B au moment dipolaire de transition).

φ_P et E_P représentent la fonction d'onde et l'énergie du niveau électronique perturbateur qui est, rappelons-le, permis par la symétrie ; φ_I et E_I celles du niveau perturbé interdit par la symétrie ; $\frac{\partial V}{\partial q}$ est l'opérateur de l'énergie de perturbation due aux vibrations ϵ_{2g} .

Comme on le voit, plus le niveau perturbé sera proche du niveau perturbateur, plus il sera perturbé. On explique ainsi l'intensité relativement plus forte du spectre débutant à 2200 Å par rapport à celle du spectre débutant à 2600 Å.

Dans la molécule hexagonale et plane du benzène les vibrations ϵ_{2g} consistent en la superposition de deux mouvements des atomes de carbone : un mouvement radial et un mouvement tangentiel. Graig (53) et Murrell et Pople (54) ont montré que, des quatre vibrations moléculaires de symétrie ϵ_{2g} qui rendent la transition ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ permise, l'une d'elles (608 cm^{-1})





	Fréq. (cm^{-1}).	p'	p''	s
A	38090 + 521 + 923p' - 992p'' - 161s	0 - 7	0 - 2	0 - 3
B	38090 - 608 + 923p' - 992p'' - 161s	0 - 4	0,1	0 - 3
C	38090 + 2 X 521 - 608 + 923p' - 161s	0 - 4		0 - 3
D	38090 + 521 - 2 X 608 + 923p' - 161s	0 - 2		0,1
E	38090 + 1470 + 923p' - 161s	0 - 3		0,1
F	38090 - 1600 - 161s			0,1
G	38090 + 521 + 2 X 243 + 923p' - 161s	0 - 2		0 - 2
H	38090 - 608 + 2 X 243 + 923p'	0,1		
I	38090 + 2 X 243 + 923p'	0,1		
J	38090 + 923p' - 161s	0,1		1,2
K	38090 + 521 + 2 X 513 + 923 p'	0 - 3		

Tableau III - Principales séries de bandes d'absorption du spectre du benzène.

F.M. Garforth et C.K. Ingold - Journal of Chem. Soc. 1948, p. 419.

(Les nombres des 3 dernières colonnes indiquent les limites des variations des entiers p' p'' s

	Fréq. (cm^{-1})	p'	p''	s
A	38090 + 521 - 992p'' - 161s		0 - 4	0 - 5
B	38090 - 608 + 923p' - 992p'' - 161s	0,1	0 - 5	0 - 5
C	38090 + 2 X 521 - 608 - 992p'' - 161s		0 - 2	0 - 4
D	38090 + 521 - 2 X 608 + 923p' - 992p'' - 161s	0,1	0 - 4	0 - 4
E	38090 + 2 X 521 - 1600 - 992p''		0,1	
F	38090 - 1600 - 992p'' - 161s		0 - 4	0 - 5
G	38090 + 521 - 608 - 1600 - 992p'' - 161s		0 - 3	0 - 4
H	38090 - 608 + 2 X 243 - 992p''		0,1	
I	38090 + 2 X 243 - 992p''		0,1	

Tableau IV - Principales séries de bandes du spectre de fluorescence du benzène.

F.M. Garforth et C.K. Ingold - Journal of Chem. Soc. 1948, p. 429

crée un effet perturbateur beaucoup plus grand que les trois autres et introduit plus facilement le mélange des deux états ${}^1B_{2u}$ et ${}^1E_{1u}$.

S'il en est ainsi, les séries de bandes faisant intervenir cette vibration doivent apparaître plus intensément que les autres. Ceci se vérifie sur les spectres d'absorption et de fluorescence de la vapeur de benzène (47).

Ingold et ses collaborateurs ont classé les différentes bandes du spectre d'absorption du benzène, à l'état de vapeur, en plusieurs séries, faisant intervenir à la fois des vibrations de l'état excité et des vibrations de l'état fondamental.

Le tableau III reproduit cette classification. On retrouve la plupart de ces séries dans le spectre de la fluorescence, comme on peut le vérifier sur le tableau IV, mais avec des intensités différentes.

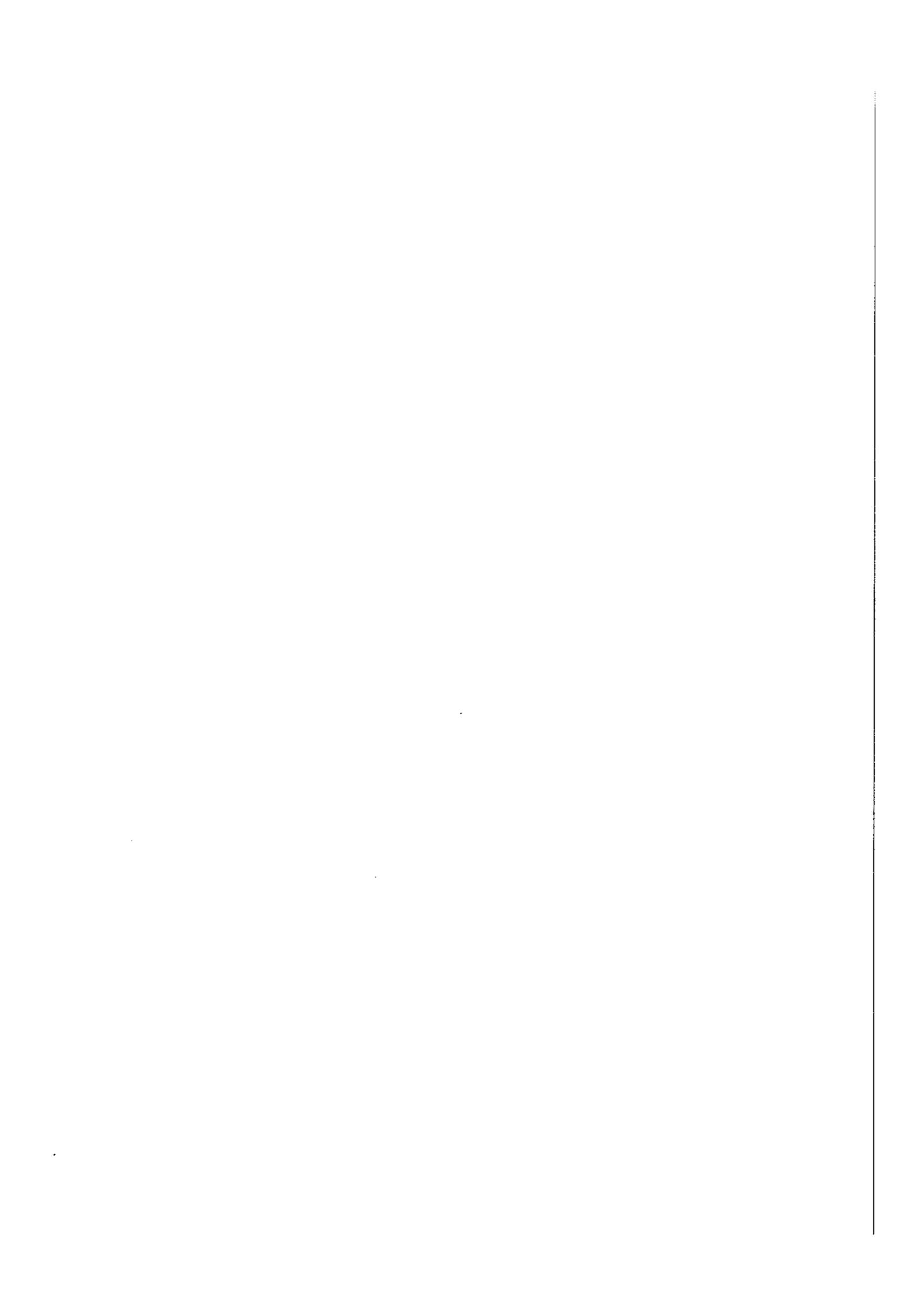
C'est ainsi que la série A de faible intensité en fluorescence est très intense en absorption. Son homologue, la série B, présente exactement les caractéristiques contraires : de faible intensité en absorption, elle est très intense en fluorescence. La série A est liée à une transition $0'' \rightarrow 1'$, et la série B à une transition $1'' \rightarrow 0'$.

La statistique de Boltzmann, selon laquelle la molécule a plus de chances de se trouver au niveau vibrationnel zéro qu'au niveau vibrationnel 608 cm^{-1} (${}^1A_{1g}$) ou 521 cm^{-1} (${}^1B_{2u}$) explique les variations d'intensité entre les deux spectres.

Remarquons que les séries les plus intenses en absorption font intervenir les vibrations e_{2g} (A,B,C,D,E,F) et que la plus intense de toutes est la série A, laquelle fait intervenir 521 cm^{-1} , ce qui est en accord avec les calculs de Craig, et de Murrell et Pople.

Soulignons, avant de terminer avec les spectres de la vapeur, que dans le spectre d'absorption, Sponer et ses collaborateurs (48) ont mis en évidence des fréquences liées aux rotations des molécules.





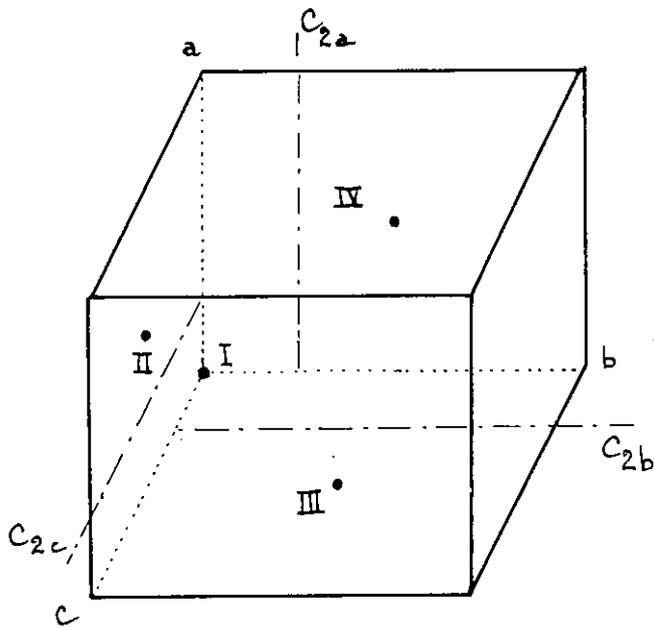


Figure 13 : Maille élémentaire du monocristal du benzène

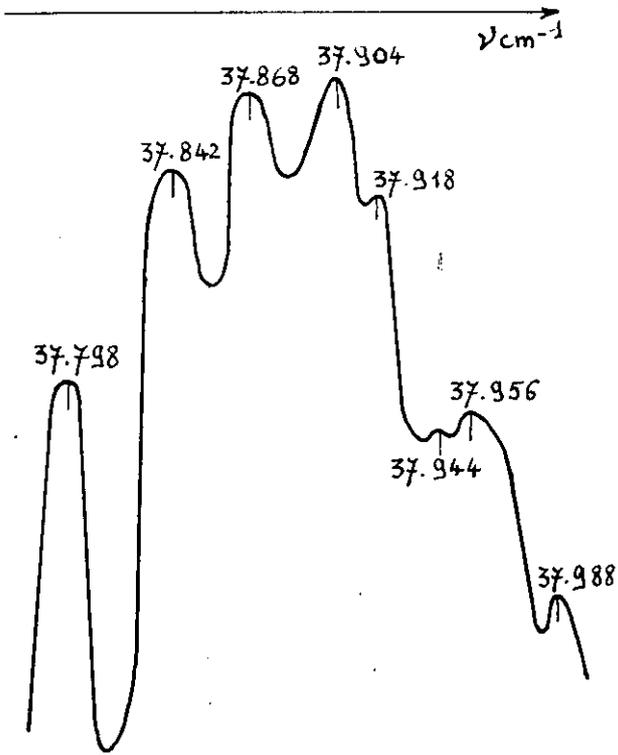


Figure 14 : Microphotogramme du premier groupe de raies, vers le visible, du spectre d'absorption de C_6H_6 à $20^\circ K$ en lumière naturelle.

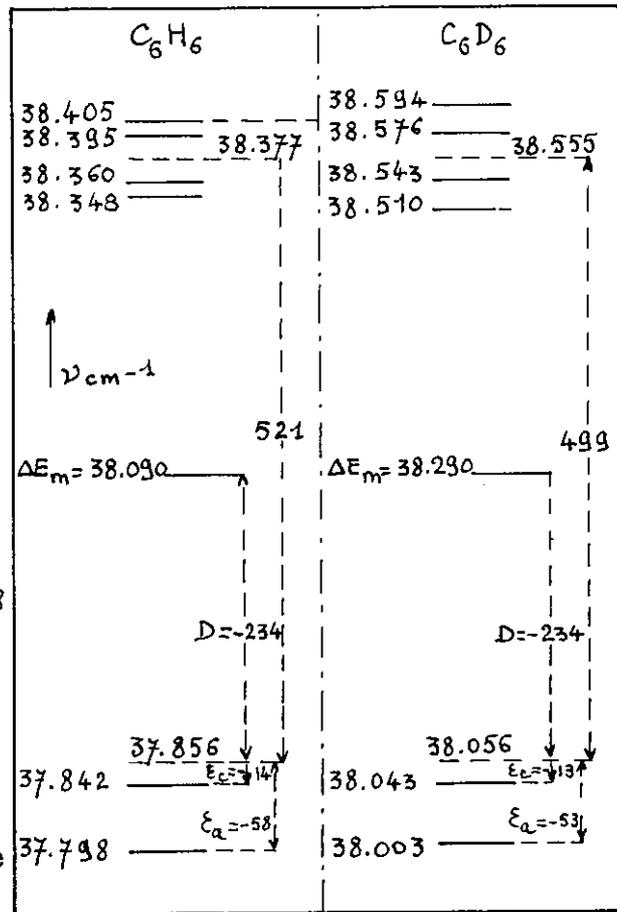


Figure 15

III - Etude des spectres d'absorption de C_6H_6 et C_6D_6 à 20 ° K
en lumière polarisée -

1°) Structure cristalline :

La structure cristalline du benzène a été étudiée d'abord par Cox (55), puis reprise par Cox et Smith (39). Le cristal orthorhombique appartient au groupe V_h^{15} . Les dimensions de la maille élémentaire sont $a = 7,460 \text{ \AA}$, $b = 9,666 \text{ \AA}$, $c = 7,034 \text{ \AA}$. Elle contient quatre molécules ($Z = 4$), I, II, III et IV.

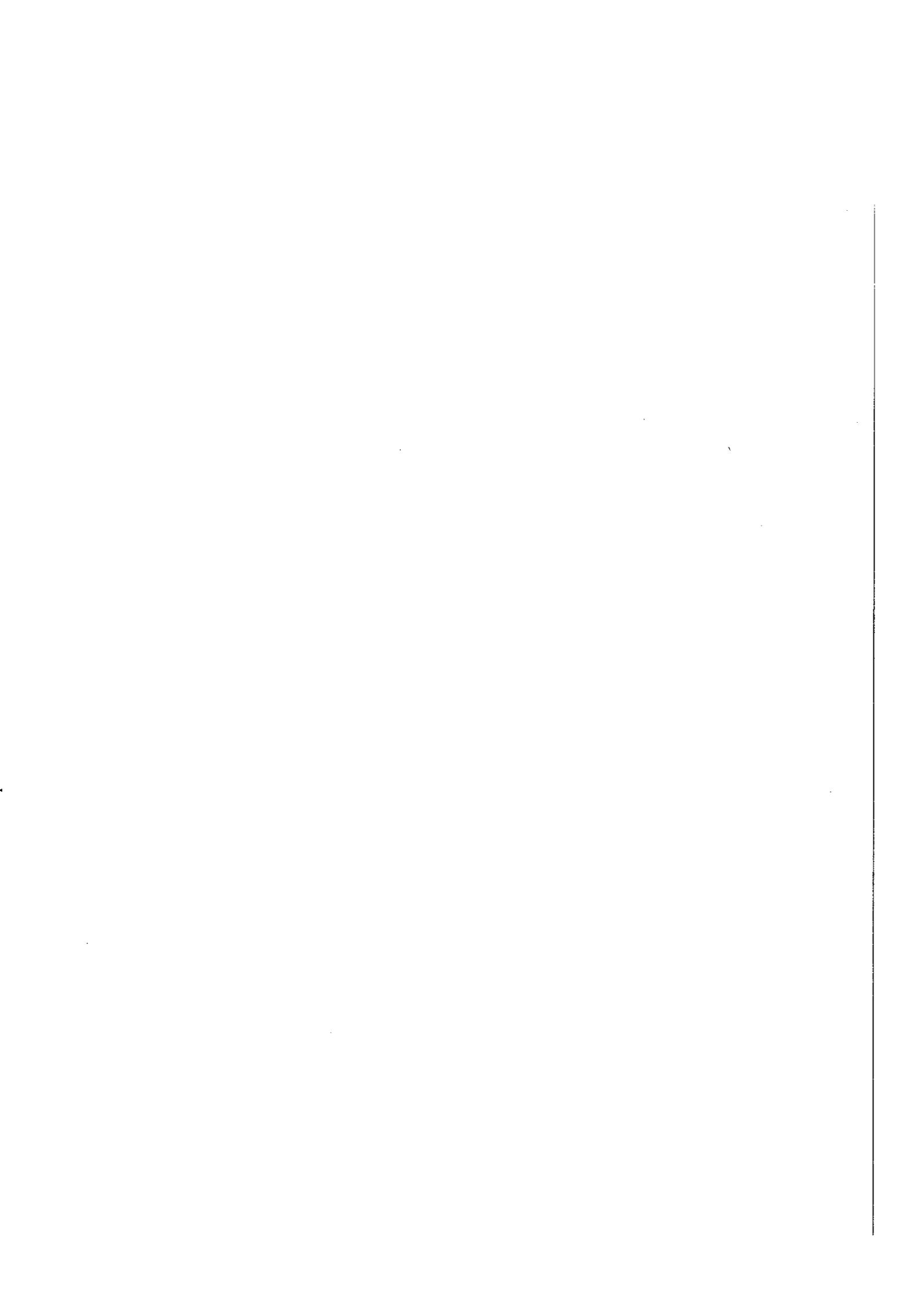
La figure 13 donne leur position dans la maille. La structure la plus satisfaisante obtenue d'après la diffraction aux rayons X attribuée à la molécule I, dont le centre coïncide avec l'origine des coordonnées, une normale à son plan qui fait un angle de 77° avec l'axe b , et 42° avec l'axe c . - Les trois autres molécules s'en déduisent par les opérations de symétrie du groupe V_h^{15} , dont les éléments sont un centre de symétrie à l'origine des coordonnées, trois axes binaires hélicoïdaux, parallèles aux trois axes a , b , c , et passant respectivement par $(0, 0, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, 0, 0)$ et $(0, \frac{1}{4}, 0)$, et trois plans de symétrie avec glissement.

2°) Travaux expérimentaux antérieurs :

Kronenberger (56) a obtenu le spectre du benzène solide en lumière non polarisée à 20° K . Ce spectre débute à 37.797 cm^{-1} . Broude, Medvedev et Prikhotjko (57) ont étudié le spectre du benzène en lumière polarisée à 83° K , sans être certains de l'orientation de leur lame. Ils ont observé un doublet à 37.786 et à 37.811 cm^{-1} , ayant des composantes nettement polarisées et se répétant avec une période voisine de 923 cm^{-1} . L'écartement D_e de 25 cm^{-1} , entre les deux premières raies polarisées, diminue à mesure que l'on s'éloigne vers l'U.V.. Le déplacement du spectre de Broude, Medvedev et Prikhotjko, qui débute à 37.786 cm^{-1} , par rapport à celui de Kronenberger, qui débute à 37.797 cm^{-1} , est lié à l'influence de la température.

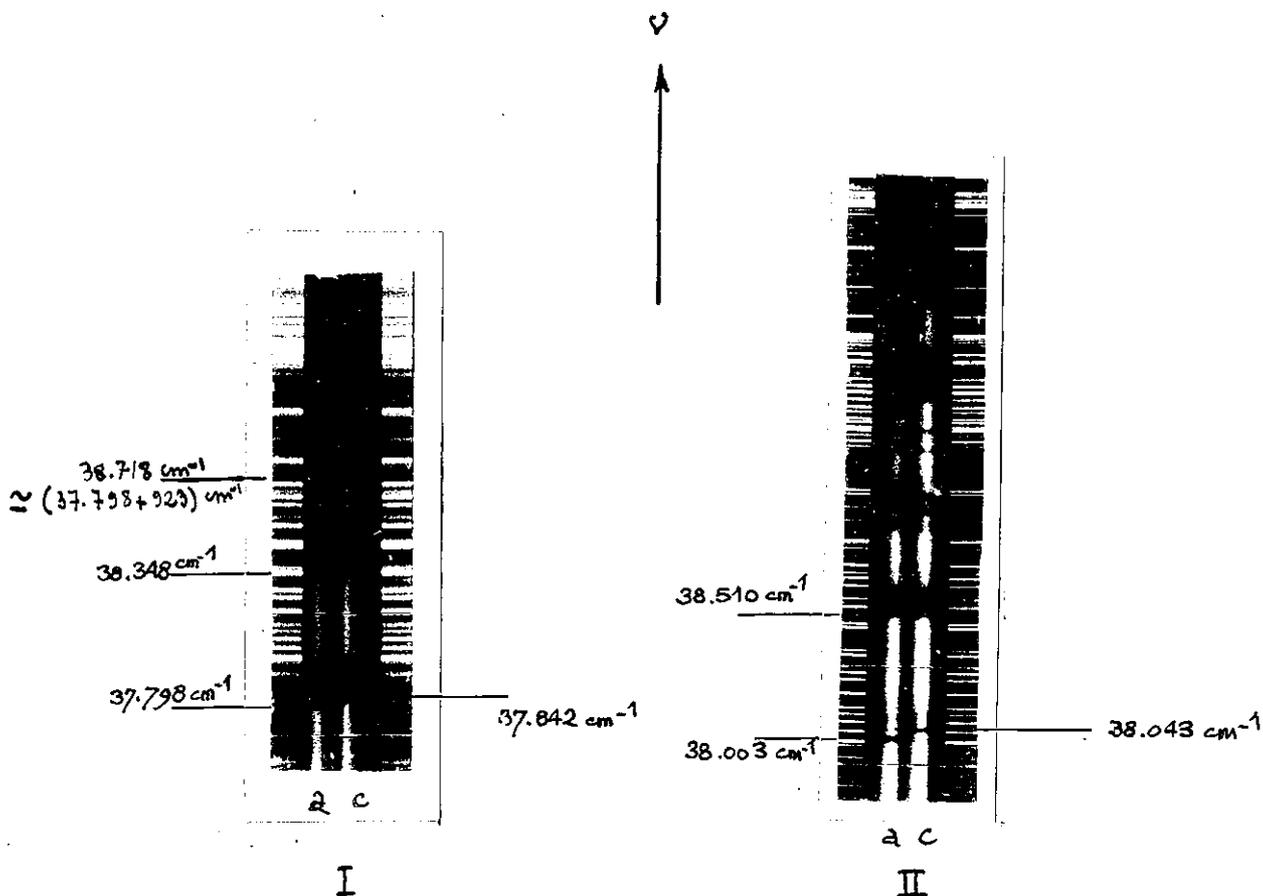
3°) Orientation des échantillons :

Le premier problème que j'ai eu à résoudre, pour reprendre fructueusement les travaux de Prikhotjko, était celui de déterminer l'orientation du cristal par rapport à la direction de l'éclairement.- Il a fallu, d'abord, déterminer le signe de la biréfringence, que je n'ai pas trouvé dans la littérature.



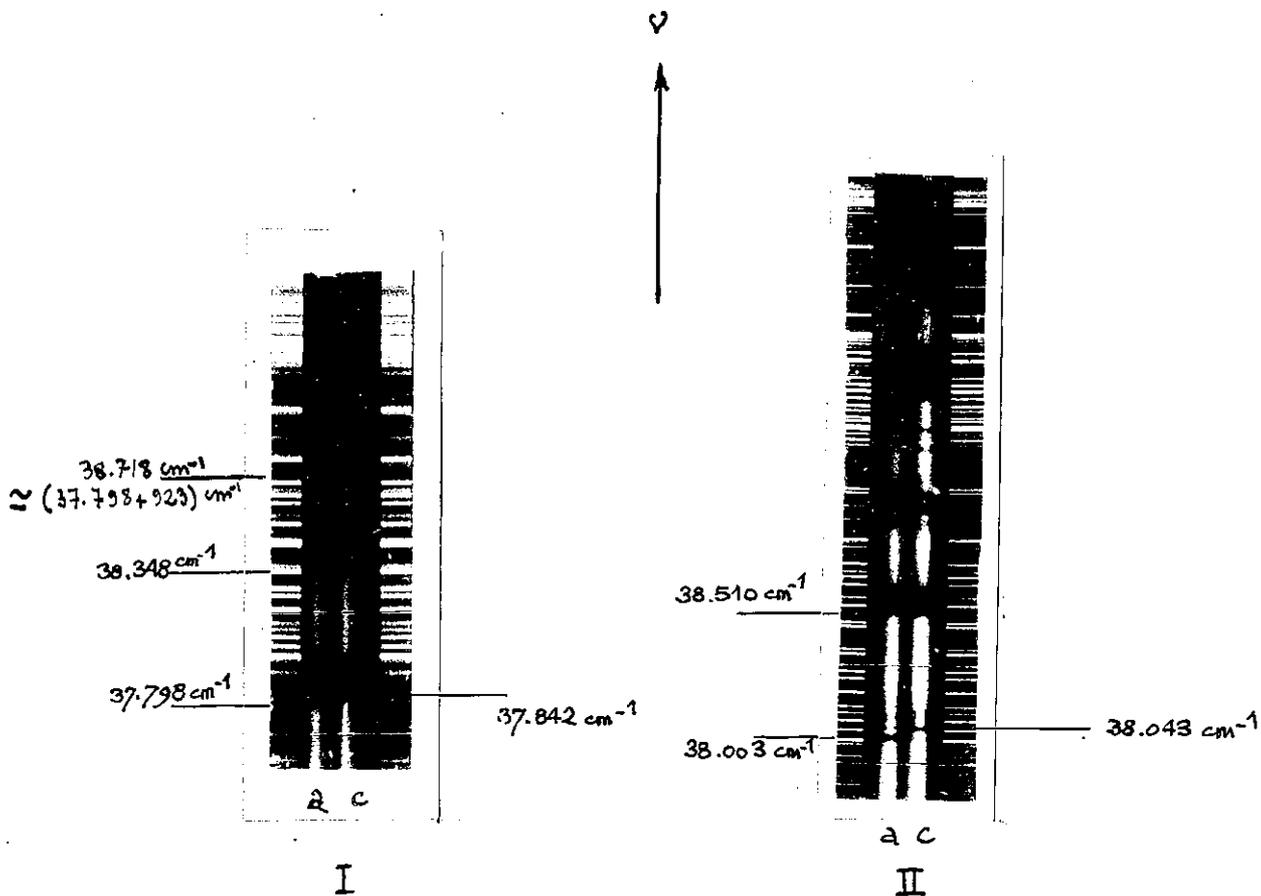
1

Vertical line on the right side of the page.



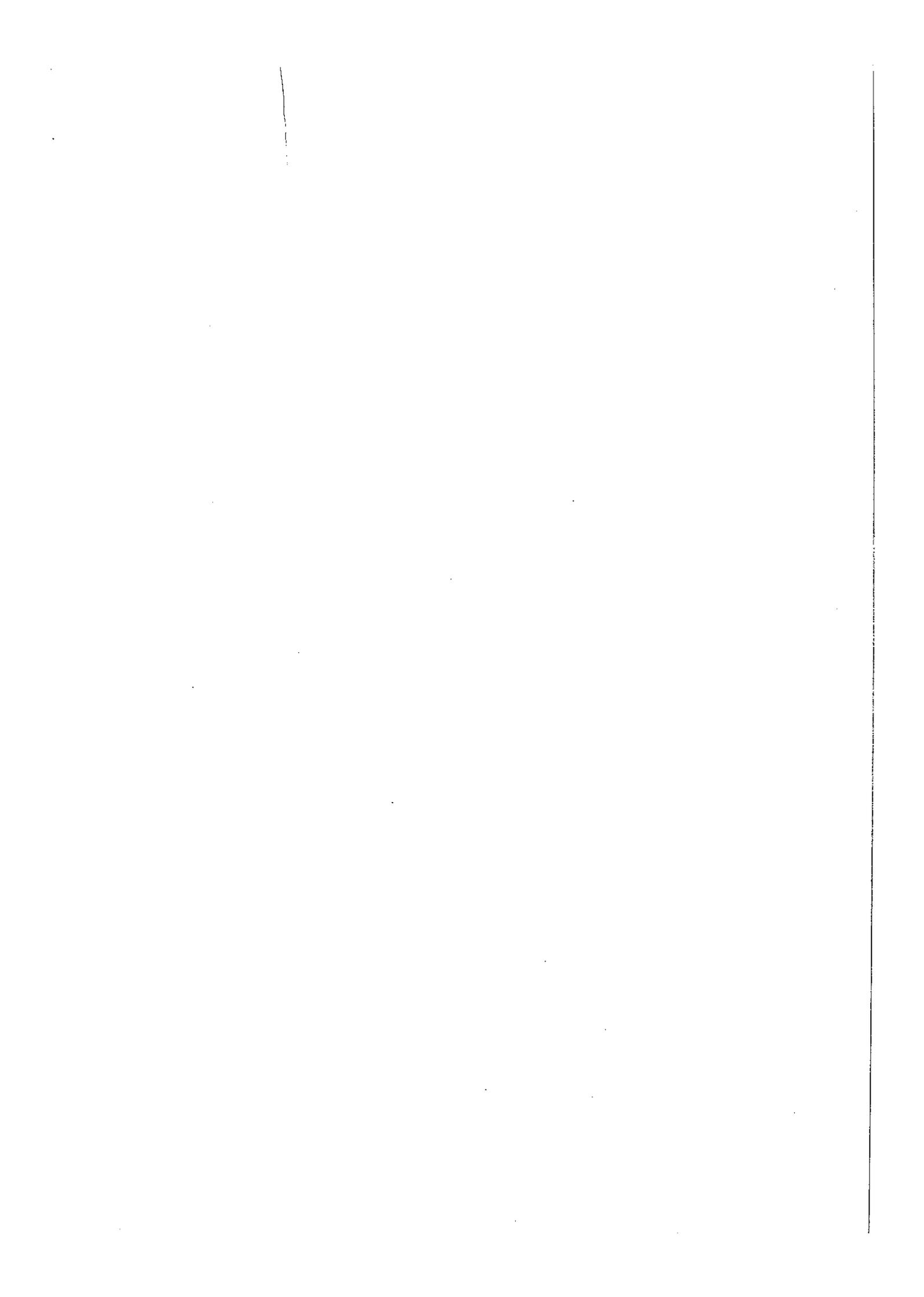
Cliché N° I - Spectre d'Absorption du Benzène à 20° K en lumière polarisée. Orientation de la lame cristalline : plan (a, c) - A gauche la direction de la polarisation est celle de l'axe a, à droite celle de l'axe c.

Cliché N° II - Spectre d'Absorption de l'hexadeutero-benzène à 20° K en lumière polarisée. Orientation de la lame cristalline : plan (a, c) - A gauche la direction de la polarisation est celle de l'axe a, à droite celle de l'axe c.



Cliché N° I - Spectre d'Absorption du Benzène à 20° K en lumière polarisée. Orientation de la lame cristalline : plan (\underline{a} , \underline{c}) - A gauche la direction de la polarisation est celle de l'axe \underline{a} , à droite celle de l'axe \underline{c} .

Cliché N° II - Spectre d'Absorption de l'hexadeutero-benzène à 20° K en lumière polarisée. Orientation de la lame cristalline : plan (\underline{a} , \underline{c}) - A gauche la direction de la polarisation est celle de l'axe \underline{a} à droite celle de l'axe \underline{c} .



Grace à un diagramme de Laüe, Gay et Lemanceau (58) ont identifié la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques avec l'axe b du cristal et la bissectrice de l'angle obtus avec l'axe a.

L'utilisation d'un quartz compensateur m'a permis d'établir que le cristal orthorhombique à une biréfringence positive et qu'il cristallise bien en lames minces (1 à 5 μ d'épaisseur entre deux lames de silice) perpendiculairement à l'axe b, axe de plus grand indice (comme le supposait, d'ailleurs, Prikhotjko).

A la température ordinaire, les axes cristallographiques a, b, c, correspondent, respectivement, aux axes n_p , n_g , n_m de l'ellipsoïde des indices.

Lorsqu'on abaisse la température, les deux pôles observés au microscope polarisant de Des Cloiseaux se rapprochent, le cristal devient uniaxe à une température probablement voisine de 200° K. Lorsque j'ai abaissé la température jusqu'à 77° K, j'ai observé que le cristal redevenait biaxe, mais avec inversion de la bissectrice obtuse et de la perpendiculaire au plan des axes optiques par rapport aux axes cristallographiques. La Bissectrice aiguë demeure parallèle à l'axe b.

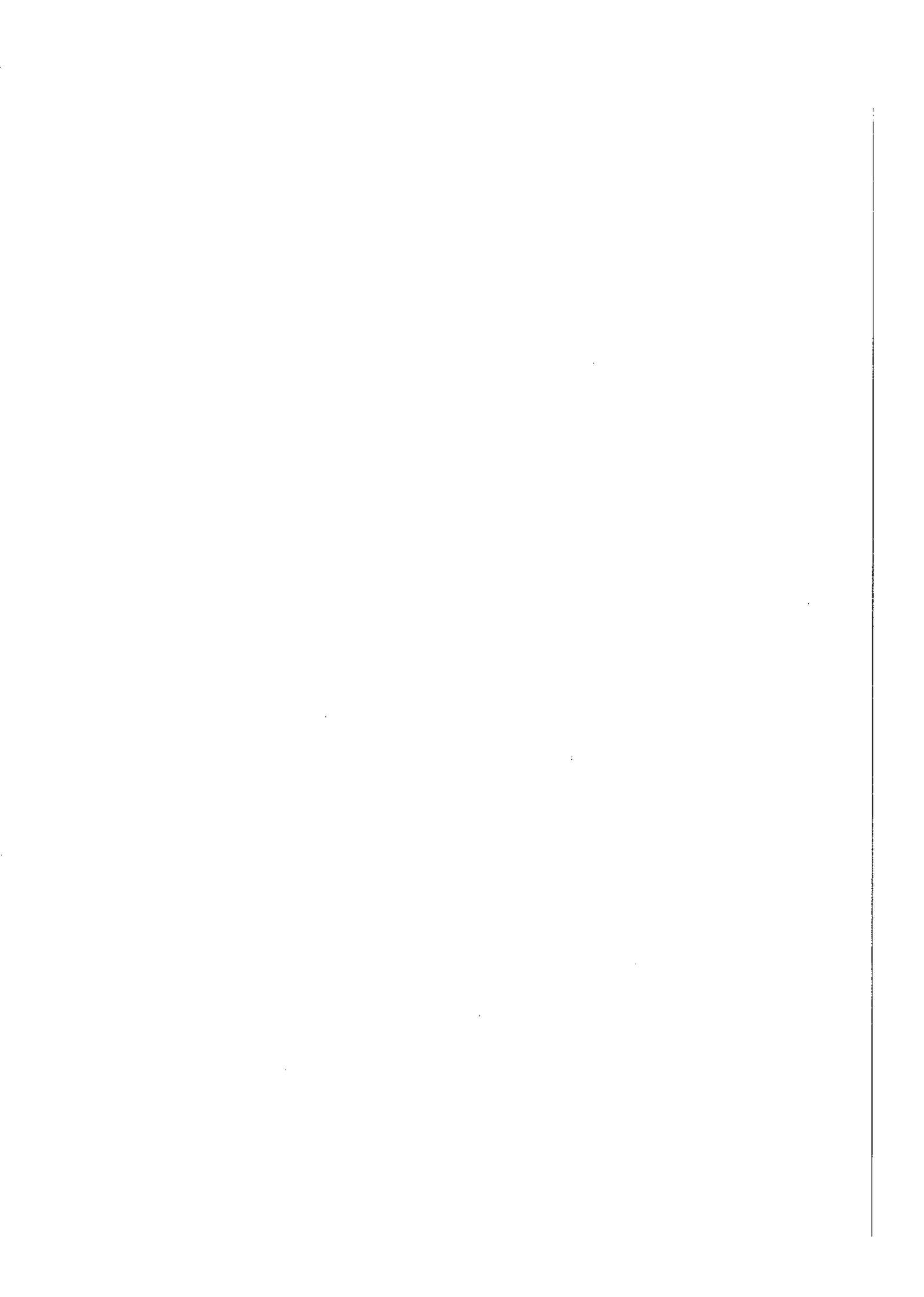
Le fait que les axes de l'ellipsoïde des indices restent parallèle aux axes a, b, c, déterminés à la température ordinaire, montre que la symétrie V_h^{15} du cristal n'est pas affectée par un abaissement de la température. D'ailleurs, comme l'ont vu Gay et Lemanceau (58), le diagramme de Laüe à la température de l'azote liquide ne montre aucune modification du système cristallin. Seules les taches de diffusion thermique ont disparu. On peut étendre cette conclusion jusqu'à 20° K, car aucune discontinuité de la chaleur spécifique n'a été détectée entre 4° K et 100° K.

La variation des axes optiques avec la température provient de la variation des distances intermoléculaires et de l'orientation des molécules dans la maille.

4°) Aspect des spectres d'absorption de C_6H_6 et C_6D_6

en lumière polarisée à 20° K :

Les clichés I et II reproduisent les spectres d'absorption du benzène et ceux de l'hexadéutérobenzène à 20° K,





Classe	Etat fondamental		Premier état excité	
	C_6H_6	C_6D_6	C_6H_6	C_6D_6
α_{1g}	992 3062	943 2293	923 3130	879 2340
β_{1u}	1010 3060	963 2290	985 (3130)	940 (2340)
α_{2g}	1326	1037	(1210)	(940)
β_{2u}	1648 1110	1571 825	(1510) (1010)	(1440) (750)
α_{2u}	671	496	513	382
β_{2g}	703 985	601 827	365 775	306 663
ϵ_{2g}	606 3047 1178 1596	577 2265 867 1551	521 3080 1130 1470	499 2320 830 1403
ϵ_{1u}	1485 1037 3080	1333 813 2294	(1470) (940) (3130)	(1320) (740) (2300)
ϵ_{1g}	849	662	585	454
ϵ_{2u}	405 970	352 793	243 706	208 590

Tableau V - Fréquences et symétries de vibrations moléculaires du benzène et de l'hexadeutéobenzène dans l'état fondamental et le premier état excité.

F.M. Garforth, C.K. Ingold et H.C. Pople - Journal of Chem. Soc., 1948, p. 506 et 507.

obtenus avec des lames cristallines de 1μ d'épaisseur environ, parallèles au plan (a c).

Ces spectres se présentent sous l'aspect d'une série de bandes se subdivisant elles-mêmes en plusieurs raies. On trouvera dans le tableau V les fréquences et les symétries des vibrations moléculaires de C_6H_6 et de C_6D_6 dans leur état fondamental et leur premier état singulet excité.

Les premières bandes débutant à 37.798 cm^{-1} pour C_6H_6 et 38.003 cm^{-1} pour C_6D_6 présentent deux raies fortement polarisées : les deux premières. Ces raies se répètent avec une période voisine de 923 cm^{-1} ($\propto 1g$) pour C_6H_6 , et de 879 cm^{-1} ($\propto 1g$) pour C_6D_6 .

La seconde bande, débutant à 38.348 cm^{-1} pour C_6H_6 ; et à 38.510 cm^{-1} pour C_6D_6 , ne présente aucune raie polarisée.

Cette bande se reproduit avec une période voisine de 923 cm^{-1} pour C_6H_6 et de 879 cm^{-1} pour C_6D_6 .

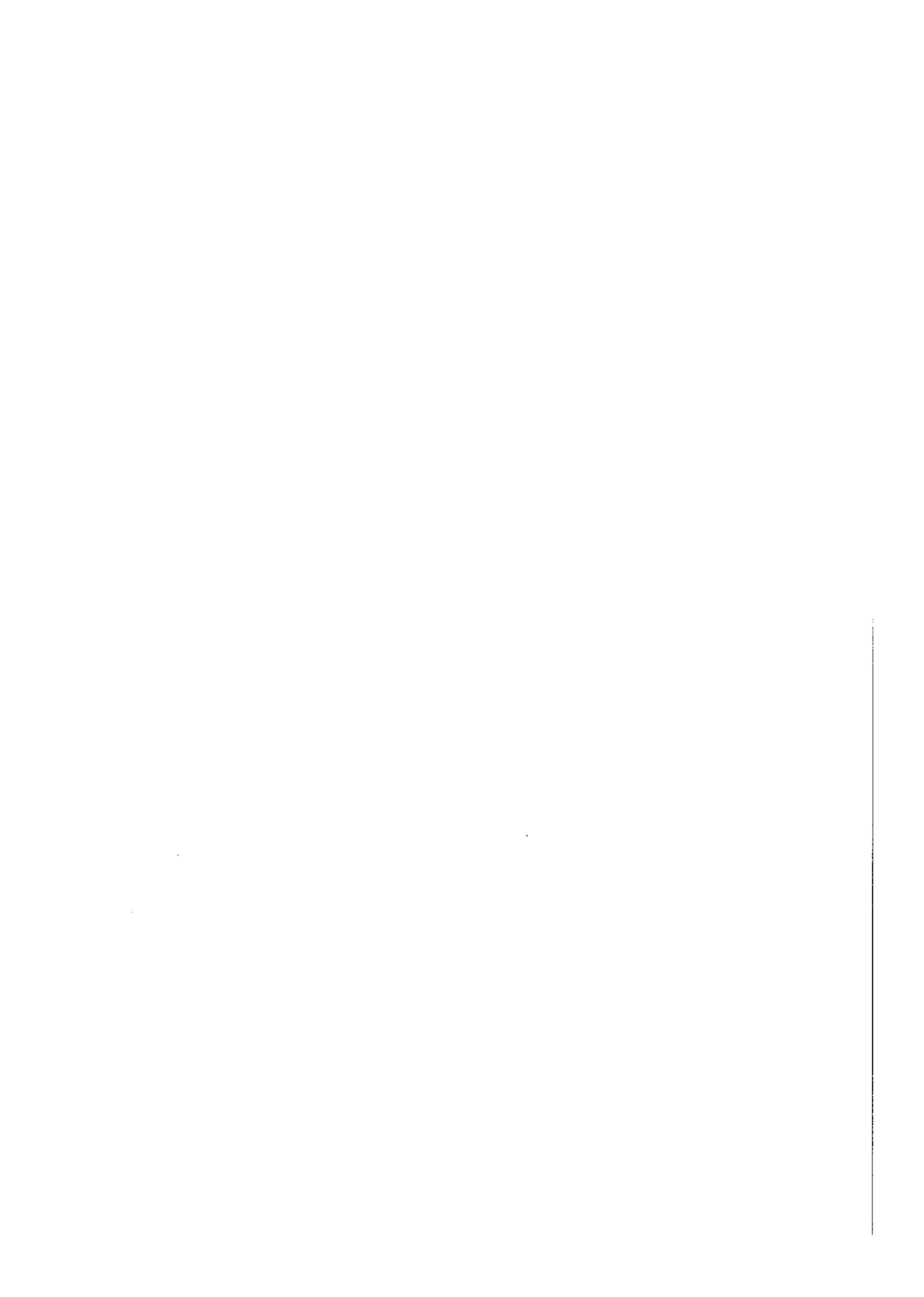
La structure de ces deux bandes va faire l'objet de l'étude détaillée qui suit.

5°) Structure de la première bande d'absorption :

a) Polarisation. Ecartement des raies. Symétrie de l'état singulet excité.

Dans le cas des deux cristaux, la première raie, située à 37.798 cm^{-1} pour C_6H_6 et à 38.003 cm^{-1} pour C_6D_6 , est polarisée parallèlement à l'axe a. La deuxième raie située à 37.842 cm^{-1} pour C_6H_6 et à 38.043 cm^{-1} pour C_6D_6 est polarisée parallèlement à l'axe c.

Ces écarts respectifs de 205 cm^{-1} et de 201 cm^{-1} entre les composantes a et c des deux cristaux sont à rapprocher de la différence de 200 cm^{-1} entre les transitions électroniques pures $0' - 0''$ des spectres de la vapeur de C_6H_6 (38.090 cm^{-1}) et de C_6D_6 (38.290 cm^{-1}). Ceci prouve que les actions intermoléculaires sont presque les mêmes dans les deux cristaux. L'écartement D_2 entre les deux raies différemment polarisées est voisin



de 40 cm^{-1} , dans les deux cas étudiés.

D'après les prévisions de Davydov (59), faites à partir de la structure cristalline de Cox (55), l'état singulet excité de plus basse énergie du benzène a la symétrie ${}^1B_{2u}$: en effet, la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$ doit se manifester dans le cristal par un doublet dont l'une des composantes dipolaires oscille le long de l'axe a et l'autre le long de l'axe c. Ceci permet de la distinguer de la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1u}$, pour laquelle on ne prévoit dans le cristal qu'une seule transition, polarisée parallèlement à l'axe b.

Cependant, par la théorie des groupes et en tenant compte des résultats radiographiques plus récents de Cox et Smith (39), Winston (38) avait pensé qu'une étude du cristal en lumière polarisée ne pouvait pas aider à distinguer ${}^1B_{2u}$ de ${}^1B_{1u}$, chacun des deux donnant lieu à trois transitions polarisées respectivement parallèles aux trois axes a, b, c.

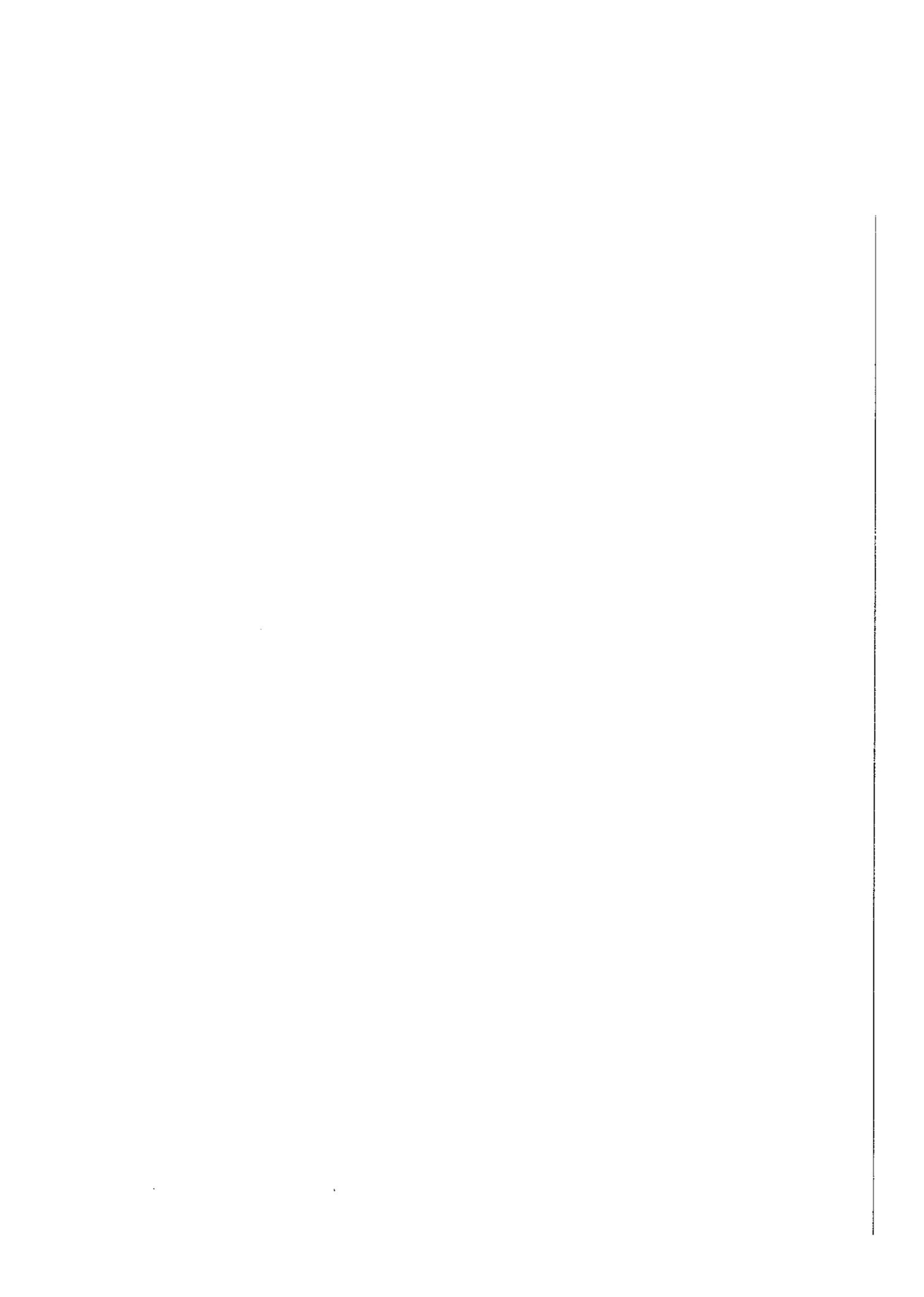
Fox et Schnepf (60) ont repris les travaux de Winston et ont cherché à calculer la position des différents niveaux et l'intensité des transitions correspondantes ainsi que la largeur de la bande excitonique dans les deux cas ${}^1B_{2u}$ et ${}^1B_{1u}$.

J'ai reproduit dans le tableau ci-dessous les résultats de Fox et Schnepf relatifs à la polarisation et à l'énergie (par rapport au centre de la bande) des états excitoniques (pour $\vec{K} = 0$) correspondant aux états moléculaires ${}^1B_{1u}$ et ${}^1B_{2u}$.

${}^1B_{1u}$				${}^1B_{2u}$		
Sym.	Polarisation	Energie en cm^{-1}		Sym.	Polarisation	Energie en cm^{-1}
B_{1u}	a	- 360		B_{1u}	a	-29
B_{3u}	c	- 180		B_{3u}	c	- 7
A_{2u}	b	+ 180		A_{1u}	Interdit	+ 7
A_{1u}	Interdit	+ 360		B_{2u}	b	+29

Entre les deux composantes a et c, le calcul prévoit donc un écartement ΔE de 22 cm^{-1} dans le cas de ${}^1B_{2u}$ et 180 cm^{-1} dans le cas de ${}^1B_{1u}$.





Benzène		Hexadeutérobenzène		
ν cm ⁻¹	Interprétation	ν ex.	ν cm ⁻¹	Interprétation
37.798	Polarisée // à l'axe a		38.003	Polarisée // à l'axe a
37.842	Pol. // à l'axe c		38.043	Pol. // à l'axe c
37.868	37.798 + 70	67	38.073	38.003 + 70
37.885	37.798 + 87	87	38.092	38.003 + 89
37.907	37.798 + 109 37.842 + 65	109 67	38.109	38.003 + 106 38.043 + 66
37.956	37.798 + 70 + 88	67+87		
37.987	37.842 + 145	138		

Tableau VI - Structure vibrationnelle de la première bande d'absorption de C₆H₆ et C₆D₆ à 20°K. Les chiffres de la colonne (ν ex) sont les valeurs obtenues par extrapolation à 20°K, à partir de la formule empirique de Muzishuma.

ν cm ⁻¹ des raies pol. // à a	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	ν cm ⁻¹ des raies pol. // à c	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	D ϵ	
<u>37.798</u>	0	<u>37.842</u>	0	44	
38.718	920	38.762	920	44	1X923=923
39.664	1866	39.691	1849	27	2X923=1846
40.600	2802	40.615	2773	15	3X923=2769
41.530	3732	41.541	3699	11	4X923=3692
42.445	4647	42.456	4614	11	5X923=4615

Tableau VII - Positions des raies différemment polarisées. D ϵ représente leur écartement respectif. Dans la dernière colonne, j'ai figuré ce qu'aurait dû être leur position par rapport à 37.798 cm⁻¹ (a) et 37.842 cm⁻¹ (c) si l'effet Craig-Hobbins n'existait pas.

Dans ces conditions, les résultats expérimentaux confirment l'attribution de la symétrie ${}^1B_{2u}$ au niveau singulet excité le plus bas du benzène, conformément aux conclusions de Davydov. Les raies polarisées parallèlement aux axes a et c sont respectivement liés à des transitions mettant en jeu les niveaux discrets de bande excitonique de symétrie B_{1u} et B_{3u} du groupe de symétrie V_h de la maille.

b) Vibrations externes de pivotement ;

Les deux raies polarisées sont accompagnées de plusieurs raies de plus faible intensité qui peuvent s'expliquer par une structure vibrationnelle due aux pivotements des molécules autour de leurs axes d'inertie.

Avec quatre molécules dans la maille, on doit s'attendre à trouver douze vibrations externes de pivotement. cependant, quatre seulement apparaissent en diffusion Raman.

Fruhling (50) a, en effet, trouvé dans le spectre Raman du benzène quatre raies liées aux pivotements des molécules, ayant pour fréquence à $0^\circ C$, 35, 63, 69, et 105 cm^{-1} . Il a étudié le comportement de ces vibrations externes sous l'influence de l'abaissement de température jusqu'à $-85^\circ C$ et a observé une diminution de la largeur des raies et une augmentation de leur fréquence entre $0^\circ C$ et $-40^\circ C$. Ichishima et Mizushima (61) ont complété les travaux de Fruhling en abaissant la température jusqu'à $-196^\circ C$ ($77^\circ K$). Ils ont trouvé des formules de la forme $\nu = A - B T$, où ν représente la fréquence de la vibration et T la température absolue. Si on extrapole jusqu'à $-253^\circ C$ ($20^\circ K$) on obtient les valeurs suivantes :

$$\nu_1 = 69 - 0,1 \cdot 20 = 67 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 89 - 0,083 \cdot 20 = 87 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 112 - 0,127 \cdot 20 = 109,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4 = 141 - 0,128 \cdot 20 = 138,5 \text{ cm}^{-1}$$

On trouvera dans le tableau VI, la structure de la première bande d'absorption de C_6H_6 et de C_6D_6 à $20^\circ K$.

L'accord obtenu entre l'expérience et les valeurs données par l'extrapolation paraît suffisant pour justifier l'interprétation proposée, si l'on admet que ces fréquences de pivotement ne sont pas sensiblement modifiées dans l'état ${}^1B_{2u}$.

La figure 14 reproduit le microphotogramme de la première bande d'absorption du benzène en lumière naturelle.



c) Variation de l'écartement D_{ϵ} des deux raies polarisées en fonction de la progression :

Quand on compare la position des raies polarisées de la série ($0 + p\alpha_{1g}$, $p=1, 2, \dots$ et $\alpha_{1g} = 923 \text{ cm}^{-1}$), on s'aperçoit que l'écartement D_{ϵ} de ces deux raies ne reste pas constant, mais diminue de plus en plus à mesure que l'on s'éloigne des composantes de la transition électronique pure (37.798 cm^{-1} (a) et 37.842 cm^{-1} (c)). Cette remarque a déjà été faite par Broude, Medvedev et Prikhotjko (57). Ce phénomène est attribuable, selon Craig et Hobbins, (40), à des actions intermoléculaires liées aux niveaux vibroniques correspondant à la vibration totalement symétrique (α_{1g}) 923 cm^{-1} . On trouvera dans le tableau VII, la position des raies polarisées suivant a ou c par rapport à 37.798 et 37.842 cm^{-1} et leur écartement respectif.

d) Comparaison avec la vapeur :

La présente bande (qui débute à 37.798 cm^{-1}) et sa progression n'a pas son équivalent dans le spectre de la vapeur. La transition électronique pure ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ n'apparaît pas dans le spectre de la vapeur et les vibrations α_{1g} ne lèvent pas cette interdiction. Dans le cristal chacun des deux niveaux dégénérés ${}^1E_{1u}$ de la molécule libre donne naissance à quatre niveaux discrets de symétrie B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} et A_{1u} . Ces niveaux discrets perturbent fortement leurs homologues de même symétrie de la bande excitonique liée au niveau ${}^1B_{2u}$. On explique ainsi l'intensité de cette bande et de la progression qui s'y rattache.

6°) Structure de la seconde bande d'absorption :

La seconde bande d'absorption qui débute à 38.348 cm^{-1} , présente quatre raies très intenses non polarisées. Comme pour la première bande, ces raies sont accompagnées de raies de plus faible intensité dues également aux librations des molécules. Elle se répète avec une période voisine de 923 cm^{-1}



Ces quatre raies se situent à :

$$38.348, \quad 38.360, \quad 38.395, \quad 38.405, \text{ cm}^{-1} .$$

A plus 923 cm^{-1} environ on trouve les raies à :

$$39.268, \quad 39.290, \quad 39.308, \quad 39.324 \text{ cm}^{-1} .$$

Et à $2 \times 923 \text{ cm}^{-1}$ environ, on trouve les raies à :

$$40.188, \quad 40.208, \quad 40.232, \quad 40.250 \text{ cm}^{-1} .$$

Il est tentant d'interpréter ces raies comme les composantes de l'effet Davydov correspondant aux niveaux moléculaires suivants :

$$0' + \varepsilon_{2g}, \quad 0' + \varepsilon_{2g} + \alpha_{1g} \quad \text{et} \quad 0' + \varepsilon_{2g} + 2\alpha_{1g} ,$$

ε_{2g} est la vibration moléculaire 521 cm^{-1} et α_{1g} est la vibration 923 cm^{-1} de l'état excité ${}^1B_{2u}$. On trouve, précisément, dans le spectre d'absorption de la vapeur des bandes correspondant à ces niveaux vibrationnels dans la série A. (tableau III)

$$\text{Série A : } 38.090 + 521 + 923.p' - 992.p'' - 161.s \text{ cm}^{-1}$$

- pour $p' = p'' = s = 0$, on a A_0 correspondant à $0' + \varepsilon_{2g}$
- pour $p' = 1$ et $p'' = s = 0$, on a A_1 correspondant à $0' + \varepsilon_{2g} + \alpha_{1g}$
- pour $p' = 2$ et $p'' = s = 0$, on a A_2 correspondant à $0' + \varepsilon_{2g} + 2\alpha_{1g}$

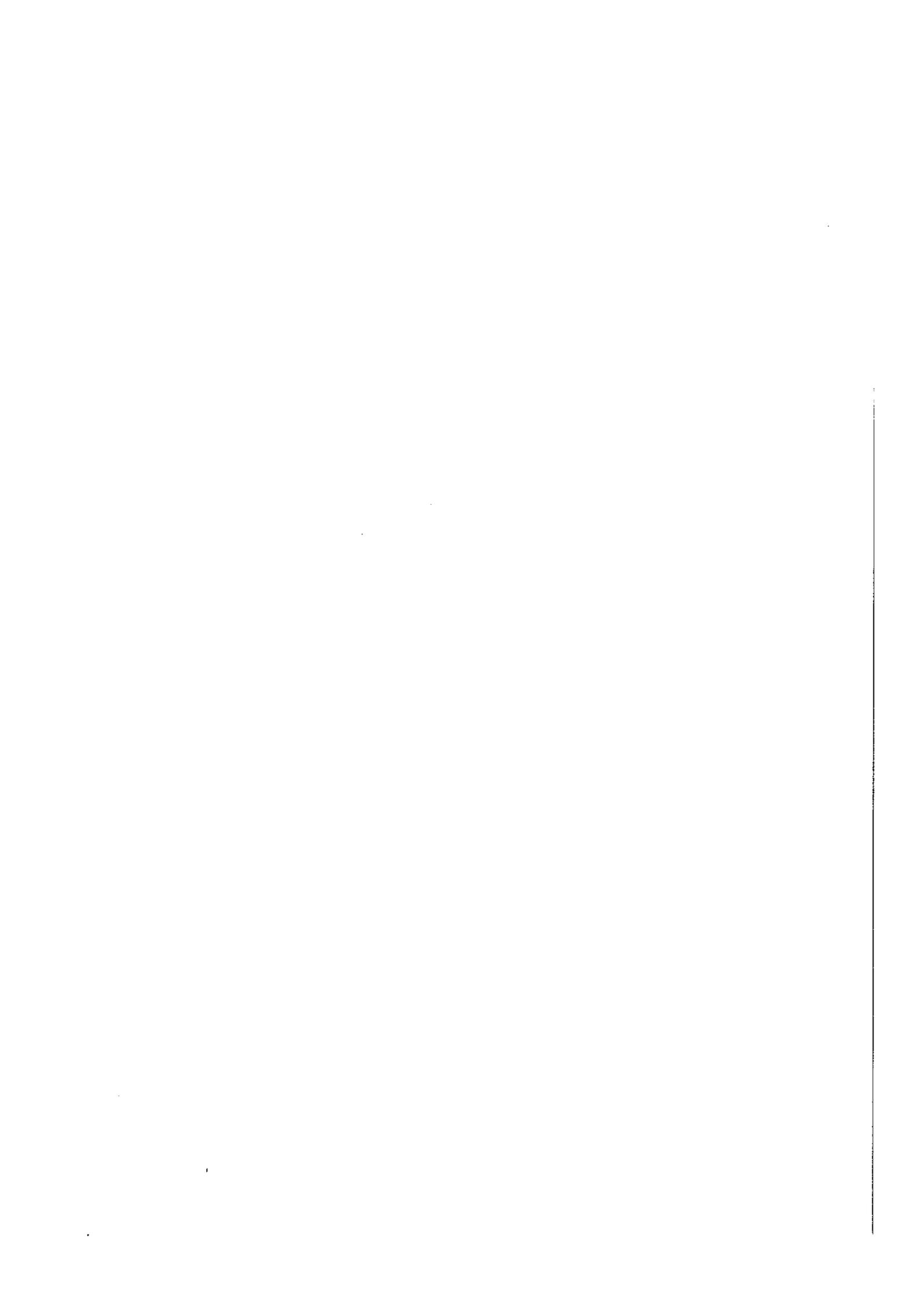
On sait (Craig et Hobbins) qu'avec une bonne approximation, on peut représenter ces états vibroniques par le produit $\varphi_j \sigma_j^j(v)$ de la fonction d'onde électronique φ_j par la fonction d'onde $\sigma_j^j(v)$ correspondant au niveau v de la vibration apparaissant dans la progression. Dans les cas considérés la symétrie du produit est $B_{2u} \times \varepsilon_{2g} = E_{1u}$ dans le groupe D_{6h} de la molécule supposée non déformée. Les fonctions d'onde peuvent s'écrire :

$$\varphi_j \sigma_a^j(v) \quad \text{et} \quad \varphi_j \sigma_b^j(v) ;$$

$\sigma_a^j(v)$ et $\sigma_b^j(v)$ représentent les fonctions d'onde correspondant suivant le cas aux vibrations :

$$\varepsilon_{2g}, \quad \varepsilon_{2g} + \alpha_{1g} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{2g} + 2\alpha_{1g} .$$

les indices a et b permettent de distinguer les deux composantes d'un état moléculaire de symétrie E_{1u} .



A l'aide de ces fonctions, on peut construire (chapitre 4), les fonctions d'onde ξ_{ja}^{μ} et ξ_{jb}^{μ} appartenant à la représentation totalement symétrique du groupe de translation du cristal ($\vec{k}=0$). $\mu = I, II, III, IV$ se rapporte aux quatre molécules dans la maille ; j correspond à l'état électronique ${}^1B_{2u}$;

Les fonctions $\varphi_j \sigma_a^{j(v)}$ et $\varphi_j \sigma_b^{j(v)}$ peuvent être choisies de façon qu'elles se transforment respectivement comme les coordonnées x et y qui appartiennent à la représentation E_{1u} dans les trièdres oxyz liés aux molécules du benzène.

En adoptant les orientations des trièdres définis par Fox et Schnepf (60) les méthodes de la théorie des groupes donnent les fonctions d'onde excitoniques Φ , et leurs symétries dans le groupe de symétrie de la maille (V_h)

$$\begin{aligned}
 \Phi_{ja}^{o\alpha} &= \frac{1}{2} (\xi_{ja}^{oI} + \xi_{ja}^{oII} + \xi_{ja}^{oIII} + \xi_{ja}^{oIV}) \quad \text{symétrie } B_{3u} \\
 \Phi_{ja}^{o\beta} &= \frac{1}{2} (\xi_{ja}^{oI} - \xi_{ja}^{oII} + \xi_{ja}^{oIII} + \xi_{ja}^{oIV}) \quad \text{symétrie } B_{2u} \\
 \Phi_{ja}^{o\gamma} &= \frac{1}{2} (\xi_{ja}^{oI} - \xi_{ja}^{oII} - \xi_{ja}^{oIII} - \xi_{ja}^{oIV}) \quad \text{symétrie } B_{1u} \\
 \Phi_{ja}^{o\delta} &= \frac{1}{2} (\xi_{ja}^{oI} + \xi_{ja}^{oII} - \xi_{ja}^{oIII} - \xi_{ja}^{oIV}) \quad \text{symétrie } A_{1u}
 \end{aligned} \tag{6,2}$$

$$\Phi_{jb'}^{o\alpha}, \quad \Phi_{jb'}^{o\beta}, \quad \Phi_{jb'}^{o\gamma}, \quad \Phi_{jb'}^{o\delta} \tag{6,2'}$$

se déduisent des formules précédentes, en remplaçant l'indice a par l'indice b, les symétries respectives étant cette fois :

$$B_{2u}, \quad B_{3u}, \quad A_{1u}, \quad B_{1u} .$$

Je n'essaierai pas de calculer les valeurs des niveaux d'énergie correspondant aux fonctions d'onde (6,2) et (6,2') .



Car ce calcul ne diffère de celui de Fox et Schnepf que par l'introduction d'intégrales de recouvrement, (facteur de recouvrement de Franck-Condon) entre les fonctions d'onde de vibration $\sigma^0(o)$ de l'état fondamental et $\sigma^j(v)$ de l'état excité de la molécule. Il en résulte un simple facteur multiplicatif, modifiant les valeurs des éléments de matrices, calculés sur les variables électroniques et se rapportant aux interactions moléculaires.

Ce facteur n'affecte ni ΔE_m ni D (voir chapitre 4. formule établie par Davydov : $\Delta E = \Delta E_m + D + \epsilon$). Il peut prendre des valeurs différentes dans les trois cas considérés au début A_0, A_1, A_2 .

Les expressions

$$\int \sigma_a^0(o) \times \sigma_a^j(1) \times d\tau_{vib} = \int \sigma_b^0(o) \times \sigma_b^j(1) \times d\tau_{vib}$$

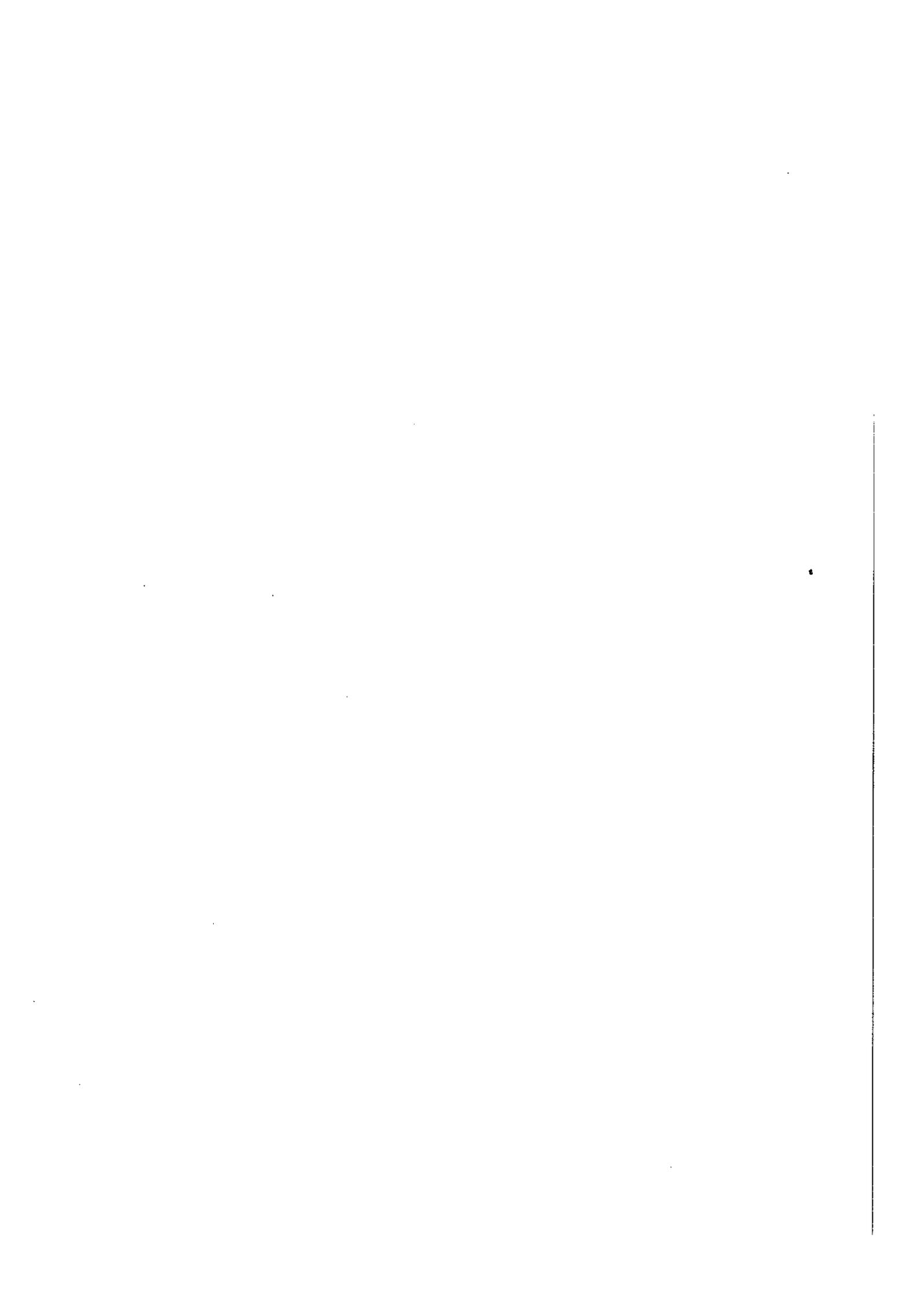
seraient nulles par raison de symétrie si la molécule conservait la symétrie D_{6h} ; mais dans le cristal, elle ne possède plus que la symétrie C_i . Les intégrales précédentes doivent alors n'être pas nulles et on peut prévoir les niveaux (on néglige les interactions entre les deux systèmes Φ_{ja} et Φ_{jb}) et les polarisations des transitions correspondantes.

Niveaux	Polarisation	Symétrie
$E_a^\alpha = E_b^\alpha$	c + b	$B_{3u} + B_{2u}$
$E_a^\beta = E_b^\beta$	b + c	$B_{2u} + B_{3u}$
$E_a^\gamma = E_b^\gamma$	a	$B_{1u} + A_{1u}$
$E_a^\delta = E_b^\delta$	a	$A_{1u} + B_{1u}$

(6,3)

Cela pourrait justifier le groupe de quatre raies observées dans le spectre. Si les interactions moléculaires sont restreintes aux plus proches voisines, le centre de gravité des groupes de raies appartenant aux bandes A_0, A_1 , et A_2 doivent être distants de 923 cm^{-1} . On vérifie bien qu'il en est ainsi:

Centre de gravité de la bande A_2 - centre de gravité de la bande A_1 = centre de gravité de la bande A_1 - centre de gravité de la bande A_0 = 923 cm^{-1} à 2 cm^{-1} près



En retranchant alors 521 cm^{-1} du centre de gravité de la bande A_0 , on place le niveau électronique correspondant à l'absence de séparation de Davydov (position du centre de la bande excitonique) à 37.856 cm^{-1} .

Or, l'étude de la luminescence du benzène en solution dans l'hexadeutérobenzène conduit, comme nous le verrons plus loin, à placer cette transition à 37.852 cm^{-1} .

Cela laisse supposer que mon interprétation n'est peut-être pas éloignée de la vérité, bien qu'il reste un sérieux désaccord, à cet ordre de perturbation, entre les polarisations prévues par (6,3) et le fait que nous n'avons observé aucune direction de polarisation privilégiée.

Tout ce qui a été dit pour le benzène s'applique à l'hexadeutérobenzène.

Au groupe de quatre raies de la bande A_0 du benzène correspondent les raies 38.510 , 38.543 , 38.576 et 38.594 cm^{-1} de l'hexadeutérobenzène. En retranchant au centre de gravité de ce groupe de raies la vibration $\varepsilon_{2g} = 499 \text{ cm}^{-1}$, on obtient 38.056 cm^{-1} pour la position du centre de la bande excitonique du cristal.

On remarque que la différence de fréquence entre les positions de la transition électronique pure de la molécule libre et du centre de la bande excitonique (D) est la même pour les deux cristaux. Cela apporte une preuve supplémentaire de la similitude des actions intermoléculaires qui s'y manifestent.

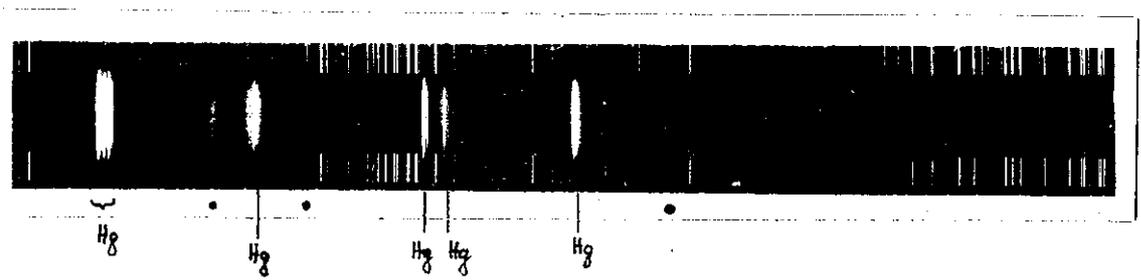
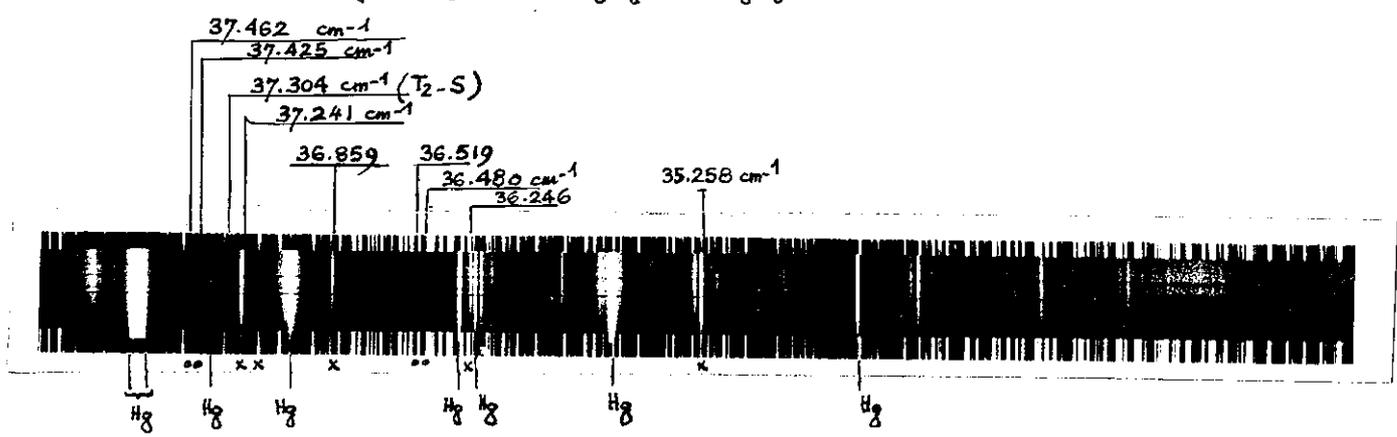
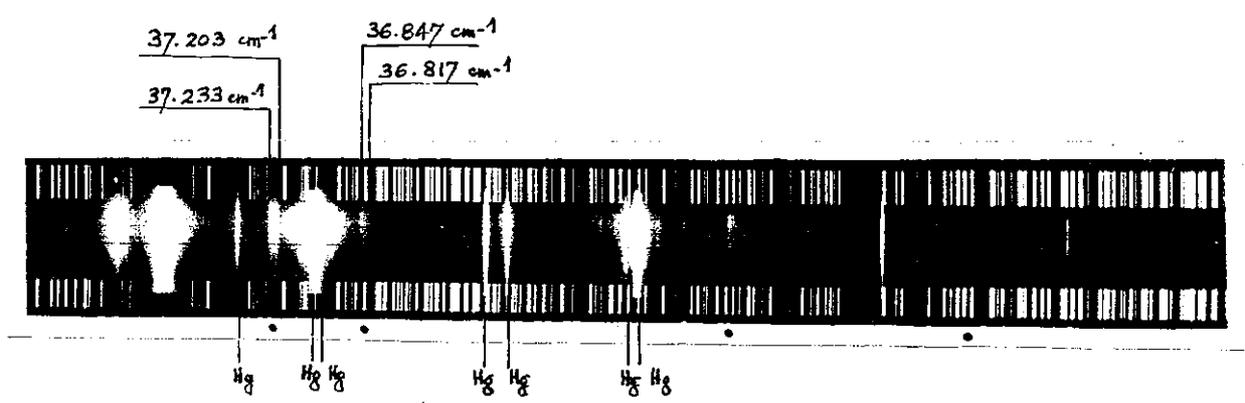
J'ai résumé dans la figure 15 tout ce qui vient d'être dit à propos de la structure des deux bandes d'absorption.

IV - Etude de la luminescence du benzène et de l'hexadeutérobenzène dans le proche U - V :

1°) Remarques générales -

Avant d'entreprendre l'analyse détaillée des spectres de luminescence du benzène et de l'hexadeutérobenzène, cristallisés, il convient de souligner que l'expérience a révélé que les spectres





Cliché III - Spectre de fluorescence de l'exciton du benzène à 20° K. Les principaux doublets sont marqués d'un point.

Cliché IV - Spectre de fluorescence de l'exciton de l'hexadeutérobenzène à 20° K (bandes marqués d'un point) + Spectre du benzène en solution dans C₆D₆ (bandes marquées d'une croix) + Spectre T₂-S de C₆D₆.

Cliché V - Spectre de fluorescence de l'exciton du benzène à 83° K. Les principales bandes sont marquées d'un point.

de luminescence dépendent fortement des conditions expérimentales et de l'état du cristal. En effet :

a) Le spectre S-S de luminescence à 20° K du monocristal de C_6H_6 se présente sous l'aspect d'une série de doublets que l'on peut facilement rattacher au spectre d'absorption précédemment décrit.

b) Le spectre obtenu avec le benzène polycristallin sous vide primaire (vide que donne la pompe à palette) est la reproduction exacte du spectre de luminescence du monocristal.

c) le spectre du benzène polycristallin étudié sans précaution aucune (c'est-à-dire sans vide) débute à 37.112 cm^{-1} et rappelle, par sa structure vibrationnelle, le spectre $T_1 - S$ débutant à 28.997 cm^{-1} dans les mêmes conditions expérimentales.

L'échantillon d'hexadeutérobenzène étudié a été préparé par M.L.Pichat, du Service des molécules marquées de l'Energie Atomique à Saclay. Une analyse faite à Saclay a révélé une proportion de 1,5 % de benzène dans le produit dont je me suis servi. La très petite quantité dont je disposais ne m'a pas permis de préparer un monocristal. Néanmoins, le spectre obtenu avec les polycristaux apparaît comme la juxtaposition des spectres correspondants aux cas a) et c) du benzène, auxquels vient s'ajouter, comme il fallait s'y attendre, le spectre de luminescence de C_6H_6 en solution dans C_6D_6 . - Ceci m'a permis de poursuivre ma comparaison par effet isotopique.

Dans le présent chapitre, je me consacrerai à l'étude détaillée des spectres S-S que j'ai pu rattacher aux spectres d'absorption (spectres de l'exciton de C_6H_6 et C_6D_6 , spectre de C_6H_6 dans l'hexadeutérobenzène).

Quant aux autres spectres, débutant à 37.112 cm^{-1} pour C_6H_6 et à 37.304 cm^{-1} pour C_6D_6 , j'en discuterai l'origine, mais je ne donnerai leur interprétation vibrationnelle que plus loin.

2°) Spectres de luminescence de l'exciton de C_6H_6
et C_6D_6 à 20° K -

Les clichés III et IV (bandes marquées d'un point) reproduisent les spectres de luminescence de l'exciton de C_6H_6 et C_6D_6 à 20° K .





ν cm ⁻¹	D ϵ	I	Interprétation vibrationnelle	$\Delta\nu$ cm ⁻¹
37.233	30	F;l	37.840 - 608 = 37.232	1
37.203		F;l	37.810 - 608 = 37.202	1
36.847	30	m	37.840 - 992 = 36.848	-1
36.817		m	37.810 - 992 = 36.818	-1
36.238	31	f	37.840 - 1600* = 36.240	-2
36.207		f	37.810 - 1600 = 36.210	-3
35.852	32	f	37.840 - 2 X 992 = 35.856	-4
35.820		f	37.810 - 2 X 992 = 35.826	-6
35.245	25	F;l	37.840 - 1600 - 992 = 35.248	-3
35.220		m-l	37.810 - 1600 - 992 = 35.218	2
34.256	27	m-l	37.840 - 1600 - 2 X 992 = 34.256	0
34.229		f-l	37.810 - 1600 - 2 X 992 = 34.226	3

* 1600 = 608 + 992.

Tableau VIII - Spectre de l'exciton en fluorescence du monocristal de benzène à 20°K. Interprétation vibrationnelle ; I : intensité des bandes (F : forte, m : moyenne, f : faible, l : large), D ϵ : écartement des composantes. $\Delta\nu$ = ν observé - ν calculé.

ν cm ⁻¹	D ϵ	I	Interprétation vibrationnelle	$\Delta\nu$ cm ⁻¹
37.464	38	m-f	38.043 - 577 = 37.466	-2
37.426		m-f	38.003 - 577 = 37.426	0
36.519	40	m-f;l	38.043 - 577 - 943 = 36.523	-4
36.479		m-f;l	38.003 - 577 - 943 = 36.483	-4
35.653	38	f	38.043 - 1520* - 867 = 35.653	0
35.615		f	38.003 - 1520 - 867 = 35.616	-1

* 1520 = 577 + 943.

Tableau IX - Interprétation vibrationnelle du spectre de l'exciton en fluorescence du cristal de C₆D₆.

Ces spectres se composent d'une série de doublets. On observe que l'écartement des raies qui forment ces doublets n'est pas le même pour C_6H_6 et C_6D_6 , contrairement à ce qui a été relevé en absorption entre les deux composantes de la transition électronique pure polarisées parallèlement à a et c . Il est de 30 cm^{-1} pour C_6H_6 et de 40 cm^{-1} pour C_6D_6 . Je reviendrai, par la suite, sur cette anomalie.

La structure vibrationnelle de ces spectres s'explique aisément à partir des niveaux 37.810 et 37.840 cm^{-1} , pour C_6H_6 , et 38.000 et 38.040 cm^{-1} pour C_6D_6 .

Il suffit de soustraire de ces valeurs les fréquences des vibrations internes ϵ_{2g} et α_{1g} de l'état fondamental, ou leurs combinaisons, pour expliquer toutes les bandes de ces spectres. On trouvera dans les tableaux VIII et IX le détail de cette interprétation vibrationnelle, qui fait intervenir, en particulier, les deux progressions suivantes :

$$0' - q\alpha_{1g}$$

$$0' - \epsilon_{2g} - p\alpha_{1g}$$

avec $\epsilon_{2g} = 608\text{ cm}^{-1}$ (C_6H_6) et 577 cm^{-1} (C_6D_6)

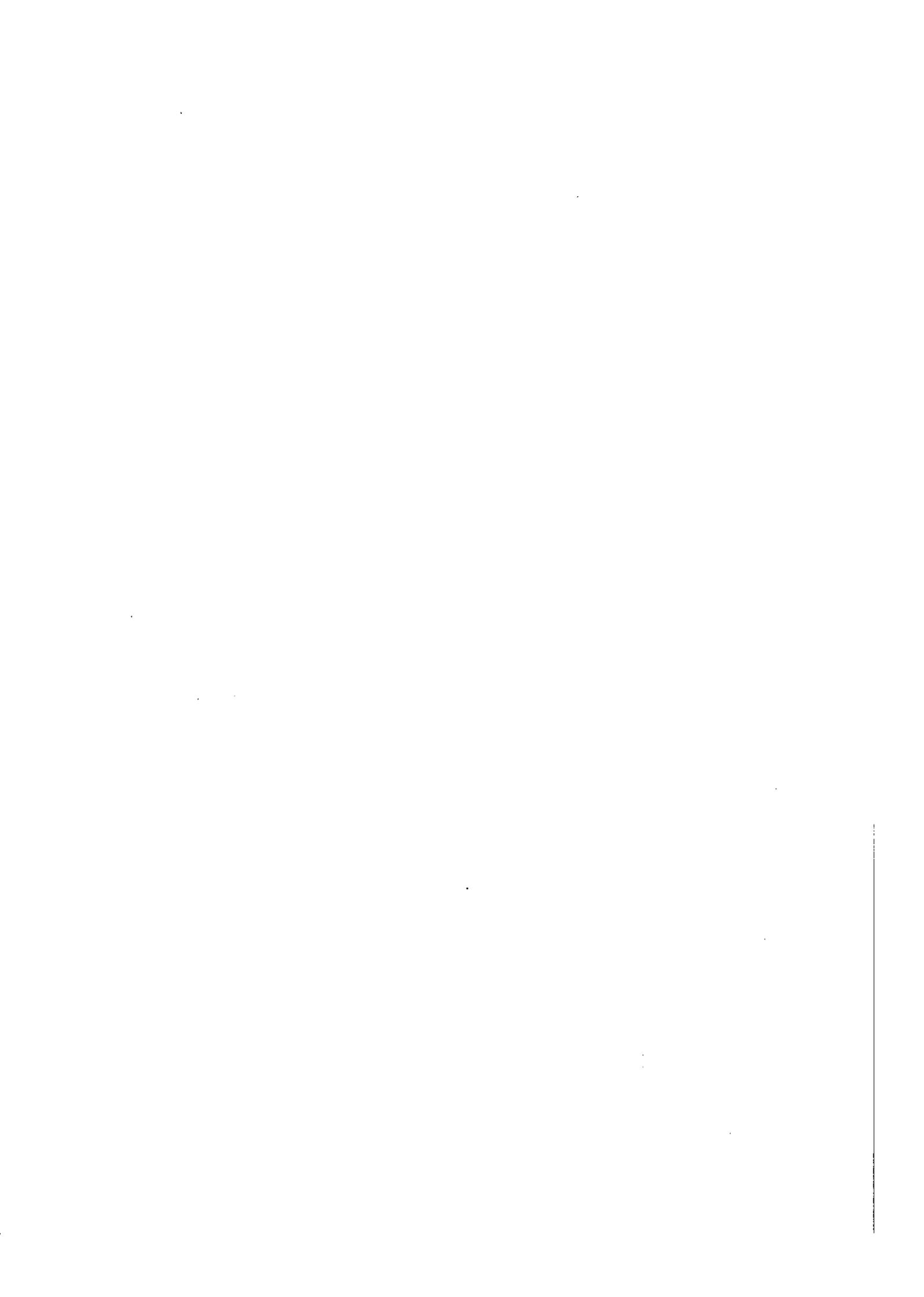
et $\alpha_{1g} = 923\text{ cm}^{-1}$ (C_6D_6) et 879 cm^{-1} (C_6H_6).

a) Progression $0' - q\alpha_{1g}$:

La progression $0' - q\alpha_{1g}$ n'a pas son équivalent dans le spectre de la vapeur. Elle se rattache à la série de bande d'absorption du cristal possédant deux raies polarisées qui, elle aussi, n'existe pas dans la vapeur. Leur apparition est due à l'action du champ cristallin sur la molécule.

b) Progression $0' - \epsilon_{2g} - p\alpha_{1g}$:

Cette progression a pour équivalent, dans le spectre de fluorescence de la vapeur, la série B, formée des bandes les plus intenses.



On ne trouve dans les deux progressions que deux composantes, les vibrations moléculaires ϵ_{2g} comme les vibrations α_{1g} n'étant pas couplées dans la maille cristalline. J'ai fait plusieurs expériences avec des monocristaux de C_6H_6 orientés au hasard. Pas plus qu'avec les polycristaux sous vide primaire, je n'ai obtenu la troisième composante de l'exciton prévue par Winston (38), Fox et Schnepf (60), et parallèle à l'axe b . Ceci proviendrait du fait que cette transition est très faible, la structure de la maille étant telle que les quatre molécules de maille seraient sensiblement parallèles, deux à deux, comme le suppose Davydov dans ses calculs.

c) Variation de l'écartement $D\epsilon$ des composantes excitoniques avec la température :

On vient de voir que l'écartement des composantes de l'exciton du benzène varie quand on passe de l'absorption ($D\epsilon = 40 \text{ cm}^{-1}$) à la luminescence ($D\epsilon = 30 \text{ cm}^{-1}$). La comparaison de ces résultats, obtenus à 20° K , avec ceux de Broude, Medvedev et Pikhotjko (57) à 83° K en absorption ($D\epsilon = 25 \text{ cm}^{-1}$), et ceux que j'ai moi-même obtenus, à la même température, en luminescence ($D\epsilon$ non mesurable) - voir cliché V - montre que $D\epsilon$ diminue dans les cas suivants :

α) Quand la température augmente

β) Lorsqu'on passe de l'absorption à la luminescence, à la même température.

3°) Spectre du benzène en solution dans l'hexane à 20° K à différentes concentrations -

L'aspect des spectres obtenus dépend de la concentration du benzène utilisé.

a) Pour les faibles concentrations : on retrouve les spectres du benzène polycristallin (spectres débutant à $37;112 \text{ cm}^{-1}$ et 28.997 cm^{-1}) qui subissent sous l'effet du solvant un très faible déplacement. Ces spectres seront étudiés plus tard.

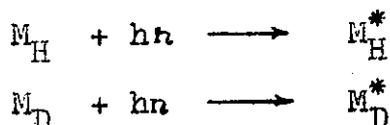
b) Pour les fortes concentrations : on retrouve le spectre de l'exciton, obtenu avec le monocristal. Ce résultat n'est pas surprenant : il faut, seulement, admettre qu'aux grandes concentrations le refroidissement de la solution donne naissance à des monocristaux de benzène qui permettent au phénomène excitonique de se produire. Cette explication rejoint

la remarque suivante de Wolf (62) qui a étudié les spectres du naphthalène en solution dans le durène, à différentes concentrations.- La transition électronique pure du spectre du naphthalène -assez fine aux faibles concentrations - subit un élargissement de quelques cm^{-1} lorsque la concentration croît.

4°) Spectre de luminescence du benzène en solution étendue dans l'hexadeutérobenzène (1,5 %) -

Comme la transition électronique pure de la molécule du benzène se trouve à une énergie de 200 cm^{-1} plus basse que celle de l'hexadeutérobenzène ($\text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow 38.090 \text{ cm}^{-1}$), ($\text{C}_6\text{D}_6 \longrightarrow 38.290 \text{ cm}^{-1}$) ; il y a possibilité de transfert de l'énergie des molécules de C_6D_6 aux molécules de C_6H_6 . C'est un cas de fluorescence sensibilisée.

L'excitation lumineuse excite, à la fois, les molécules de C_6H_6 (M_H) et les molécules de C_6D_6 (M_D) :



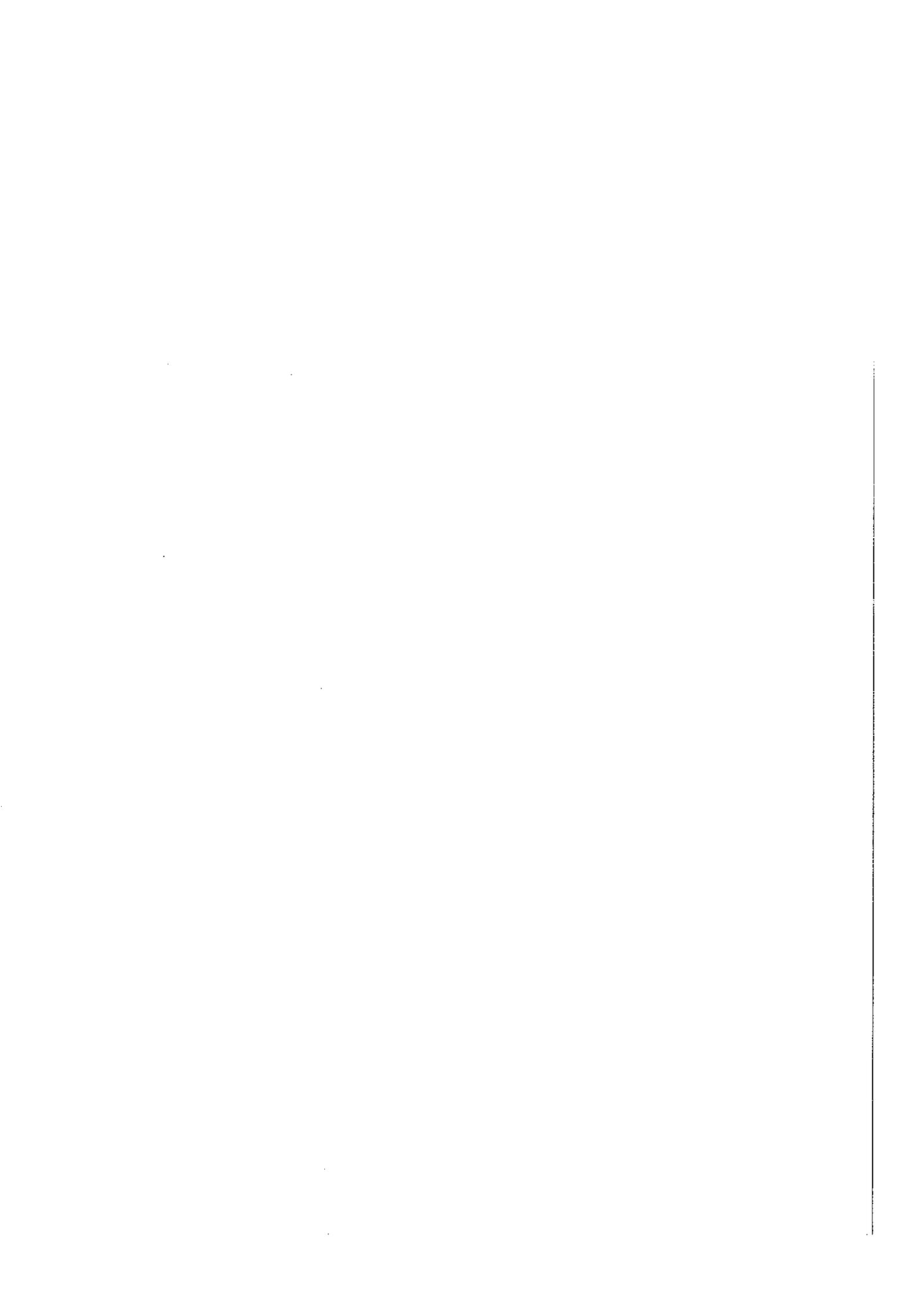
Etudions le comportement de M_D^* et de M_H^* , et les différents processus auxquels elles peuvent participer. M_D^* peut transmettre son énergie d'excitation dans une collision du second ordre;

a) soit à des molécules de C_6D_6 non excitées M_D , et donner, par là, naissance à des ondes excitoniques se propageant dans le cristal

b) soit à des molécules de C_6H_6 non excitées M_H suivant le processus classique de la fluorescence sensibilisée.

$M_D^* + M_H \longrightarrow M_H^* + M_D$ + de l'énergie thermique se dissipant dans le réseau.

Le premier processus est à l'origine du spectre de l'exciton de C_6D_6 dont il a été fait mention au début de ce chapitre.



ν cm ⁻¹	I	Interprétation vibrationnelle	$\Delta\nu$ cm ⁻¹
37.852	m	0' \longrightarrow 0''	
37.241	TTF	37.852 - 608 = 37.244	- 3
37.175	m	37.852 - 608 - 67 = 37.177	- 2
36.859	F	37.852 - 992 = 36.860	- 1
36.791	m-f	37.852 - 992 - 67 = 36.793	- 2
36.748	m-f	37.852 - 110 - 992 = 36.750	- 2
36.246	F	37.852 - 608 - 992 = 36.252	- 6
36.178	f	37.852 - 608 - 992 - 67 = 36.185	- 7
35.871	F	37.852 - 2 X 992 = 35.868	+ 3
35.258	T.F.	37.852 - 608 - 2 X 992 = 35.260	- 2
35.067	f	37.852 - 608 - 992 - 1178 = 35.072	- 5

Tableau X - Interprétation vibrationnelle du spectre de luminescence du benzène en solution diluée (1,5%) dans l'hexadeutérobenzène à 20°K.

Le second favorise l'excitation des molécules de benzène situées dans la portion du cristal atteinte par l'onde d'excitation. Ceci explique l'intensité du spectre observé, (voir cliché **IV**, bandes marquées d'une croix).

Les molécules du benzène excitées soit, directement, par absorption, soit par sensibilisation, ne peuvent donner naissance à des ondes excitoniques, à cause de la faible concentration du benzène (1,5 %) qui entraîne un espacement trop grand des molécules pour permettre des interactions de résonance. Toutefois, les molécules du benzène M_H^* subiront l'influence du milieu environnant et le spectre de luminescence se trouvera déplacé par rapport à la vapeur.

Ce déplacement représente l'énergie d'interaction entre la molécule du benzène et son entourage quand celle-ci passe de l'état normal à l'état excité.

Or, dans le cas étudié, il est intéressant de noter que la molécule du benzène occupe certainement la place d'une molécule d'hexadéutérobenzène dans l'édifice cristallin (place qu'elle aurait pu occuper dans son propre cristal vu l'identité des deux structures cristallines et la similitude des deux molécules).

Donc, dans le calcul de l'influence de l'entourage, il faudra seulement substituer les molécules de C_6D_6 à celles de C_6H_6 , et, dans l'évaluation d'une interaction, une telle substitution altère peu ou pas le résultat.

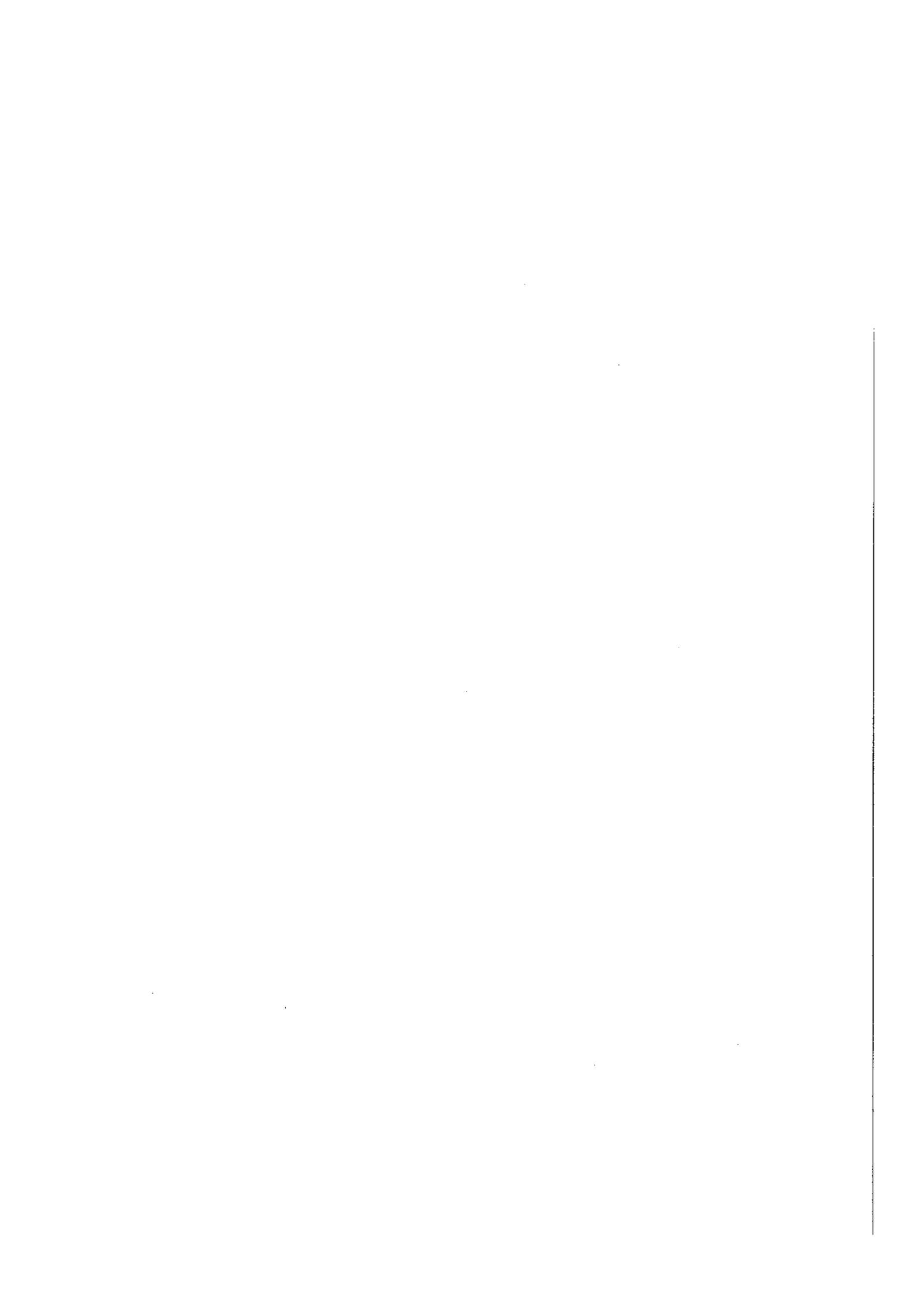
Aussi faut-il s'attendre à trouver pour le déplacement du spectre de fluorescence, quand on passe de la vapeur au cas considéré, la valeur du terme D pour le benzène que donne la formule théorique

$$\Delta E_{\text{crist}} = \Delta E_{\text{mol}} + D + e$$

La concordance entre le ν expérimental* : 37.852 cm^{-1} et la valeur prévue pour $\Delta E_{\text{mol}} + D$ à partir du spectre d'absorption 37.856 cm^{-1} est très satisfaisante.

L'apparition de la transition électronique pure 37.852 cm^{-1} (dont on ne peut cependant pas apprécier l'intensité car elle se trouve intercalée entre deux raies du mercure), pourtant interdite par la symétrie moléculaire (${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$) ne surprend pas : l'entourage perturbe la symétrie moléculaire (celle-ci passe de D_{6h} à C_i) et transforme cette transition initialement interdite en transition permise.

* Voir tableau X.



C'est un argument semblable qu'utilisent Bayliss et Hulme (63) pour expliquer l'apparition d'une faible bande (précisons qu'il s'agit, plutôt, d'un épaulement) observée dans les spectres d'absorption du benzène dans différents solvants et attribuée par ces auteurs à la transition électronique pure du benzène.

Les autres raies du spectre s'expliquent en retranchant de 37.852 cm^{-1} les nombres d'onde des vibrations de l'état fondamental de symétrie α_{1g} et ϵ_{2g} , ou leurs combinaisons. Les bandes les plus intenses sont suivies de bandes beaucoup plus faibles, que l'on attribue à une vibration externe de pivotement.

La fréquence de cette vibration externe, $68-70 \text{ cm}^{-1}$, concorde avec la valeur que donne par extrapolation la formule empirique de Mizushima.- Le tableau X donne le détail de cette interprétation vibrationnelle.

5°) Origine des spectres des polycristaux de benzène et d'hexadeutérobenzène, à 20° K , dans l'U-V :

Je n'ai pas pu rattacher les spectres de luminescence débutant à 37.112 cm^{-1} pour C_6H_6 et 37.304 cm^{-1} pour C_6D_6 aux spectres d'absorption précédemment décrits. La ressemblance frappante existant entre les spectres du benzène débutant respectivement à 37.112 cm^{-1} et 28.997 cm^{-1} m'a conduit à attribuer ces spectres à des transitions T - S. Je les appellerai, dorénavant, les spectres $T_2 - S$, pour les distinguer des spectres $T_1 - S$ liés aux états triplets de plus basse énergie.

L'hypothèse ci-dessus semble, à première vue, en contradiction avec la règle généralement admise en spectroscopie, selon laquelle le niveau de multiplicité donnée, émetteur de luminescence, est le niveau de plus basse énergie. Si l'expérience a confirmé cette règle dans le cas des transitions S - S, elle a révélé plusieurs exceptions dans le cas des transitions T - S.

C'est ainsi que Kasha et Nauman (64) ont mis en évidence, pour le naphthalène C_{10}H_8 , un second état triplet luminescent à 29.945 cm^{-1} , le premier étant à 21.284 cm^{-1} . Mc Clure et Schnepf (65) ont confirmé ce résultat.

J'ai observé en absorption et en luminescence, dans le cas de C_{10}D_8 , une bande à 30.045 cm^{-1} , qui est justifiable de la même interprétation, ce qui présente une vérification par effet isotopique de ce résultat.



Sidman et Mc Clure (66) ont été amenés à admettre l'existence d'un second triplet lumineux au cours de leur étude sur le biacétylène et le biacétylène d-6.

D'autre part, une telle hypothèse confirmerait les prévisions théoriques de Mulliken (67) et Pariser (68). En effet, Mulliken prévoit dans cette région un état triplet de symétrie ${}^3E_{1u}$, et Pariser deux, de symétrie ${}^3B_{2u}$ et ${}^3B_{1u}$ (voir tableau I).

---:---:---:---:---:---:---

CHAPITRE 7

TRANSITIONS S - S DE $C_{10}H_8$ ET $C_{10}D_8$

I - Introduction -

J'ai étudié les spectres d'absorption électroniques et de luminescence du naphthalène $C_{10}H_8$ et de l'octodeutéronaphthalène $C_{10}D_8$ solides à basse température à 20°K. Quelques recherches sur ces questions avaient, déjà, été faites en ce qui concerne le naphthalène. De plus, les spectres électroniques et les spectres de vibration du naphthalène, à l'état de vapeur, et en solution, ont donné lieu à de nombreux travaux ; j'en rappellerai d'abord les résultats, car ils me serviront à interpréter ceux que j'ai obtenus.

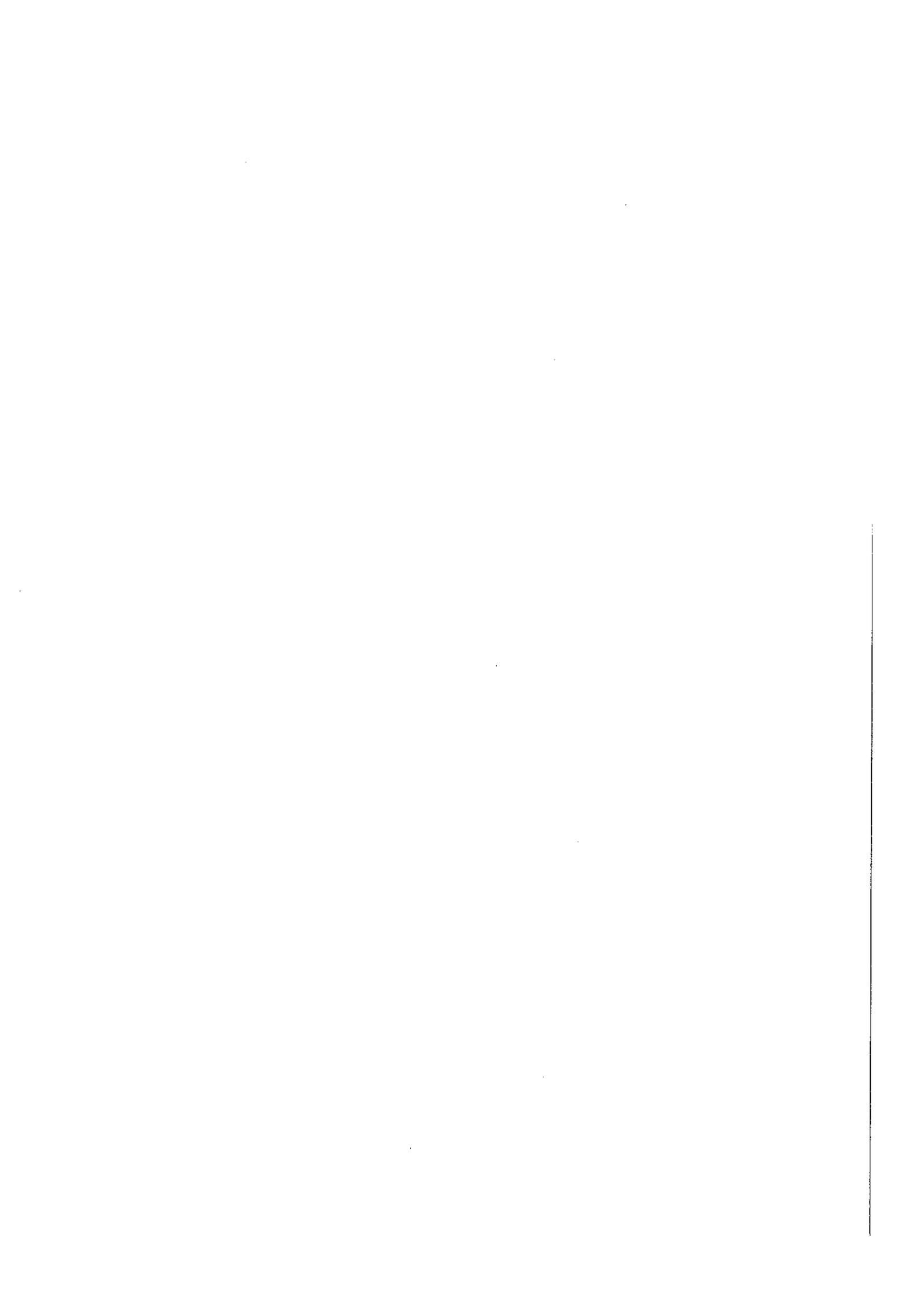
Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge ont été étudiés sous divers états, et ont montré, comme dans le cas du benzène, que les fréquences des vibrations internes du naphthalène dépendent peu de l'état physique.

Par comparaison entre les spectres Raman et Infra-rouge du naphthalène et de l'octodeutéronaphthalène, et par l'interprétation du contour des bandes et du dichroïsme du cristal, Pimentel et Mc Clellan (69) d'une part, Lippincot et O'Reilly (70) d'autre part, ont tenté d'attribuer les fréquences Raman et I.R. aux divers modes de vibration de ces molécules.

Les attributions faites par ces deux groupes de chercheurs ne sont pas en parfait accord. Certaines contradictions demeurent. Elles créent de sérieuses difficultés dans l'analyse vibrationnelle des spectres électroniques.

II - Naphtalène gazeux -

Le spectre d'absorption électronique de la vapeur de naphthalène a été étudié par De Lazslo (71), Sponer (72) et Guilbert (73). Il comprend trois régions :



1°) la première transition donne naissance à un spectre de faible intensité ($f = 0,002$), situé entre 31.250 et 34.500 cm^{-1} . On y observe une bande intense à 32.450 cm^{-1} et une bande beaucoup moins intense à $31.510 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

2°) la seconde transition donne lieu à un spectre plus intense ($f = 0,18$) couvrant la région spectrale comprise entre 34.500 et 40.000 cm^{-1} .

3°) la troisième transition est à l'origine d'un spectre très intense ($f = 1,7$) débutant à 45.000 cm^{-1} et s'étendant vers l'U-V.

Sponer et Cooper (74) ont étudié le spectre d'absorption électronique de la vapeur de l'octodeutéronaphtalène.

Le spectre de fluorescence de la vapeur de $C_{10}H_8$, étudié par Pringsheim (75), puis par Schnepf et Mc Clure (76) comprend une bande faible vers $32.452 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et une bande intense à $31.510 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Dans son étude sur le spectre d'émission de la vapeur, Guilbert (73) a retrouvé ces deux bandes.

On a cherché l'origine de la transition donnant naissance aux deux bandes d'absorption du naphtalène : 32.450 et 31.510 cm^{-1} .

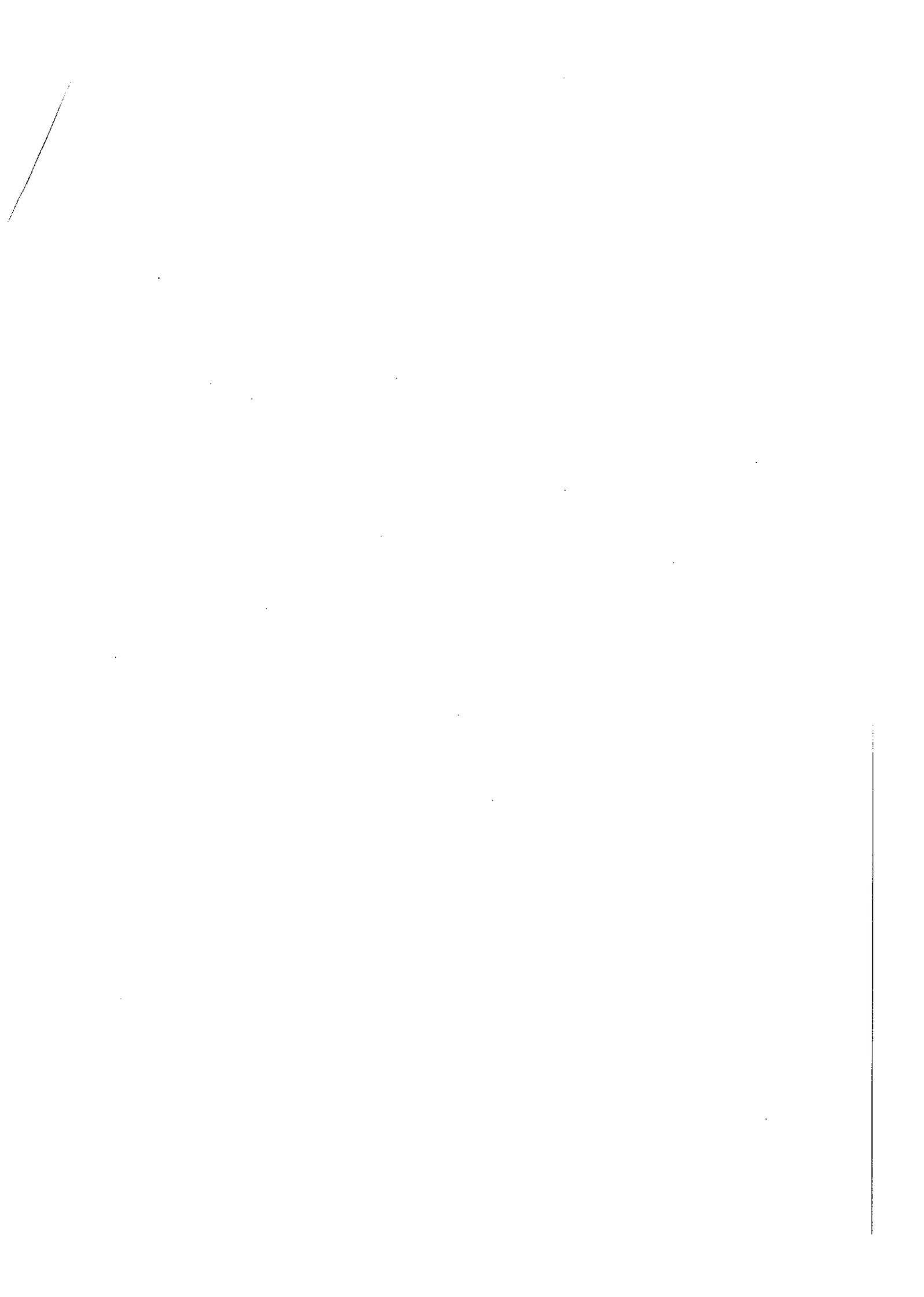
Les rapports d'intensité observés en absorption et en fluorescence, pour ces deux bandes, suggèrent qu'elles représentent respectivement les transitions $1' \rightarrow 0''$ et $0' \rightarrow 1''$ entre deux états vibro-électroniques, liés à la même vibration.

Mais, Mc Clure (77) a admis la possibilité de l'intervention de deux vibrations de symétries différentes, une vibration α_{1g} ($\nu = 512 \text{ cm}^{-1}$) à l'état fondamental et une vibration β_{1g} , ($\nu = 433 \text{ cm}^{-1}$) à l'état excité pour expliquer ces deux bandes.

D'autre part, les mesures de durée de vie de l'état excité ont été faites à l'aide d'un phosphoroscope jusqu'à des intervalles de temps de $5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$ (64); on a calculé τ_F par la loi de décroissance exponentielle, et on a trouvé

$$\tau_F = 3,3 \times 10^{-5} \text{ sec}.$$

cela montre que l'état excité considéré est métastable. La durée de vie de l'état singulet est, généralement, de l'ordre de 10^{-7} à



à 10^{-8} sec. Le benzène, dont la durée de vie de l'état ${}^1B_{2u}$ est égale à $6 \cdot 10^{-5}$ sec, présente la même anomalie. Pour le naphthalène, il en résulte que la transition électronique pure est interdite en première approximation. Cela peut être dû, soit à une interdiction liée à la symétrie ($g \rightarrow g$), soit à la présence, dans l'expression du moment de transition, de termes positifs et négatifs du même ordre de grandeur qui peuvent se compenser en gros, (Simpson (78), Platt (79)). Dans le premier cas, la bande $0'' \rightarrow 0'$ n'apparaît pas, dans le second cas, il y a très peu de chances de l'observer.

Reste à expliquer quelles sont les fréquences de vibration qui interviennent dans les transitions $1' \rightarrow 0''$ et $0' \rightarrow 1''$ entre lesquelles l'écart est de 940 cm^{-1} pour $C_{10}H_8$ et 910 cm^{-1} pour $C_{10}D_8$. Ce problème a été étudié par Guilbert, qui a tenu compte de cette condition: "Le rapport ρ des fréquences de vibration correspondantes mises en jeu dans les deux molécules isotopiques, doit être, le même - à l'état fondamental et à l'état excité, c'est à dire égal au déplacement isotopique". Cette méthode lui a permis d'éliminer la vibration 476 cm^{-1} , adoptée par Knipe, Spomer et Cooper (80), et de ne retenir que les deux vibrations suivantes: 512 cm^{-1} (α_{1g}) admise par Passerini et Ross (81) et 620 cm^{-1} (β_{2u} ou β_{3u}). Dans le premier cas nous aurions affaire ~~à~~ une transition ${}^1B_{1u} \leftrightarrow {}^1A_{1g}$ dans le second ~~à~~ une transition ${}^1B_{1g} \leftrightarrow {}^1A_{1g}$ ou ${}^1A_{1g} \leftrightarrow {}^1A_{1g}$. D'autre part, Guilbert n'a pas exclu l'hypothèse de Mc Clure.

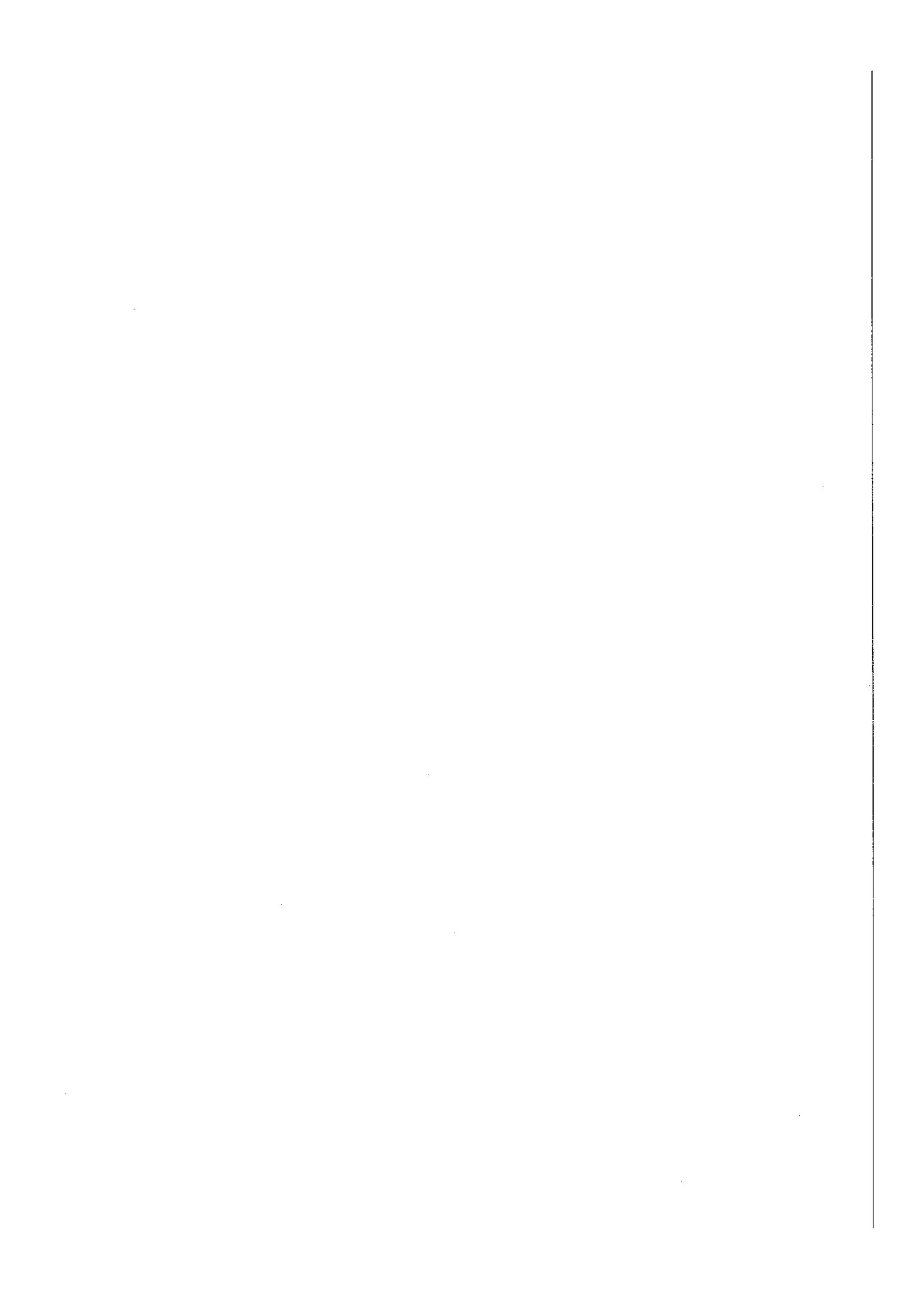
L'étude des spectres d'absorption et d'émission du naphthalène gazeux, et de leur structure vibrationnelle, ont permis à Guilbert de conclure que la première transition électronique du naphthalène est permise par la symétrie, avec un moment de transition voisin de zéro. Elle a, d'autre part, remarqué que les vibrations α_{1g} sont très actives à l'état fondamental; et les vibrations β_{1g} à l'état supérieur.

III - naphthalène en solution -

Le naphthalène donne dans le durène, à des concentrations de l'ordre de 0,01 à 0,5 %, des solutions solides dans lesquelles Mc Clure (77) a supposé les molécules de naphthalène orientées de façon que l'axe long de la molécule soit parallèle à l'axe \underline{b} du cristal, et l'axe court à l'axe \underline{c} .

1

1



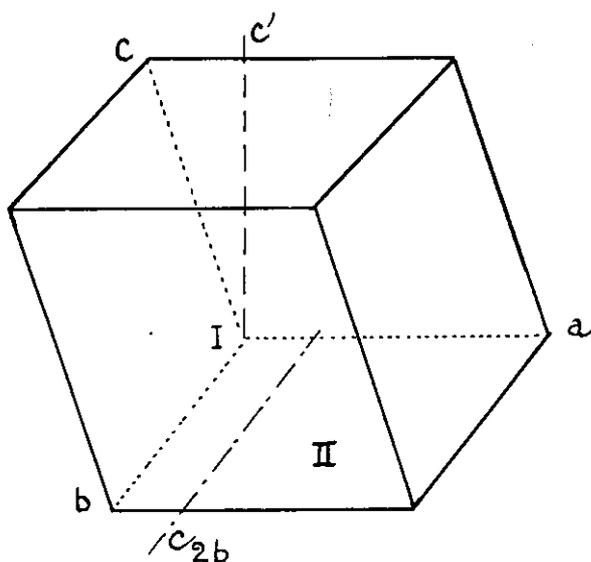


Figure 16 : Maille élémentaire du monocristal du naphthalène

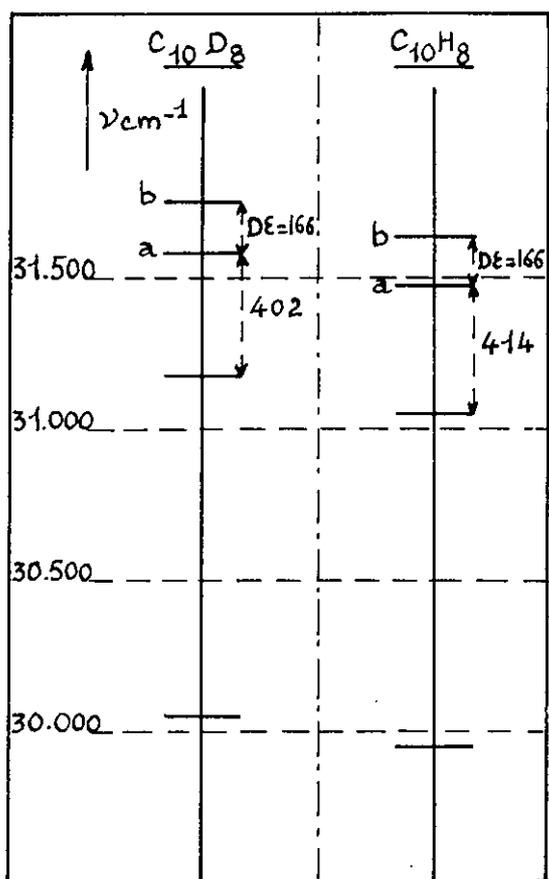


Figure 17 : Principales bandes des spectres d'absorption de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$ à $20^\circ K$.

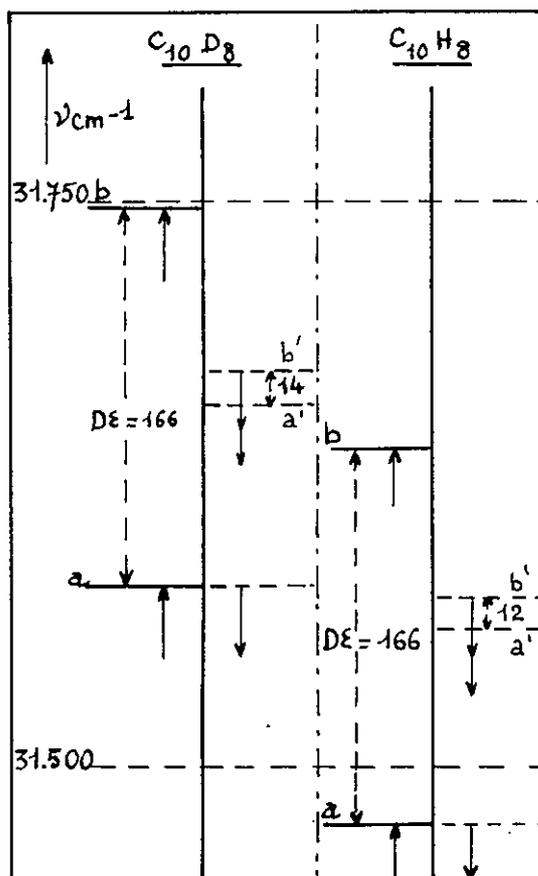


Figure 18 : Transitions électroniques pures des spectres de fluorescence de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$ à $20^\circ K$.

On observe sur ces cristaux des spectres d'absorption et de fluorescence débutant tous deux par une bande située à 31.554 cm^{-1} ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$), ce qui laisse à penser que cette bande correspond à la transition $0' \longrightarrow 0''$; son intensité notable montre, d'autre part, qu'elle est du type $u \longrightarrow g$; enfin, sa polarisation serait parallèle à l'axe long des molécules, dans l'orientation admise pour celles-ci.

Cependant, cette orientation a fait l'objet d'une critique de Wolf (62). D'autre part, dans le spectre du naphthalène lourd en solution dans le durène, la bande à $31.670 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, homologue de la bande $31.554 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, n'est pas polarisée, (82).

2) Naphtalène et dérivés en solution vitreuse :

Un argument en faveur du caractère $u \longrightarrow g$ de la transition $0' \longrightarrow 0''$ du naphthalène est fourni par la comparaison du spectre d'absorption du naphthalène avec celui du 2-méthyl naphthalène et du 2-6-diméthyl-naphthalène en solution vitreuse dans le méthyl-3-pentane à 77° K , (83) (84). Celui du 2-6-diméthyl-naphthalène présente tous les caractères d'une transition permise : la bande $0' \longrightarrow 0''$ est intense, et les autres sont dues à l'intervention des vibrations totalement symétriques.

Comme les trois spectres sont semblables, on en conclut, par analogie, que la transition du naphthalène est $u \longrightarrow g$.

IV - Naphtalène cristallisé -

1°) Structure cristalline :

La structure cristalline du naphthalène a été étudiée par Robertson (85).

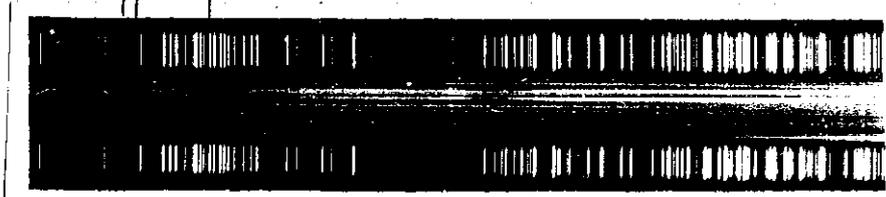
Le cristal monoclinique appartient au groupe C_{2h}^5 . Il possède pour éléments de symétrie un axe binaire (b) et un plan de symétrie avec glissement (a, c). Les dimensions de la maille élémentaire sont : $a = 8,29 \text{ \AA}$, $b = 5,95 \text{ \AA}$, $c = 8,68 \text{ \AA}$. L'angle $\beta = (\hat{a} \hat{c})$ est égal à $122,7^\circ$. La maille contient deux molécules. La figure 16 donne leur position dans la maille.

On connaît, par l'étude des R.X., l'orientation des axes L, M, N (L est l'axe long, M l'axe court de la molécule, N l'axe perpendiculaire au plan de la molécule) par rapport au trièdre constitué par les arêtes a et b de la maille, et c' (*). Voici le tableau des carrés des cosinus directeurs qui lient les axes L, M, N aux axes a, b, c' :

(*) c' est perpendiculaire au plan des arêtes a et b de la maille (plan 0, 0, 1).

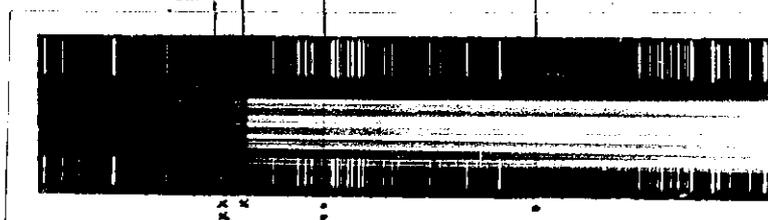
U-V 31.642
cm⁻¹ 31.476 31.062
cm⁻¹

Visible



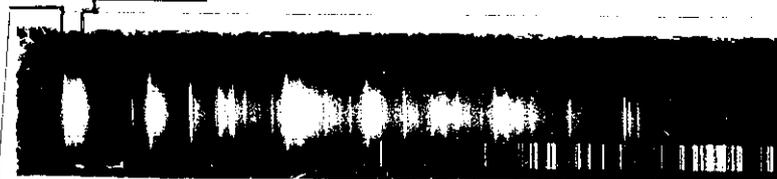
Cliché VI - Spectre d'absorption d'une lame polycristalline de naphthalène à 20° K en lumière naturelle.

31.748 31.582 31.180 cm⁻¹ 30.045 cm⁻¹



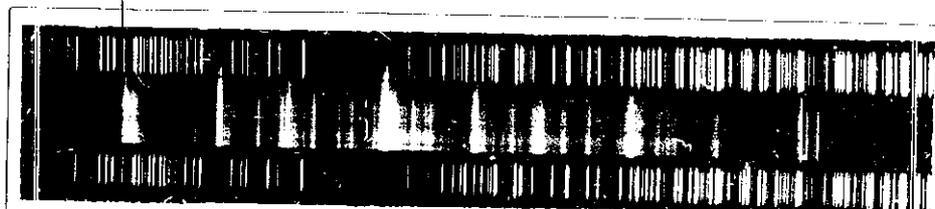
Cliché VII - Spectre d'absorption d'une lame polycristalline d'octodeutéronaphthalène à 20° K en lumière naturelle.

31.062 30.963
cm⁻¹ cm⁻¹



Cliché VIII - Spectre de fluorescence du naphthalène à 20° K en lumière naturelle .

31.180 cm⁻¹



Cliché IX - Spectre de fluorescence de l'octodeutéronaphthalène à 20° K en lumière naturelle.

	L	M	N
a	0,185	0,102	0,706
b	0,048	0,774	0,706
c	0,774	0,130	0,102

On en déduit facilement les carrés des cosinus directeurs des mêmes axes L, M, N par rapport au trièdre g, m, p, de l'ellipsoïde des indices. — Pesteil (86) a mesuré l'angle de l'axe c avec l'axe g de plus grand indice ; il a obtenu 25 dg ; Benel avait trouvé 20 dg environ (87). — J'ai reproduit ci-dessous le tableau des cosinus directeurs (L,M,N) (g,m,p) emprunté à la thèse de Pesteil :

	L	M	N
p	0,000	0,195	0,805
m	0,048	0,767	0,183
g	0,951	0,040	0,007

2°) Spectres d'absorption :

Le spectre d'absorption du monocristal de naphthalène, en lumière polarisée à 20° K, a été obtenu et étudié par Prikhotjko (88) et Mc Clure (65) (89). Le spectre d'absorption du naphthalène à 20° K présente les bandes suivantes :

a) Une bande très fine à 29.945 cm⁻¹, observable avec un cristal de plusieurs mm d'épaisseur ; cette bande est deux fois plus intense dans la direction b que dans les directions a et c. — On l'observe en luminescence. Kasha et Nauman (64) l'ont attribué à la transition électronique pure du spectre T₂—S de C₁₀H₈, Mc Clure et Schnepf (65) ont confirmé cette attribution.

b) Une bande fine à 31.062 cm⁻¹ : d'après Mc Clure, cette bande a une polarisation de 70 % le long de l'axe b. Cette bande n'est observable qu'à partir d'une épaisseur de 20 μ. Il est remarquable que cette bande reste fine même lorsqu'on passe d'une épaisseur de 20 μ à 2000 μ (sa demi-largeur passe de 3 à 9 cm⁻¹). Elle coïncide avec une bande intense du spectre de luminescence.

c) Entre 31.062 cm⁻¹ et 33.600 cm⁻¹, il existe de nombreuses bandes. L'une est polarisée parallèlement à l'axe a, et est située à 31.476 cm⁻¹ : elle n'est observable qu'à partir d'une épaisseur cristalline de 2 μ. L'autre polarisée parallèlement à l'axe b, et située à 31.642 cm⁻¹, est beaucoup plus intense et plus large que la précédente, pour une épaisseur donnée du cristal.

J'ai photographié, sur le cliché VI, le spec-

-tre d'absorption d'une lame polycristalline de $C_{10}H_8$ à $20^\circ K$, en lumière naturelle.- Le lecteur pourra le comparer au cliché VII, qui reproduit le spectre d'absorption de $C_{10}D_8$ obtenu dans les mêmes conditions et où l'on observe les bandes suivantes :

a) marquée d'un point, une bande extrêmement fine à 30.045 cm^{-1} , observable aussi sur le spectre de luminescence. C'est l'homologue de la bande 29.945 cm^{-1} de $C_{10}H_8$. C'est donc la transition électronique pure $0' \longrightarrow 0''$ du spectre $T_2 \longrightarrow S$ de $C_{10}D_8$,

b) marquée de deux points, une bande fine à 31.180 cm^{-1} . Elle coïncide avec la première bande (très intense) du spectre de luminescence. C'est l'homologue de la bande 31.062 cm^{-1} du naphthalène,

c) respectivement marquées d'une et de deux croix, on observe une bande intense assez fine à 31.582 cm^{-1} , et une bande plus intense et plus large dont le milieu se situe à 31.748 cm^{-1} ($\pm 20\text{ cm}^{-1}$). Elles sont les homologues respectives des bandes 31.476 cm^{-1} et 31.642 cm^{-1} du naphthalène. Notons que ces quatre bandes ont une finesse décroissante comme leurs homologues de $C_{10}H_8$ dans l'ordre d'énumération.

3°) Spectres de fluorescence :

Obreimov et Shabalda (90) ont publié, les premiers, le spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$ à $20^\circ K$;

Leur spectre débute à 31.960 cm^{-1} , mais la première bande intense de ce spectre se situe à 31.062 cm^{-1} . La coïncidence de cette bande de fluorescence avec une bande d'absorption, les a conduit à l'attribuer à la transition électronique pure et à bâtir, à partir d'elle, toute leur structure vibrationnelle, sur laquelle je me propose de revenir.

Le premier, Pesteil (86), (116) a observé que le spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$ à la température ordinaire est composé de bandes différemment polarisées. Mc Clure (65) a étudié le même spectre à $20^\circ K$; Il a observé :

a) au-dessous de 31.062 cm^{-1} , aucune polarisation totale, mais seulement une différence d'intensité : le spectre (b) est deux fois plus intense que le spectre (a).

b) au-dessus de 31.062 cm^{-1} , une bande polarisée suivant l'axe a 31.463 cm^{-1} , donc à -13 cm^{-1} de la bande 31.476 cm^{-1} observable en absorption. Mc Clure attribue ce déplacement de 13 cm^{-1} à un phénomène de réabsorption.

Afin de déterminer l'origine de la bande 31.062 cm^{-1} Mc Clure (65) a été amené à étudier le spectre de fluorescence

de $C_{10}D_8$. Ses résultats expérimentaux, dans ce domaine, ne concordent pas avec les miens.

Mc Clure a observé une bande polarisée suivant l'axe a à 31.582 cm^{-1} , et deux bandes non totalement polarisées à 31.169 cm^{-1} (intensité moyenne) et à 31.154 cm^{-1} (forte intensité), que je n'ai pas retrouvées sur mon spectre et qui pourraient être les équivalentes, selon lui, de la bande 31.062 cm^{-1} de $C_{10}H_8$.

L'échantillon de $C_{10}H_8$, utilisé par Mc Clure contenait jusqu'à 20 % de $C_{10}D_7H$, (l'atome de H étant placé soit en position α , soit en position β), et une fluorescence sensibilisée de ces deux corps ($C_{10}D_7H(\alpha)$ et $C_{10}D_7H(\beta)$) par $C_{10}D_8$ pouvait se produire. Ceci peut expliquer l'apparition des bandes 31.169 cm^{-1} et 31.154 cm^{-1} . Cette explication se trouve confirmée par le spectre de fluorescence de $C_{10}D_8$ en solution solide dans le durène à 20° K , publié par Mc Clure (82), où l'on trouve trois bandes à 31.178 , 31.167 et 31.155 cm^{-1} . Dans son interprétation, Mc Clure attribue les deux derniers aux deux impuretés $C_{10}D_7H(\alpha)$ et $C_{10}D_7H(\beta)$. La première (31.178 cm^{-1}) correspond à la bande 31.180 cm^{-1} que j'ai observée en fluorescence et en absorption, et qui fait défaut dans le spectre de fluorescence obtenu par Mc Clure.

J'ai reproduit sur les clichés VIII et IX, les spectres de fluorescence de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$ à 20° K en lumière non polarisée. Un filtre de chlore placé sur le faisceau incident élimine efficacement les raies du mercure qui pourraient venir s'intercaler entre les bandes de fluorescence ou les cacher.

Le spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$ débute par une bande très intense située à 31.062 cm^{-1} , je n'ai pas retrouvé les bandes situées au-dessus de 31.062 cm^{-1} obtenues par Shabalda et Obreimov et Mc Clure. On trouvera dans la première colonne du tableau XII, la position des différentes bandes de ce spectre qui concordent avec les résultats des publications antérieures.

Le spectre de fluorescence de $C_{10}D_8$, qui n'a jamais été publié jusqu'à présent et qui débute par une bande de forte intensité 31.180 cm^{-1} , va être l'objet d'une description détaillée qui va aider à comprendre la structure vibrationnelle que je proposerai par la suite. On trouvera dans la première colonne du tableau XI, la position des différentes

bandes de ce spectre:

a) la bande à 31.180 cm^{-1} , est suivie, entre autres, par deux bandes à 30.921 cm^{-1} et 30.813 cm^{-1} , donc distantes de la première de 259 et 367 cm^{-1} . Ces valeurs sont très voisines des différences de fréquence de certaines vibrations α_{1g} de l'état fondamental. En effet, on a :

$$752 - 492 = 260 \text{ cm}^{-1}$$

$$862 - 492 = 370 \text{ cm}^{-1}$$

Ceci, laisse à supposer que les bandes 31.180 , 30.920 et 30.813 cm^{-1} pourraient être respectivement liées aux niveaux vibrationnels 492 , 752 et 862 cm^{-1} de l'état fondamental.

b) presque toutes les bandes intenses de ce spectre sont précédées de bandes beaucoup moins intenses qui en sont distantes de 10 à 19 cm^{-1} . Citons les exemples suivants :

$$30.694 \text{ (f)} - 30.677 \text{ (F)} = 17 \text{ cm}^{-1}$$

$$30.485 \text{ (f)} - 30.471 \text{ (m)} = 14 \text{ cm}^{-1}$$

$$30.318 \text{ (t.f)} - 30.308 \text{ (m.F)} = 10 \text{ cm}^{-1}$$

$$30.195 \text{ (f)} - 30.178 \text{ (F)} = 17 \text{ cm}^{-1}$$

$$29.796 \text{ (f)} - 29.777 \text{ (T.F)} = 19 \text{ cm}^{-1}$$

On ne peut pas attribuer cette séparation à un couplage des oscillations des molécules dans la maille, car le couplage le plus important enregistré dans le cas du cristal de naphthalène, par Pimentel et Mc Clellan (69), en absorption infra-rouge, et par Nedungadi (91) en diffusion Raman, produit des écarts qui sont respectivement de 8 cm^{-1} pour la vibration 779 cm^{-1} , et de 5 cm^{-1} pour les vibrations α_{1g} 512 et 1576 cm^{-1} .

c) Les différences de fréquence qui séparent ces bandes de faible intensité, de la première bande intense à 31.180 cm^{-1} , sont très voisines des fréquences des vibrations α_{1g} de l'état fondamental de $C_{10}D_8$ ou certaines de leurs combinaisons. Ainsi, on peut vérifier que l'intervalle :

$$31.180 - 30.694 = 486 \text{ cm}^{-1} \text{ est proche de } 492 \text{ cm}^{-1} \text{ (} \alpha_{1g} \text{)}$$

$$31.180 - 30.485 = 695 \text{ cm} \text{ est proche de } 694 \text{ cm} \text{ (} \alpha_{1g} \text{)}$$

$$31.180 - 30.318 = 862 \text{ cm}^{-1} \text{ est égal à } 862 \text{ cm}^{-1} (\alpha_{1g})$$

$$31.180 - 30.195 = 985 \text{ cm}^{-1} \text{ est proche de } 984 = 2 \times 492 \text{ cm}^{-1}$$

$$31.180 - 29.796 = 1384 \text{ cm}^{-1} \text{ est proche de } 1382 \text{ cm}^{-1} (\alpha_{1g})$$

Soulignons, d'autre part, que dans le spectre de fluorescence de $C_{10}D_8$ en solution solide dans le durène à 20° K, on retrouve la plupart de ces bandes de faible intensité, ainsi que la première (31.180 cm^{-1}) déplacées de 1 à 3 cm^{-1} vers le rouge. On a, par exemple :

dans le cristal	31.180	30.485	30,195	29.796 cm^{-1}
dans la solution	31.178	30.484	30.192	29.796 cm^{-1}

V - Discussion des résultats dans le cas des solides -

1°) Ondes excitoniques :

Davydov (37) a appliqué sa théorie générale de l'exciton dans les cristaux aromatiques au cas du naphthalène. A chaque fonction d'onde moléculaire correspondent dans le cristal deux fonctions d'onde excitonique ($Z = 2$). Les transitions moléculaires $g - g$ interdites par la symétrie ne donnent lieu à aucune transition permise observable dans le cristal. Par contre, à chacune des deux transitions moléculaires permises par la symétrie ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{iu}$ ($i = 2$ ou 3) correspondent dans le cristal deux composantes :

- a) l'une polarisée parallèlement à l'axe \vec{b} : (A_u)
- b) l'autre polarisée parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c}) : (B_u)

Craig et Hobbins (40) ont confirmé les résultats de Davydov.

2°) Spectres d'absorption :

Mc Clure (65), après comparaison entre les spectres d'absorption en lumière polarisée du monocristal de $C_{10}H_8$ et de la solution solide de $C_{10}H_8$ dans le durène, a attribué les bandes 31.476 cm^{-1} (polarisées parallèlement à l'axe \vec{a}) et 31.642 cm^{-1} (polarisée parallèlement à l'axe \vec{b}) aux deux composantes électroniques a et b de l'exciton. Cela prouve, d'après les prévisions théoriques que l'on a affaire à une transition permise $A_{1g} \rightarrow B_{iu}$ pour la molécule libre. Le faible écartement de ces deux composantes ($\Delta\epsilon = 31.642 - 31.476 \text{ cm}^{-1}$) montre la faiblesse du moment dipolaire de cette transition pour la molécule libre. On peut étendre ces conclusions de Mc Clure

sur $C_{10}H_8$ au cas de $C_{10}D_8$; les bandes 31.582 cm^{-1} et 31.748 cm^{-1} ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$) sont donc respectivement les composantes électroniques a et b de l'exciton. On retrouve entre elles un écartement D_e égal à $166 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, donc presque identique à celui qu'on trouve dans le cas de $C_{10}H_8$ (voir figure 17). Ceci prouve que les actions intermoléculaires sont presque les mêmes dans les deux cristaux. C'est la généralisation d'une remarque déjà faite pour le benzène et l'hexadeutérobenzène.

Reste à déterminer l'origine des bandes situées à 31.062 cm^{-1} , ($C_{10}H_8$), et 31.180 cm^{-1} , ($C_{10}D_8$), observables en absorption et luminescence. La comparaison isotopique permet de résoudre ce problème et d'attribuer à ces deux bandes une origine vibro-électronique. En effet, quand on compare les intervalles de fréquence qui les séparent respectivement de 31.476 cm^{-1} et 31.582 cm^{-1} , composantes électroniques a de l'exciton (figure 17), on s'aperçoit que cet intervalle va dans le sens d'une variation vibrationnelle sous l'effet isotopique : de 414 cm^{-1} pour $C_{10}H_8$, il se réduit à 402 cm^{-1} pour $C_{10}D_8$. Cette conclusion va à l'encontre de celle à laquelle ont abouti McClure et Schnepf à partir de la comparaison des spectres de fluorescence en lumière polarisée à 20° K de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$. Mais, j'ai critiqué plus haut (page 55) ce travail de McClure et de Schnepf.

L'origine vibro-électronique des bandes situées à 31.062 cm^{-1} et 31.180 cm^{-1} se trouve confirmée par la présence des bandes situées à 31.045 cm^{-1} et 31.178 cm^{-1} dans les spectres de fluorescence de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ en solution dans le durène à 20° K , attribuables, respectivement, aux vibrations 512 et 492 cm^{-1} de l'état fondamental. On peut vérifier :

$$31.045 \longrightarrow 31.554 - 512 = 31.042$$

$$31.178 \longrightarrow 31.670 - 492 = 31.178$$

3°) Spectre de fluorescence de $C_{10}D_8$:

Toutes les remarques, faites plus haut sur l'aspect de ce spectre, m'ont suggéré que les bandes de faible et de forte intensité, pourraient former deux séries ayant des origines électroniques différentes.

Les deux transitions électroniques pures liées à ces deux niveaux n'apparaissent pas en absorption, et se situeraient vers le milieu de l'intervalle qui sépare les composantes électroniques de l'exciton (31.582 (a) et 31.748 (b) cm^{-1}), obser-

$$\nu_{b''} = 31.674 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{a''} = 31.660 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_a = 31.582 \text{ cm}^{-1}$$

composante a de l'exciton observable en absorption.

I	ν Obs. cm ⁻¹	Série (b')	Série (a')	Série (a)	ν calc.
F	31.180	$\nu_{b''} - 492$			31.182
mF	31.128	$\nu_{b''} - 492 - 52 (\nu_{ex})$			31.130
tf	31.002	$\nu_{b''} - 492 - 180 (\beta_{2g})$			31.002
tf	30.921	$\nu_{b''} - 752$			30.922
tf	30.827			$\nu_a - 752$	30.830
m	30.813	$\nu_{b''} - 862$			30.812
f	30.694	$\nu_{b''} - 2 \times 492$			30.690
F	30.677		$\nu_{a''} - 2 \times 492$		30.676
f	30.485	$\nu_{b''} - 492 - 694$			30.488
m	30.471		$\nu_{a''} - 492 - 694$		30.474
m-f	30.416		$\nu_{a''} - 492 - 752$		30.416
m	30.342			$\nu_a - 492 - 752$	30.338
tf	30.318	$\nu_{b''} - 492 - 862$			30.320
m-F	30.308		$\nu_{a''} - 492 - 862$		30.306
tf	30.230	$\nu_{b''} - 694 - 752$			30.328
f	30.195	$\nu_{b''} - 3 \times 492$			30.198
F	30.178	$\nu_{b''} - 492 - 1006$			30.176
tf	30.108		$\nu_{a''} - 694 - 862$		30.104
m	30.043				
f	30.002	$\nu_{b''} - 2 \times 492 - 694$			29.996
m	29.968	$\nu_{b''} - 694 - 1006$			29.974
			$\nu_{a''} - 694 - 1006$		29.960
m-f	29.846			$\nu_a - 2 \times 492 - 752$	30.846
f	29.796	$\nu_{b''} - 492 - 1382$			29.800
TF	29.777		$\nu_{a''} - 492 - 2 \times 694$		29.780
	caché		$\nu_{a''} - 492 - 1382$		29.786
f-1	29.634	$\nu_{b''} - 492 - 1548$			29.634
f	29.565	$\nu_{b''} - 492 - 752 - 862$			29.568
m	29.537	$\nu_{b''} - 752 - 1382$			29.540
		$\nu_{b''} - 2 \times 694 - 752$			29.534
m	29.299	$\nu_{b''} - 2(492 + 694)$			29.302
			$\nu_{a''} - 2 \times 492 - 1382$		29.294
m-F	29.281	$\nu_{b''} - 2 \times 694 - 1006$			29.280

Tableau XI - Interprétation vibrationnelle du spectre de fluorescence de l'octodeutéro-naphtalène à 20°K.

observables en absorption.

La transition électronique pure liée à la série de faible intensité se situerait à 31.674 cm^{-1} : niveau b' , et celle de la série de forte intensité à 31.660 cm^{-1} : niveau a' (fig.18)

J'ai pu, ainsi, expliquer lapresque totalité des bandes à partir de ces deux transitions en utilisant les seules vibrations α_{1g} de l'état fondamental ou leurs combinaisons, (tableau XI).

Parmi les bandes inexpliquées de cette manière, étudions plus particulièrement le cas de :

o.) 31.128 cm^{-1} ; bande d'intensité moyenne située à 52 cm^{-1} de la première . Elle est probablement liée à la vibration externe 52 cm^{-1} ; On trouve dans le spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$ à 31.015 cm^{-1} une bande homologue justifiable de la même interprétation : $31.062 - 31.015 = 47 \text{ cm}^{-1}$.

oo.) 31.000 cm^{-1} (t.f), distante de 180 cm^{-1} de la première. Je l'ai attribuée à la combinaison $492 (\alpha_{1g}) + 180 (\beta_{1g})$

On trouve son homologue dans le spectre du naphthalène à 30.870 cm^{-1} . On peut vérifier que $31.062 - 31.870 = 192 \text{ cm}^{-1}$ et que 191 cm^{-1} est une vibration β_{1g} de l'état fondamental du naphthalène.

ooo.) 30.827 (f), 30.342 (m) et 29.846 (m) cm^{-1} : je n'ai pas pu les expliquer autrement qu'en les rattachant à la composante électronique (a) de l'exciton observable en absorption ($31/582 \text{ cm}^{-1}$), comme on peut le vérifier à la lecture du tableau XI (Série a).

4°) Spectres de fluorescence de $C_{10}H_8$ à 20° K :

A la lumière de ces derniers résultats, j'ai entrepris l'interprétation de la structure vibrationnelle du spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$ à 20° K .

A partir des transitions électroniques 31.476 cm^{-1} (composante a de l'exciton observable en absorption), 31.562 (a') et 31.574 (b') cm^{-1} , ayant pour homologue respectifs dans le cas de $C_{10}D_8$: 31.582 (a); 31.660 (a') et 31.674 (b') cm^{-1} , j'ai pu donner une interprétation vibrationnelle de la presque totalité des bandes de ce spectre.

On peut vérifier que l'interprétation de la série très intense (série a') du spectre de $C_{10}D_8$ est confirmé par l'effet

$\nu_{b'} = 31.574 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{a'} = 31.562 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_a = 31.476 \text{ cm}^{-1}$ composante a de l'exciton observable en absorption.

I	ν obs.	Série (b')	Série (a')	Série a	ν calc.
F	31.062	$\nu_{b'} - 512$			31.062
m	31.015	$\nu_{b'} - 512 - 47 (\nu_{ex})$			31.015
F	31.963	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1g})$		$\nu_a - 512$	31.963
tf	30.870	$\nu_{b'} - 512 - 191 (\beta_{2g})$			31.964
tf	30.698	$\nu_{b'} - 879 (\beta_{1g})$			30.871
F	30.543		$\nu_{a'} - 2 \times 512$		30.695
m-f	30.431	$\nu_{b'} - 1145 (\beta_{1g})$			30.538
f	30.373	$\nu_{b'} - 581 (\beta_{3u}) - 620 (\beta_{2u})$			30.429
m-f	30.288		$\nu_{a'} - 512 - 762$		30.373
m	30.270	$\nu_{b'} - 588 (\beta_{2g}) - 715 (\beta_{2g})$			30.288
m	30.258	$\nu_{b'} - 476 (\beta_{3g}) - 842 (\alpha_{2g})$			30.271
f	30.200	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1u}) - 762$		$\nu_a - 512 - 762$	30.256
m	30.131	$\nu_{b'} - 1439 (\beta_{1g})$			30.201
F	30.108		$\nu_{a'} - 512 - 943$		30.202
	30.041	$\nu_{b'} - 2 \times 512$			30.135
m-f	30.020	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1g}) - 943$	$\nu_{a'} - 3 \times 512$		30.107
f-m	29.945			$\nu_a - 512 - 943$	30.038
f	29.936	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1g}) - 1024$			30.020
t f	29.724	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1g}) - 1240$			30.026
F	29.683	$\nu_{b'} - 512 - 1379$		$\nu_a - 512 - 1240$	30.021
F	29.674		$\nu_{a'} - 512 - 1379$		29.939
m-f	29.593		$\nu_{a'} - 943 - 1024$		29.940
f	29.576	$\nu_{b'} - 762 - 1240$			29.723
m-f	29.521		$\nu_{a'} - 512 - 2 \times 762$		29.724
f	29.385	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1g}) - 1576$		$\nu_a - 512 - 1576$	29.683
f	29.250	$\nu_{b'} - 943 - 1379$			29.671
F	29.160		$\nu_{a'} - 2 \times 512 - 1379$		29.595
F	29.154		$\nu_{a'} - 1024 - 1379$		29.572
					29.526

Tableau XII : Interprétation vibrationnelle du spectre de fluorescence du naphthalène à 20°K.

isotopique.

Dans les tableaux XI et XII, on peut se rendre compte que la majorité des bandes de ces séries (a') sont justifiables de la même interprétation vibrationnelle, comme le montrent les exemples qui suivent :

$C_{10}D_8$	30.677(F)	30.471(F)	30.417(m)	29.777(F) cm^{-1}
$C_{10}H_8$	30.543(F)	30.288(F)	30.108(mF)	29.521(F) cm^{-1}

On peut se reporter à ces mêmes tableaux XI et XII pour l'examen de la série (b'), rattachable à la transition électronique $31.574 cm^{-1}$, dans laquelle je n'ai trouvé qu'un nombre restreint de bandes, dans le spectre de $C_{10}H_8$, homologues de celles que j'ai classées dans la série (b'), de $C_{10}D_8$. C'est le cas de :

$C_{10}D_8$	31.180(F)	29.796(m-f)	29.968(m)	29.537(m) cm^{-1}
$C_{10}H_8$	31.062(F)	29.683(F)	29.576(f)	29.250(f) cm^{-1}

Par contre, on observe dans le spectre du naphthalène une série de bandes que j'ai rattachées au niveau (b') ($31.574 cm^{-1}$) et que j'ai attribuées à des vibrations β_{1g} , ou à des combinaisons de vibrations de symétrie globale β_{1g} - c'est à dire:

$$\beta_{2u} \times \beta_{3u}; \beta_{2g} \times \beta_{3g}; \alpha_{1u} \times \beta_{1u}; \alpha_{1g} \times \beta_{1g}.$$

En utilisant les attributions de Pimentel et Mc Clellan (69), j'ai expliqué ainsi :

$$\begin{aligned} \circ) \beta_{1g} \text{ seules} &: 30.963[(\nu_b, -611)]; 30.698[(\nu_b, -879)]; \\ &30.431[(\nu_b, -1145)]; 30.131[(\nu_b, -1439)] \text{ cm}^{-1}. \\ \circ\circ) \beta_{2g} \times \beta_{3g} &: 30.270[(\nu_b, -588(\beta_{3g}) - 715(\beta_{2g}))] \text{ cm}^{-1} \\ \circ\circ\circ) \beta_{2u} \times \beta_{3u} &: 30.373[(\nu_b, -581(\beta_{3u}) - 620(\beta_{2u}))] \text{ cm}^{-1} \\ \circ\circ\circ\circ) \alpha_{1u} \times \beta_{1u} &: 30.258[(\nu_b, -476(\beta_{1u}) - 842(\alpha_{1u}))] \text{ cm}^{-1} \\ \circ\circ\circ\circ\circ) \alpha_{1g} \times \beta_{1g} &: 30.020[(\nu_b, -611(\beta_{1g}) - 943(\alpha_{1g}))]; \\ &29.724[(\nu_b, -611(\beta_{1g}) - 1240(\alpha_{1g}))], \text{ etc}; \\ &(\text{ cm}^{-1}). \end{aligned}$$

Je n'ai pas retrouvé les bandes équivalentes dans l'homologie isotopique à ces dernières dans le spectre de $C_{10}D_8$.

J'ai trouvé dans le spectre de fluorescence du naphthalène, une série de bandes que j'ai pu rattacher au niveau électronique 31.476 cm^{-1} , qui est, rappelons-le, l'équivalent dans l'homologie isotopique de la transition 31.582 cm^{-1} de $C_{10}D_8$. C'est la série (a). Dans le tableau qui suit, on trouvera l'interprétation vibrationnelle proposée pour toutes les bandes de cette série ($\nu_a = 31.476 \text{ cm}^{-1}$).

ν observé	Intensité	Interprétation vibrationnelle	ν calculé
30.963	F	$\nu_a - 512$	30.952
30.200	f	$\nu_a - 512 - 762$	30.202
30.020	m-f	$\nu_a - 512 - 943$	30.021
29.936	f	$\nu_a - 512 - 1024$	29.940
29.724	t.f	$\nu_a - 512 - 1240$	29.724
29.385	f	$\nu_a - 512 - 1576$	29.388

La série (a) du spectre de $C_{10}H_8$ possède un plus grand nombre de bandes ($n=6$) que la série équivalente dans le spectre $C_{10}D_8$ ($n=3$). Toutes ces bandes de cette série du naphthalène sont rattachables, comme on peut le voir, dans sur le tableau ci-dessus à la bande 30.963 cm^{-1} ($31.476 - 512$).

On n'observe pas non plus sur le spectre de $C_{10}D_8$ une bande justifiable de la même interprétation. Aussi n'est-il pas étonnant de constater que la seule vérification de l'interprétation vibrationnelle proposée que l'on puisse faire à l'aide de l'homologie isotopique concerne les bandes 30.020 cm^{-1} ($C_{10}H_8$) et 30.342 cm^{-1} ($C_{10}D_8$) que l'on peut rattacher respectivement aux niveaux vibrationnels $512 + 943 \text{ cm}^{-1}$ ($C_{10}H_8$) et $492 + 752 \text{ cm}^{-1}$ ($C_{10}D_8$) de l'état fondamental.

5°) Critique des structures vibrationnelles proposées antérieurement pour le spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$ à 20° K :

a) Transition électronique pure $0' \longrightarrow 0''$:

Obreimov et Shabalda, comme Mc Clure et Schnepf, ont attribué la bande située à 31.062 cm^{-1} à la transition électronique pure de ce spectre.

J'ai réfuté les arguments expérimentaux qui ont conduit Mc Clure et Schnepf à admettre une telle conclusion à la page 55.

b) Vibrations moléculaires internes :

Cette hypothèse ($31.062 \text{ cm}^{-1} : 0' \longrightarrow 0''$) les a conduits à admettre la modification des fréquences de certaines vibrations internes observées sur le spectre Raman du monocristal à la température ordinaire (90), (65): $520, 775, 954 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $512, 762$ et 940 cm^{-1} . Or, il ne semble pas que les vibrations internes présentent des variations aussi notables avec la température. Ni Fruhling, ni Biswas, ni moi-même n'avons remarqué une variation de cet ordre de grandeur dans le cas du benzène.

D'autre part, Mc Clure et Schnepf ont mesuré, dans les mêmes conditions, le spectre $T_2 \longrightarrow S$ du naphthalène (transition $0' \longrightarrow 0''$ à 29.945 cm^{-1}) et ont pu identifier une progression faisant intervenir la vibration 512 cm^{-1} sans aucune modification de fréquence.

L'interprétation vibrationnelle proposée a le mérite d'éviter une telle contradiction.

c) Vibrations de pivotement :

La maille élémentaire comprenant deux molécules possède six fréquences de pivotement qui ont toutes été observées en effet Raman à la température ordinaire (92): $45-54, 74-76, 109-127$. Et l'on sait depuis les travaux de Fruhling et de Mizushima que les fréquences de pivotement du benzène augmentent notablement lorsque la température diminue. Il est fort probable que le même phénomène se produit pour le naphthalène.

Il s'ensuit que l'attribution de la fréquence de 18 cm^{-1} à une vibration de pivotement, par Shabalda et Obreimov, est fort douteuse.

La vibration $\nu = 18 \text{ cm}^{-1}$ pourrait correspondre à une oscillation de translation, mais sa symétrie serait, alors, du type u et elle ne devrait pas apparaître dans le spectre.

L'interprétation vibrationnelle proposée pour la bande à 31.015 cm^{-1} (m), fait intervenir la vibration de pivotement $\nu = 47 \text{ cm}^{-1}$. Cela confirme les résultats de Obreimov et Shabaldas et de Mc Clure et Schnepf.

Dans mon interprétation vibrationnelle, j'ai rattaché la bande 30.963 cm^{-1} à la série b' ($31.574 - 611 = 30.963 \text{ cm}^{-1}$) et à la série a ($31.476 - 512 = 30.964 \text{ cm}^{-1}$).

Cette double interprétation rend compte de la forte intensité de cette bande (cliché VIII). Toutefois, il n'y a pas lieu de rejeter pour autant l'interprétation vibrationnelle, proposée par Obreimov et Shabaldas, et confirmée par Mc Clure et Schnepf, qui fait intervenir la vibration $\nu = 98 \text{ cm}^{-1}$. Une telle interprétation est acceptable, mais elle est insuffisante, à mon avis, pour justifier la forte intensité de cette bande.

D'autre part, Mc Clure a observé sur le spectre de fluorescence du naphthalène en solution dans le durène à 20° K , trois bandes à

31.045 (T.F), 31.009 (m), et 30.950 (t.f) cm^{-1} ,
qu'il a rattachées respectivement aux niveaux vibrationnels :
 509 , $509 + 38$, $509 + 98 \text{ cm}^{-1}$,
(39 et 98 étant des vibrations de pivotement).

Or, dans le spectre du cristal, si le rapport des intensités observées en solution dans le durène entre la première et la seconde reste valable (31.062 (T.F) et 31.015 (m)), il ne l'est plus entre la première et la troisième qui ont presque la même intensité (31.062 (T.F) et 30.963 (F)).

6°) Origine des niveaux a' et b' :

On a vu, page 44, dans le cas du benzène, que l'écartement D_s des composantes excitoniques diminue quand on passe de l'absorption à la fluorescence à 20° K et 83° K .

Ce phénomène se présente d'une manière plus marquée pour C_{10}H_8 et C_{10}D_8 où l'on observe un D_s de 166 cm^{-1} ($\nu_b - \nu_a$), en absorption, se réduire en luminescence ($\nu_b - \nu_a$) à 12 cm^{-1} pour C_{10}H_8 et 14 cm^{-1} pour C_{10}D_8 à 20° K .

On peut attribuer ce phénomène à l'action d'une

CHAPITRE 8

TRANSITIONS T \longrightarrow S DU BENZENE

ET DE L'HEXADEUTEROBENZENE

I - Travaux expérimentaux antérieurs -

Les spectres T \longrightarrow S du benzène pur n'ont jamais pu être observés avant mes travaux, ni à la température de l'azote liquide, ni à la température de l'hydrogène liquide, (que le lecteur veuille bien se reporter à "Fluorescence et Phosphorescence", par Peter Pringsheim, page 449). Les seuls renseignements concernant ces spectres provenaient des études des solutions vitreuses aux basses températures.

1°) Travaux de Dikun et Sveshnikov :

Dikun et Sveshnikov (93) ont observé les spectres T₁ \longrightarrow S du benzène et de ses dérivés méthylés (95), en solution dans l'alcool à 77° K. Ils en ont étudié la structure vibrationnelle.

Le spectre T₁ \longrightarrow S du benzène obtenu dans ces conditions débute par deux bandes de faible intensité, situées à 29.516 cm⁻¹ et 28.860 cm⁻¹, qui sont suivies par des bandes beaucoup plus intenses. Leur interprétation vibrationnelle repose sur trois séries de bandes :

•) La première série débute à la première bande et a pour intervalle de progression 1596 cm⁻¹, qui est une vibration ϵ_{2g} de l'état fondamental du benzène.

••) la seconde série commence avec la troisième bande qui est séparée de la première de 1184 cm⁻¹. Son intervalle de progression est de 1000 cm⁻¹, et il est attribué par les auteurs à la vibration α_{1g} 992 cm⁻¹ de l'état fondamental.

•••) la troisième série part de la quatrième bande du spectre, qui, elle-même appartient à la première série, et présente un intervalle de progression de 1000 cm⁻¹.

Quant à la seconde bande, qui ne fait partie d'aucune des trois séries, Dikun et Sveshnikov l'attribuent à la vibration $671 \text{ cm}^{-1} \alpha_{2u}$ de l'état fondamental, dans leur premier travail (93) et la vibration 703 cm^{-1} dans la publication postérieure, (95).

A la suite de l'étude de la structure vibrationnelle du benzène et de leur étude comparative avec les spectres des dérivés méthylés du benzène, Dikun et Sveshnikov ont exclu pour $T_1 \longrightarrow S$ l'attribution ${}^3E_{1u} \longrightarrow A_{1g}$ supposée par Sklar (96) ; ils ont admis la possibilité d'une transition ${}^3B_{1u} \longrightarrow A_{1g}$.

2°) Travaux de Shull :

Shull (94) a observé le spectre $T_1 \longrightarrow S$ du benzène en solution dans l'E.P.A. (5 parties d'éther, 5 parties d'isopentane, 2 parties d'alcool) à 77° K .

Le spectre se compose de bandes assez larges dont les fréquences sont déterminées avec une précision de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Il débute par deux bandes peu intenses situées à 29.470 cm^{-1} et 28.784 cm^{-1} , donc distantes de 686 cm^{-1} . L'analyse vibrationnelle reportée dans le tableau XIII attribue la seconde bande à la vibration $703 \text{ cm}^{-1} \beta_{2g}$ de l'état fondamental. Ceci a permis à Shull de conclure que le singulet perturbateur a la symétrie ${}^1B_{1u}$, sans toutefois pouvoir distinguer entre les deux symétries ${}^3B_{1u}$ et ${}^3B_{2u}$ pour l'état triplet.

3°) Résultats concernant l'absorption $S \longrightarrow T_1$:

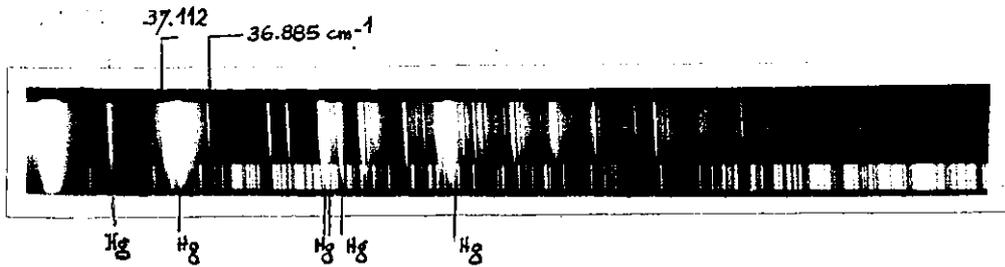
Pour être complet, rappelons les résultats concernant l'absorption $S \longrightarrow T_1$ du benzène liquide.

A la température ordinaire, Sklar (97), Kasha (98) A.Pitts (99) et Evans (100) ont, tous, obtenu les spectres d'absorption $S \longrightarrow T_1$ du benzène débutant aux environs de 29.400 à 29.450 cm^{-1} et formés de bandes larges séparées entre elles par un intervalle de $900 - 950 \text{ cm}^{-1}$.

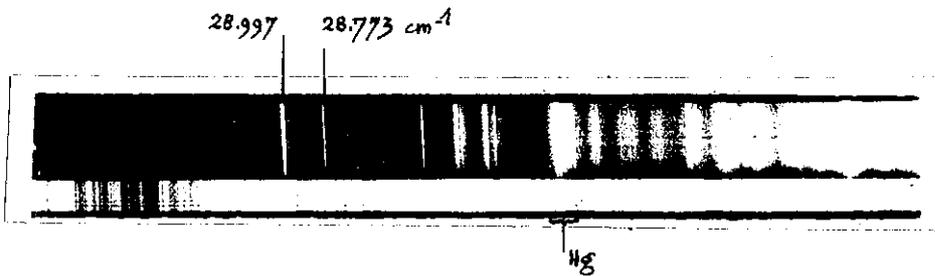
II -Description des spectres de phosphorescence du benzène polycristallin à 20° K :

U-V

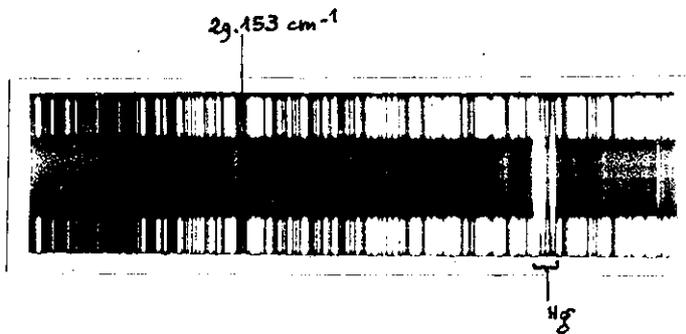
Visible



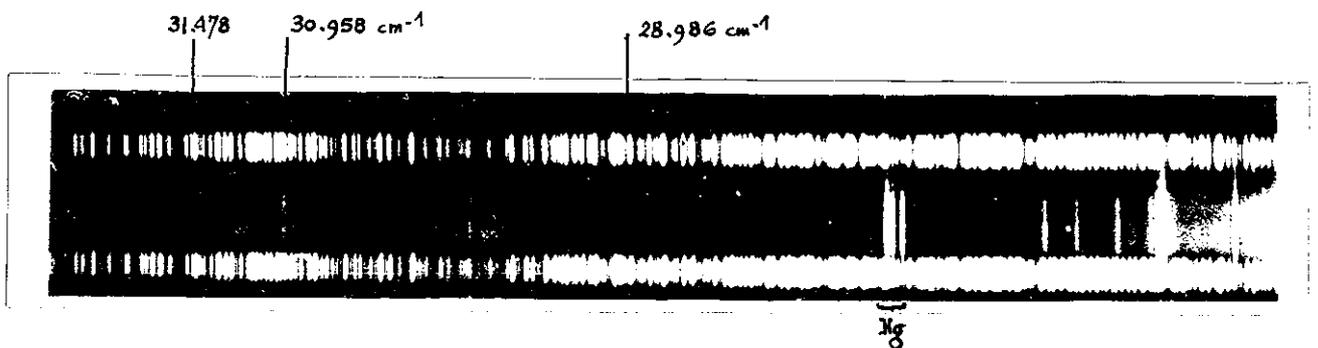
Cliché X - Spectre T₂-S du benzène polycristallin à 20° K .



Cliché XI - Spectre T₁-S du benzène polycristallin à 20° K .



Cliché XII - Spectre T₁-S de l'hexadeutérobenzène polycristallin à 20° K.



Cliché XIII - Spectre T₁-S du benzène en solution dans l'hexane (faible concentration) à 20° K .

Les clichés (X) et (XI) reproduisent les spectres $T_2 \rightarrow S$ et $T_1 \rightarrow S$ du benzène polycristallin que j'ai obtenus à $20^\circ K$; ils débutent, respectivement, à 37.112 cm^{-1} et 28.997 cm^{-1} (101), (102) et (103). Leur résolution est meilleure que celle des spectres publiés par Shull et Dikun. Les bandes ont une finesse comparable à celles des raies Raman et permettent une étude précise de la structure.

1) les premières bandes de ces spectres (37.112 cm^{-1} et 28.997 cm^{-1}) sont suivies, du côté des grandes longueurs d'onde, par des bandes distantes de la première de 227, 400, 469, 627, 700 et 800 cm^{-1} :

°) sauf l'écart de 700 cm^{-1} (voisin de la vibration β_{2g} 703 cm^{-1} de l'état fondamental du benzène, aucune des différences précédentes ne correspond aux vibrations connues de la molécule dans son état fondamental;

°°) d'autre part, il ne semble pas que les fréquences dues aux pivotements (inférieures à 150 cm^{-1}) interviennent dans la structure de ces spectres $T \rightarrow S$.

2) Une comparaison du spectre débutant à 28.997 cm^{-1} ($T_1 \rightarrow S$) avec celui observé par Dikun, révèle un déplacement vers le rouge de 519 cm^{-1} ($29.516 - 28.997 = 519$) quand on passe de la solution dans l'alcool à $77^\circ K$ au corps polycristallin à $20^\circ K$. Il est difficile d'attribuer ce déplacement à l'effet du solvant ou à l'influence de la température. Car on sait, depuis les travaux d'Evans (42) que les spectres $T \rightarrow S$ sont beaucoup moins sensibles à ces effets que les spectres $S \rightarrow S$. Or, dans ce dernier cas, on a enregistré un déplacement de -75 cm^{-1} (vers le rouge) quand on passe d'une solution de benzène dans l'alcool au cristal à $20^\circ K$. Cette différence de 519 cm^{-1} ne peut être attribuée, à mon avis, qu'à une origine vibrationnelle.

En effet, il est remarquable de trouver, entre diverses bandes assez intenses de ces spectres, des fréquences sensiblement égales à des fréquences de vibration de l'état singulet excité ${}^1B_{2u}$:

°) ainsi dans le spectre $T_2 \rightarrow S$, on trouve :

$$35.881 \text{ (F)} - 35.355 \text{ (m)} = 526 \text{ cm}^{-1}$$

$$35.307 \text{ (F)} - 34.787 \text{ (F)} = 520 \text{ cm}^{-1}$$

$$36.485 \text{ (F)} - 35.963 \text{ (f)} = 522 \text{ cm}^{-1}$$

- soit des valeurs sensiblement égales à 521 cm^{-1} vibration ϵ_{2g} de la molécule dans l'état ${}^1B_{2u}$.

Abs. ν cm ⁻¹	Luminescence					Vibration de l'état excité (cm ⁻¹)					Vibration de l'état fondamental (cm ⁻¹)				
	20°K A. Pitt	20°K Vide	20°K Hex.	77°K E.P.A	20°K Vis.	20°K U.V.	521 E_{2g}	923 A_{1g}	1130 E_{2g}	1470 E_{2g}	1210 A_{2g}	608 E_{2g}	992 A_{1g}	1178 E_{2g}	1326 A_{2g}
32150															
31200		31200	31478				XX	X	XXX						
		30780	30958				X	X	X						
			30760				5X	X				X			
			30694				X								
			30522									X			
			30438									X			
30350		30458					XX								
			30239					X							
			30177												
			30082				XX								
			30008				XX								
			29920				4X								
		29851					5X								
			29819				4X		XX						
			29777				X		X						
			29564				X	X	X						
		29452		29470					X						
29410							XXX								
			28986	28997	37112		X	XX				XX			
			28761	28784	36885		XX	X	X				X	X	
								X							
				28476				XX							
				28460								XX			
											X	X			
				28373	36485		X								
			28290	28310	36411		X	X					X		
			28190		36314		XXX								
					36284			X				XX			
					36119		X	XX				XX			
					28004								X		
					27990				X				X		
					27971	36088	X	X							X
			27891												
27850*	27850*	27836*	27860*	27850*	35963						X				
				27818	35934		X	XX							
				27768	35881		X					XX			
												X			

* Pas observable.

Tableau XIV - Interprétation de la structure vibrationnelle des spectres T₂-S des poly-cristaux de C₆H₆ à 20°K, et des spectres T₁-S obtenus dans différentes conditions expérimentales et du spectre S₀-T₁ à 293°K.

b) Spectre $T_1 \longrightarrow S$ des polycristaux de benzène

étudiés sous vide primaire à 20° K :

Sur ce spectre, je n'ai pas retrouvé les spectres $T_2 \longrightarrow S$ et $T_1 \longrightarrow S$ du benzène polycristallin décrit, ci-dessus, c'est à dire obtenu sans précaution aucune. Par contre, j'ai observé un spectre nouveau, dont certaines bandes coïncident, à un déplacement global près d'une dizaine de cm^{-1} , avec les bandes nouvelles observées sur le spectre du benzène en solution très diluée dans l'hexane.

J'ai pu noter, de plus, à 31.200 cm^{-1} , une coïncidence entre une bande de ce spectre et le maximum d'une bande d'absorption du benzène liquide (99).

En tenant compte de ces deux hypothèses, énoncées précédemment, j'ai pu situer les transitions électroniques pures des spectres $T_2 \longrightarrow S$ et $T_1 \longrightarrow S$ respectivement à 35.963 cm^{-1} et 27.850 cm^{-1} pour C_6H_6 et à 36.200 cm^{-1} et 28.052 cm^{-1} pour C_6D_6 .

On trouvera dans les tableaux XIV, le détail des interprétations vibrationnelles de tous les spectres du benzène obtenus dans les différentes conditions expérimentales, ainsi que celle du spectre d'absorption $S \longrightarrow T$ du benzène liquide obtenu par A.Pitts (99).

Dans cette interprétation vibrationnelle, seules les vibrations α_{1g} , α_{2g} , e_{2g} , de l'état fondamental et de l'état excité interviennent, la symétrie globale des combinaisons est toujours e_{2g} .

3°) Essais d'interprétation à partir de ces hypothèses des spectres $T_1 \longrightarrow S$ du benzène observés par Shull:

Quand on compare le spectre $T_1 \longrightarrow S$ du cristal pur débutant à 28.997 cm^{-1} et le spectre obtenu par Shull, et si l'on tient compte d'un déplacement vers le rouge de 9 à 12 cm^{-1} quand on passe de la solution dans l'E.P.A. à 77° K au cristal à 20° K, on s'aperçoit que ces deux spectres présentent des bandes communes. Citons le cas des bandes suivantes :

ν observé de C ₆ D ₆		Vibration de l'état excité α _{1g} cm ⁻¹			Vibration de l'état fondamental α _{1g} cm ⁻¹					ν observé de C ₆ H ₆		
T ₂ -S	T ₁ -S	499	879	830	577	943	867	1551	1037	T ₂ -S	T ₁ -S	
37.304	29.153	X	XX		XX					37.112	28.997	
37.284				XX	X							
	28.951	XX	X	X		X	X				28.772	
37.084			X							36.885		
	28.760	X	XX									
36.812			XXX		XX			X				
			XX		XX							
36.709		X								36.485		
		X	X				X					
36.542		XXX			XX					36.314		
36.436	28.284	X	XX		XX		X			35.934	27.818	
	28.195	XX	X				XX					
36.268		X	XX		XX				X	35.785		
36.200	(28.052)*										35.963	(27.850)*
36.150	27.996	X	XX		XXXX							
36.120		X			X					35.881		
35.841		X	X				XX					
		X					X			35.307		
35.757	27.606	X	XX		XX			X		35.517	27.413	
		X								27.388		
	27.572	X		X		X	X			35.490		
35.390				XX	X	XX						
35.284			XX		XXX	X						
35.188		X	X		X	X	X					

* Pas observables.

Tableau XV - Interprétation de la structure vibrationnelle des spectres T₂-S et T₁-S des polycristaux de C₆D₆ à 20°K. Dans les deux dernières colonnes on trouvera le nombre d'onde des bandes du spectre T₂-S et T₁-S des polycristaux de benzène à 20°K justifiables de la même interprétation vibrationnelle.

E. P. A. à 77°	Cristal à 20° K
28.784 (bande n°2)	28.772 (bande située à -225 cm ⁻¹ de 28.997 cm ⁻¹)
28.310 (bande n°4)	28.299 (bande située à -698 cm ⁻¹ de 28.997 cm ⁻¹)

Ceci m'a conduit à placer la transition électronique pure du spectre $T_1 \rightarrow S$ en solution dans l'E.P.A. à 77° K à 27.860 cm⁻¹.

On trouvera dans le tableau XIV le détail de l'interprétation vibrationnelle de ce spectre. On peut vérifier que les différences entre ν calculés et observés sont bien meilleures dans mon interprétation que dans celle de Shull.- D'autre part, on remarquera sur le même tableau l'interprétation différente que je propose pour la bande d'absorption à 29450 cm⁻¹ (C₆H₆ liquide à 300° K) et la bande de luminescence à 29.470 cm⁻¹ (E.P.A.; 77° K).

Les transitions électroniques pures $0' \rightarrow 0''$ des spectres $T_1 \rightarrow S$ du benzène en solution dans l'E.P.A. (27.860 cm⁻¹) à 77° K et dans l'hexane à 20° K (27.836 cm⁻¹) se situent respectivement à +10 cm⁻¹ et -14 cm⁻¹ de celle du benzène cristallisé à 20° K (27.850 cm⁻¹). L'ordre de grandeur de ces déplacements de la transition électronique pure sous l'effet du solvant concorde avec les résultats expérimentaux d'Evans (42) sur les spectres d'absorption $S \rightarrow T_1$ d'une série de corps aromatiques en solution dans différents solvants.- Ceci ne fait que confirmer que le déplacement de +519 cm⁻¹ du spectre $T \rightarrow S$ en solution dans l'alcool obtenu par Dikun et Sveshnikov par rapport à celui du benzène à 20° K, est dû à une origine vibrationnelle.

J'ai reproduit sur le cliché XII, le spectre $T_1 \rightarrow S$ de l'hexadéutérobenzène polycristallin à 20° K.: On trouvera dans le tableau XV, l'interprétation de la structure vibrationnelle des spectres $T_2 \rightarrow S$ et $T_1 \rightarrow S$ de C₆D₆ à 20° K.

IV - Symétrie des états triplets T_1 et T_2 de C₆H₆ :

On peut voir sur le tableau I, que toutes les études théoriques utilisant, soit la méthode des orbitales moléculaires, soit la méthode des liaisons de valence, prévoient plusieurs niveaux triplets d'énergie inférieure à celle de l'état singulet le plus bas $^1B_{2u}$. A titre d'exemple, reportons-nous à la plus ré-

cente d'entre elles où Pariser (68) a obtenu pour les niveaux électroniques ${}^3B_{1u}$, ${}^3E_{1u}$, ${}^3B_{2u}$ et ${}^1B_{2u}$ les énergies respectives de 3,59 ; 4,149 ; 4,71 et 4,71 eV.

D'après l'interprétation vibrationnelle, proposée qui ne fait intervenir que des vibrations, ou des combinaisons de vibrations, de symétrie globale ϵ_{2g} , et d'après les règles de sélection liées à une transition dipolaire, on doit avoir

$$\Gamma(S) \cdot \Gamma(q) = \Gamma(M)$$

avec $\Gamma(q) = \epsilon_{2g}$ et $\Gamma(M) = A_{2u}$ ou E_{1u} .

Le singulet perturbateur a la symétrie

$$\epsilon_{2g} \times E_{1u} = B_{1u}, B_{2u}, E_{1u}.$$

ou

$$\epsilon_{2g} \times A_{2u} = E_{2u}$$

Je négligerai cette dernière possibilité, car ${}^1E_{2u}$ a une trop grande énergie pour pouvoir intervenir efficacement ; je me limiterai au cas où le singulet perturbateur est soit ${}^1B_{2u}$, soit ${}^1B_{1u}$, soit ${}^1E_{1u}$.

D'autre part, la condition suivante doit être remplie :

$$\Gamma(S) \cdot \Gamma(H_{S.0}) \cdot \Gamma(T) = A_{1g}$$

avec, dans le cas étudié,

$$\Gamma(H_{S.0}) = A_{2g} \text{ ou } E_{1g} \text{ (symétrie de rotation)}$$

$$\Gamma(S) = {}^1B_{1u}, {}^1B_{2u} \text{ ou } {}^1E_{1u} \text{ comme nous venons de}$$

le voir. Dans ces conditions, en tenant compte de toutes les possibilités, T aura les symétries suivantes :

$H_{S.0}$	S	T	
A_{2g}	x	{	${}^1B_{1u} = {}^3B_{2u}$ ${}^1B_{2u} = {}^3B_{1u}$ ${}^1E_{1u} = {}^3E_{1u}$
E_{1g}	x	{	${}^1E_{1u} = {}^3E_{2u}$ ${}^1B_{2u} = {}^3E_{2u}$ ${}^1E_{1u} = {}^3A_{1u}, {}^3A_{2u}, {}^3E_{2u}$

Il en ressort, si l'on admet les prévisions théoriques, que l'état triplet le plus bas ${}^3B_{1u}$ est perturbé par l'état singulet excité le plus bas ${}^1B_{2u}$, comme le laissait supposer le schéma de Lewis. Par contre, le second état triplet T_2 de symétrie ${}^3E_{1u}$ est perturbé par le singulet ${}^1E_{1u}$.

L'observation de la transition électronique $0' \leftarrow 0''$ située dans le spectre $T_2 \rightarrow S$ de C_6H_6 à 35.963 cm^{-1} et dans celui de C_6D_6 à 36.200 cm^{-1} , et la non observation de cette transition, dans les spectres $T_1 \rightarrow S$, plaide en faveur d'une telle conclusion : $T_1 ({}^3B_{1u})$ et $T_2 ({}^3E_{1u})$.

---:---:---:---:---:---

CHAPITRE 9

ETUDE DES SPECTRES T_1 — S DU NAPHTALENE (N_H) ET
DE L'OCTODEUTERONAPHTALENE (N_D) à 20° K

Le spectre T_2 — S de $C_{10}H_8$ a été étudié par McChere (65), je n'y reviendrai pas.

Je me consacrerai à la seule étude du spectre T_1 — S.

I - Travaux expérimentaux antérieurs -

Les principales études qui ont été publiées concernant les spectres T_1 — S du naphthalène ont pour auteurs :

I. Kasha et Nauman (64): A 77° K, en solution dans l'E.P.A. ; la transition électronique pure est placée, par ces auteurs, à 21.346 cm^{-1} (bande observable sur le spectre).

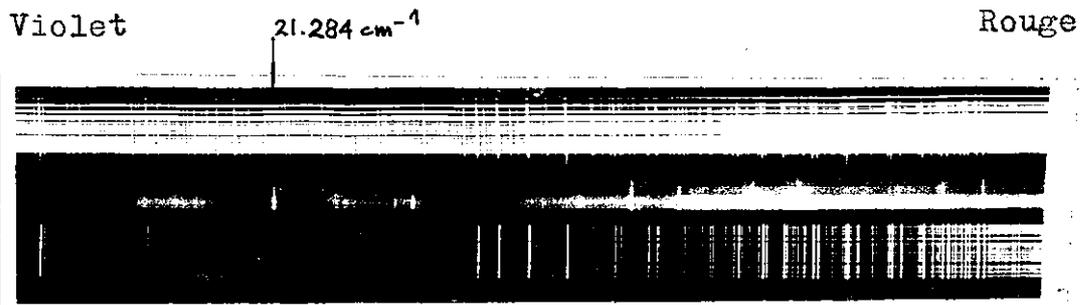
II. Ferguson, Iredale et Taylor (104) : A 77° K en solution dans l'éther de pétrole; la transition électronique pure est 21.246 cm^{-1} (bande observable sur le spectre).

III. Terenine et Ermolaev (105) : à 77° K dans un mélange d'alcool et d'éther contenant des sensibilisateurs ; la transition électronique pure est 21.284 cm^{-1} (bande observable sur le spectre).

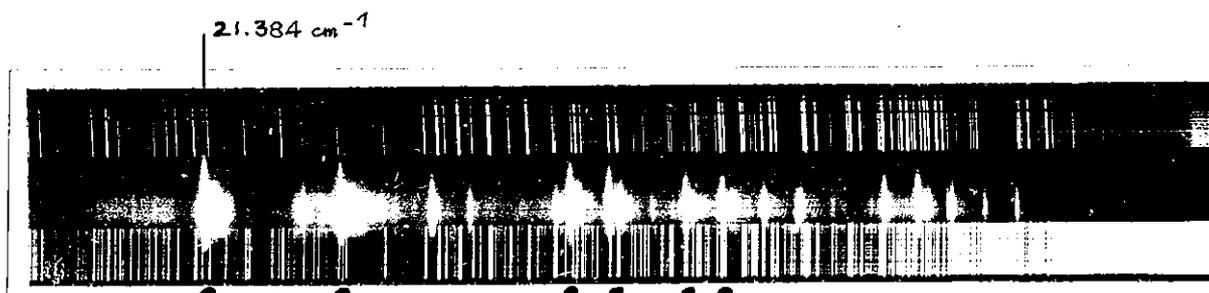
En tenant compte du faible déplacement que subissent les spectres T — S sous l'effet du solvant, et de l'influence de la température, on peut prévoir que la transition électronique pure $O' - O''$ du spectre T_1 — S du naphthalène pur doit se situer dans l'intervalle 21.000¹ — 21.500 cm^{-1} .

II - Spectre T_1 — S de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ sensibilisés
par la benzophénone à 20° K :

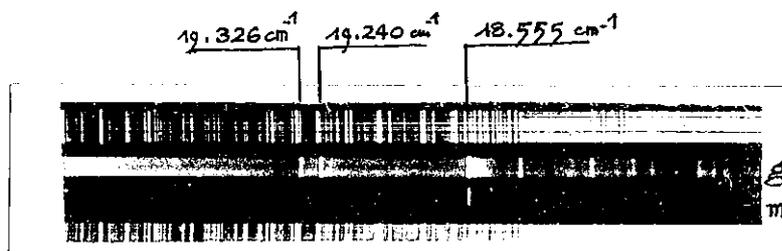
Dans leur étude, Terenine et Ermolaev (105) ont montré le rôle joué par certains sensibilisateurs tels que la benzophénone dans l'apparition des spectres T_1 — S du naphthalène en solution dans l'alcool et l'éther.



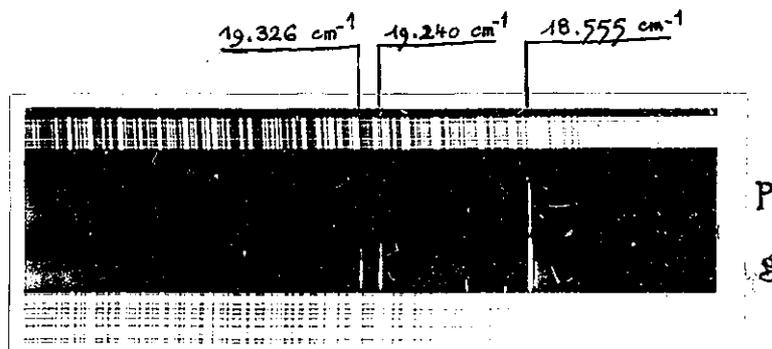
Cliché XIV - Spectre T_1 -S des polycristaux du naphthalène sensibilisé par des traces de benzophénone à 20° K .



Cliché XV - Spectre T_1 -S des polycristaux de l'octodeutéronaphtalène sensibilisé par des traces de benzophénone à 20° K.



Cliché XVI - Polarisation du spectre T_1 -S du monocristal de naphthalène à 20° K.- En haut la direction de polarisation est parallèle à l'axe g de l'ellipsoïde des indices.- En bas elle est parallèle à l'axe m .



Cliché XVII - Polarisation du spectre T_1 -S du monocristal de naphthalène à 20° K.- En haut la direction de polarisation est parallèle à l'axe p de l'ellipsoïde des indices.- En bas elle est parallèle à l'axe g .

N°	Naphtalène (C ₁₀ H ₈)			Octodeutéronaphtalène (C ₁₀ D ₈)		
	Obs. ν	l	ν calculé	Obs. ν	l	ν calculé
0	21.284	F	Transition 0'-0"	21.384	F	Transition 0'-0"
1	20.772	f	-512 = 20.772	20.894	F	-492 = 20.892
				20.404	m	-2X492 = 20.400
2	19.903	F	-1379 = 19.905	19.999	F	-1382 = 20.002
3	19.707	m	-1576 = 19.708	19.834	F	-1548 = 19.836
4	19.393	m	-512-1379 = 19.393	19.508	F	-492-1382=19.510
5	19.195	f	-512-1576 = 19.196	19.339	m	-492-1548=19.344
6	18.525	m	-2 X 1379 = 18.526	18.620	F	-2X1382 = 18.620
7	18.328	m	-1379-1576=18.329	18.451	F	-1382-1548=18.454
8	18.126	f	-2 X 1576 = 18.132			
9	18.014	f	-512-2X1379 = 18.014			

Tableau XVI - Interprétation vibrationnelle des spectres T₁-S des polycristaux du naphtalène et de l'octodeutéronaphtalène sensibilisés par des traces de benzophénone à 20°K.

J'ai étudié de la même manière les spectres $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ contenant des traces de benzophénone.

Pestell et Barbaron (106) ont étudié le spectre de phosphorescence de la benzophénone apparaissant dans le vert à 20° K. Il m'a été relativement facile de distinguer sur mes spectres les bandes appartenant à $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ de celles de la benzophénone, car le spectre du sensibilisateur est affaibli au profit de celui du corps sensibilisé.

Les spectres $T_1 \rightarrow S$ de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$ observés dans ces conditions débutent respectivement par des bandes de forte intensité situées à 21.284 et 21.384 cm^{-1} (clichés XIV et XV), que je considérerai comme des transitions électroniques pures.

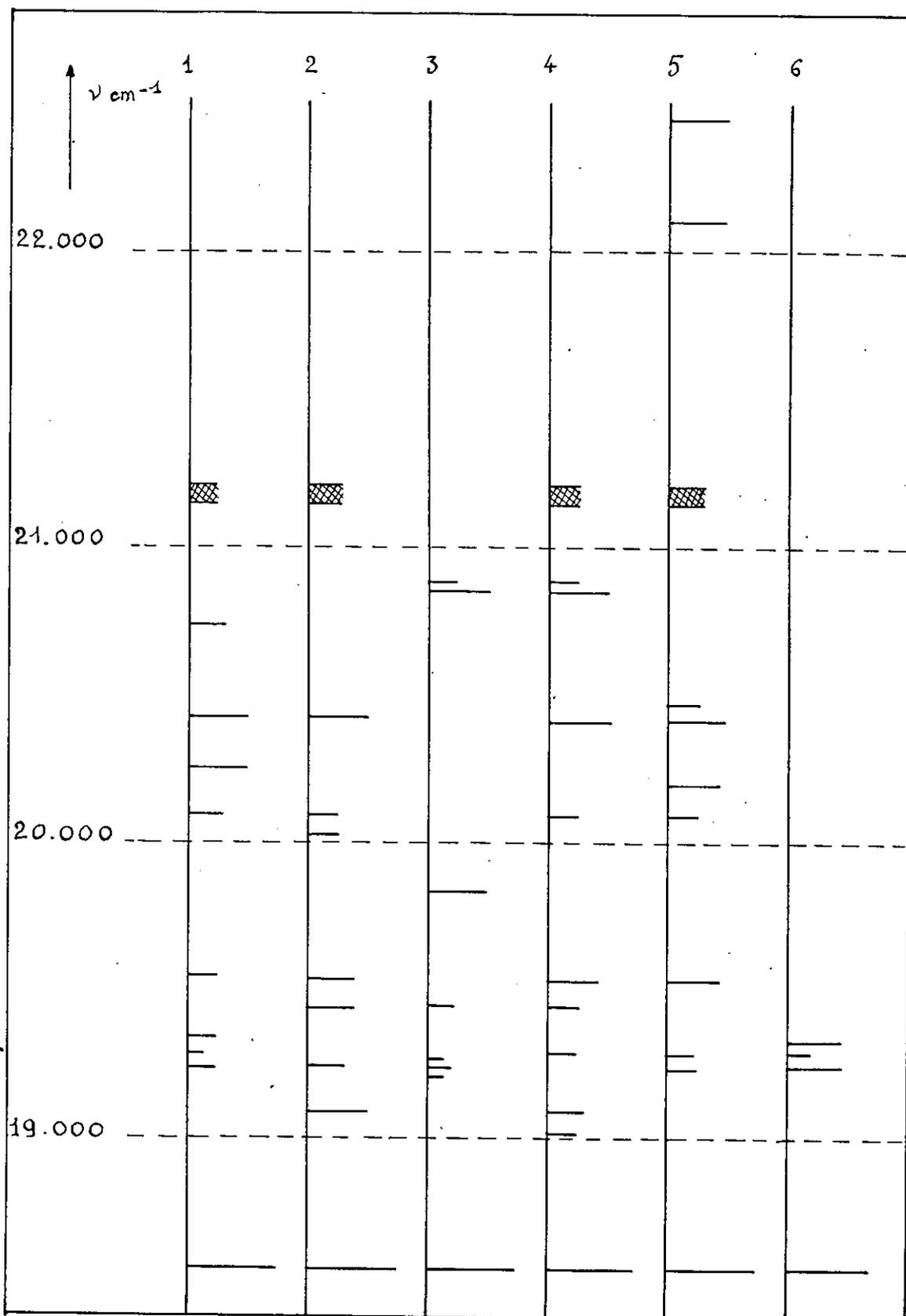
Les spectres respectifs s'expliquent à partir de ces deux bandes en leur retranchant des vibrations ν_{1g} de l'état fondamental ou leurs combinaisons. J'ai rassemblé, dans le tableau, XVI, le détail de l'interprétation de la structure vibrationnelle de ces deux spectres. On peut vérifier que l'homologie isotopique est excellente.

III - Etude du spectre $T_1 \rightarrow S$ polarisé du monocristal de naphthalène pur à 20° K (117) :

Avec un monocristal de naphthalène pur, orienté par rapport aux axes de l'ellipsoïde des indices, j'ai pu obtenir la polarisation du spectre $T_1 \rightarrow S$ de $C_{10}H_8$ à 20° K (voir clichés XVI et XVII).

1) Le spectre est fortement polarisé suivant la direction g (grand axe de l'ellipsoïde des indices). Comme on peut le vérifier sur le tableau page 53 (deuxième tableau), la direction g se confond presque avec la direction L (axe long de la molécule) ; on peut, donc, conclure que le spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal du naphthalène est polarisé comme une transition B_{3u} .

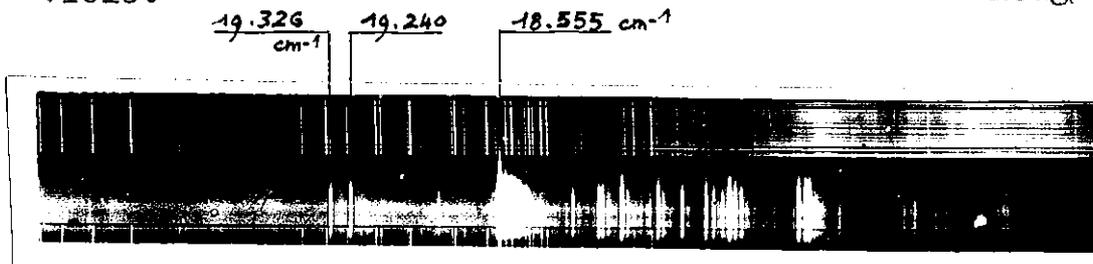
2) Le spectre obtenu dans ces conditions débute à 19.326 cm^{-1} par une bande très intense. La comparaison de ce spectre avec les spectres $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux de naphthalène sensibilisés par des traces de benzophénone, qui débute à 21.284 cm^{-1} , montre qu'une partie du spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal de naphthalène fait défaut du côté violet.



- Figure 19 -

Violet

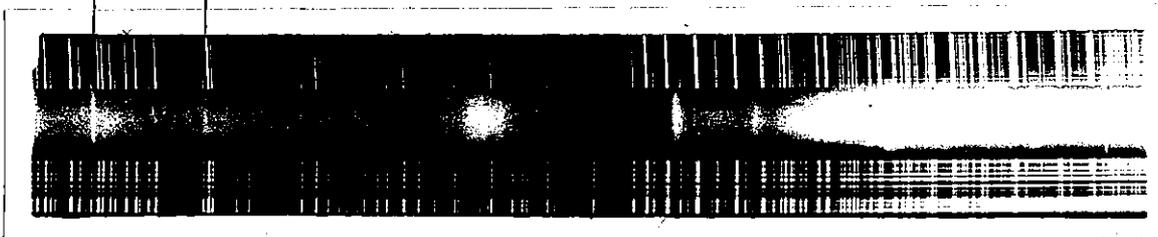
Rouge



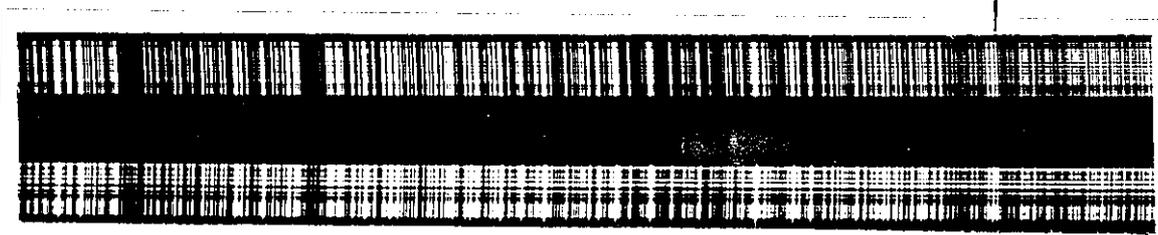
Cliché XVIII - Spectre T₁-S du monocristal de naphthalène à 20° K en lumière naturelle.

22.439 cm⁻¹

22.085 cm⁻¹



Cliché XIX - Spectre T₁-S des polycristaux de naphthalène sous vide primaire à 20° K.

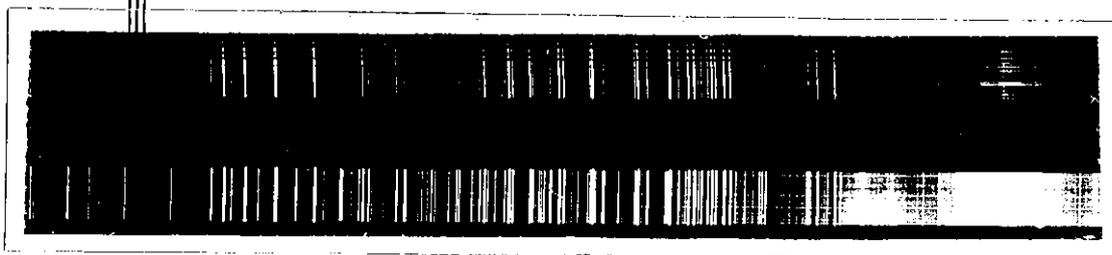


Cliché XX - Spectre T₁-S des polycristaux de naphthalène sous vide secondaire à 20° K.

20.894 cm⁻¹

20.867 cm⁻¹

20.835 cm⁻¹



Cliché XXI - Spectre T₁-S de la poudre cristalline de l'octodeutéronaphtalène à 20° K.

Dans ces cinq cas, la luminescence de surface est favorisée par rapport à celle due au volume. On trouvera sur la figure 19, un tableau comparatif des résultats obtenus (la longueur des traits est proportionnelle à l'intensité estimée des bandes).

L'examen des spectres entraîne les deux remarques suivantes :

- 1) A l'exception de quelques raies communes, les spectres sont généralement différents
- 2) Quel que soit l'échantillon polycristallin utilisé, le spectre débute par des fréquences plus élevées que celui du monocristal (cas 6 de la figure 19) que j'ai reproduit sur le cliché XVIII

Le plus intéressant de tous ces spectres est celui obtenu avec des polycristaux préparés et étudiés sous vide primaire (cas n° 5 de la figure 19), et que j'ai reproduit sur le cliché XIX. Ce spectre s'étend beaucoup plus loin que les autres vers le violet, et débute par deux bandes fines à 22.439 et 22.085 cm^{-1} . J'ai pu interpréter le reste du spectre du monocristal de C_{10}H_8 en retranchant aux fréquences précédentes des combinaisons de vibrations α_{1g} de l'état fondamental. J'ai pu déterminer, de cette manière, dans le spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal, trois séries de bandes ayant pour origines respectives :

$$\nu_0 = 21.284 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 = 22.085 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{et } \nu_2 = 22.439 \text{ cm}^{-1}$$

Plusieurs bandes dans ces séries, comme on peut le vérifier sur le tableau XVII, donnent lieu à des interprétations vibrationnelles identiques.

D'autre part, les fréquences $1155 \text{ cm}^{-1} (\nu_2 - \nu_0)$, et $801 \text{ cm}^{-1} (\nu_1 - \nu_0)$ qui séparent respectivement 22.439 cm^{-1} et 22.085 cm^{-1} de 21.284 cm^{-1} , sont à rapprocher des fréquences de vibrations 1145 cm^{-1} et 794 cm^{-1} de symétrie α_{1g} de la molécule de naphthalène dans son premier état singulet excité, déterminées par Mc Clure.

VIBRATIONS α_{1g} du TRIPLET			VIBRATIONS α_{1g} de l'ETAT FONDAMENTAL (cm^{-1})							
ν obs.	801	1155	512	762	943	1024	1240	1379	1576	ν calculé
(21.284)*										
19.326		X	X			X			X	19.327
19.286	X	X						XX	XX	19.327
19.240				X			X			19.287
18.963						XX				19.282
18.839		X	X	X	X			X		19.236
18.555	X		X	X	X	X				18.962
18.528		X		X						18.843
18.500	X		X			XXX		XX		18.844
18.490	X		X	X	X			X		18.844
18.463	X									18.555
18.428		X			X	XXX				18.528
18.365	X		X	X						18.525
18.292			X				XXX		XX	18.526
18.232	X							X		18.501
18.199				X	X			X		18.489
18.172	X			X				X		18.461
18.130			X			X			X	18.461
18.072		X			XX		XX			18.424
18.053	X		X	X	X	XXX				18.434
18.027	X			X	XX					18.434
17.956		X		X			XX	X		18.365
17.773			X				XX	X		18.292
										18.226
										18.200
										18.200
										18.171
										18.172
										18.132
										18.073
										18.070
										18.053
										18.048
										18.029
										17.957
										17.956
										(3001)*
										17.771

* Transition électronique pure $0' \text{---} 0''$ non observable.

Tableau XVII - Interprétation vibrationnelle du spectre T_1-S du monocristal de $C_{10}H_8$ à 20°K. La transition électronique pure se situe à 21.284 cm^{-1} .

** La vibration α_{1g} (3001 cm^{-1}) remplace la vibration α_{1g} (1576 cm^{-1}).

Ces remarques confirment pour le naphthalène les hypothèses suivantes, admises pour l'interprétation des spectres $T \rightarrow S$ du benzène (107) :

- I. L'électron peut retomber à l'état fondamental en partant de divers niveaux vibrationnels de l'état triplet
- II. Les fréquences de vibration de la molécule, dans cet état triplet, ne sont pas sensiblement modifiées par rapport à celle de son premier état singulet excité.

On trouvera dans le tableau XVII, le détail de l'interprétation vibrationnelle du spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal de naphthalène. L'interprétation vibrationnelle proposée ne fait intervenir que des vibrations α_{1g} de l'état triplet et de l'état fondamental.

Si l'on tient compte des prévisions théoriques qui, toutes, attribuent à l'état T_1 la symétrie ${}^3B_{2u}$ (109), (110), (68), de la polarisation B_{3u} du spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal et de l'interprétation vibrationnelle admise, on peut attribuer au singulet perturbateur la symétrie ${}^1B_{3u}$.

L'interaction spin - orbite intervient comme une rotation de symétrie B_{1g} .

V - Spectre $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux préparés et étudiés sous vide secondaire - ($p = 10^{-4}$ mm Hg).

Le spectre $T_1 \rightarrow S$ du naphthalène observé dans ces conditions est différent de celui que l'on observe avec les polycristaux sous vide primaire, et se situe plus loin vers le violet. Il apparaît dans une région spectrale, où l'anthracène existant à l'état de traces dans le naphthalène pourrait donner également un spectre de fluorescence.- Une élimination totale de l'anthracène du naphthalène est très difficile à obtenir. Aussi, avant d'interpréter ce spectre, j'ai cherché à déterminer les bandes possibles de l'anthracène. Pour cela j'ai comparé mon spectre (que j'ai reproduit sur le cliché XX) au spectre de fluorescence de la solution solide d'anthracène, dans le naphthalène à 20° K, obtenu et publié par Sidman (111).-

ν obs. cm ⁻¹	Vib. α_{1g} de l'état excité en cm ⁻¹			Vib. de l'état fondamental en cm ⁻¹ : α_{1g}							ν cal. cm ⁻¹	
	801	998	1155	512	762	943	1024	1240	1379	1576		
24.843	XXX		X									24.842
24.437		XX	X									24.435
23.462	XXX		X						X			23.463
23.268	XXX		X							X		23.266
23.238	X		X									23.240
22.985		XX	X	X		X						22.980
22.840	XXX		X		X			X				22.840
22.439			X									22.439
22.085	X											22.085
(21.284)*												(21.284)*
21.200			X					X				21.199
21.160			X	X	X							21.165
20.848	X							X				20.845
20.808	X			X	X							20.811
20.770				X								20.772
20.732			X		X	X						20.734
20.343			X	X						X		20.351
20.090	X				X			X				20.083
19.540			X		XX				X			19.536
19.452			X	X				XX				19.447
19.366			X				XXX					19.367

(*) Transition électronique pure 0' — 0" non observable.

Tableau XVIII - Interprétation de la structure vibrationnelle du spectre T₁-S des polycristaux de naphalène sous vide secondaire à 20°K et des différentes bandes de luminescence T₁-S apparaissant quand on fait varier l'état de surface et qui font défaut dans le spectre T₁-S du monocristal.

J'ai pu isoler, ainsi, les bandes propres du naphthalène. Toutes ces bandes sont liées à 22.439 cm^{-1} (ν_2), 22.085 (ν_1), et 21.284 cm^{-1} (ν_6) transition électronique pure en leur ajoutant des combinaisons α_{1g} de l'état triplet et en leur retranchant des combinaisons α_{1g} de l'état fondamental. On trouvera, dans le tableau XVIII, le détail de l'interprétation vibrationnelle de ce spectre, ainsi que celle des principales bandes de phosphorescence reproduites sur la figure 19, et que l'on n'observe pas avec le monocristal.

VI - Etude du spectre $T_1 \rightarrow S$ de l'octodeutéronaphtalène en poudre, à 20° K :

Pour interpréter ce spectre, reproduit sur le cliché XXI, j'ai adopté la méthode utilisée pour le naphthalène.

1) A partir de la transition électronique pure $0' \rightarrow 0''$, 21.384 cm^{-1} , et en retranchant à son nombre d'onde des combinaisons de vibrations α_{1g} de l'état fondamental, on interprète les bandes suivantes, dont certaines ont leur homologue dans le spectre $T_1 \rightarrow S$ de $C_{10}H_8$:

20.894 (m), 20.139 (f), 19.773 , 19.245 , 18.653 (F), et 18.636 (m.f) cm^{-1} .

2) Pour les bandes du spectre inexplicées à partir de 21.284 cm^{-1} par cette méthode, j'ai admis, comme pour les spectres $T \rightarrow S$ du benzène, de l'hexadeutérobenzène, et $T_1 \rightarrow S$ du naphthalène, que l'électron peut retomber de plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet, et que les fréquences des vibrations moléculaires dans cet état triplet sont sensiblement égales aux fréquences vibrationnelles dans le premier état singulet excité.-

J'ai pu interpréter les bandes du reste du spectre en utilisant les résultats de Mc Clure (82) concernant les fréquences de vibration α_{1g} de $C_{10}D_8$ dans leur premier état singulet excité, reproduites ci-dessous :

$C_{10}H_8$	502	702	794	987	1145	1380	1429
$C_{10}D_8$	483	641	691	842	940	1237	1398

$C_{10}D_8$	VIBRATIONS α_{1g} de T_1			VIBRATIONS α_{1g} de l'ETAT FONDAMENTAL (en cm^{-1})							$C_{10}H_8$	
	ν obs.	490	650	696	492	694	752	862	1006	1382		1548
(21.384)*												
20.894				X								20.770
			X	X	X							20.808
20.867	X								X			
20.835			X	X		X						
20.684	X			X	X							
					X							
20.277		X							X			
20.180	X					X			X			
20.139				X								
20.027				X								
19.839								X				
19.810	XX								X			X
19.773												X
19.520		X							X			
19.445				X	X	X						
19.430		X		XX		X	X					
19.330				X	X				X			
19.285			X	X	X	X	X					18.839
19.245						X				X		18.963
18.887		X				XX	X		X			18.292
18.726		X					X		X		X	18.232
18.712	X						X	X			X	
18.653				X	X						X	18.428
18.636				X							(2257)*	17.773

* Transition . électronique pure $O^1 - O^0$, non observable.

Tableau XIX - Interprétation de la structure vibrationnelle du spectre $T_1 - S$ de la poudre cristalline de $C_{10}D_8$ à 20°K. Dans la dernière colonne, j'ai figuré le nombre d'onde des bandes du spectre $T_1 - S$ de $C_{10}H_8$ à 20°K justifiables de la même interprétation vibrationnelle.

** La vibration α_{1g} (2257 cm^{-1}) remplace la vibration α_{1g} (1548 cm^{-1}).

Aux vibrations α_{1g} de l'état singulet 483, 641 et 691 cm^{-1} correspondent, respectivement, dans l'état triplet, les vibrations 490, 650 et 696 cm^{-1} .

On trouvera dans le tableau XIX tout le détail de l'interprétation vibrationnelle proposée pour ce spectre.

VII - Discussion des anomalies observées avec les états triplets :

L'interprétation vibrationnelle des spectres T - S du benzène, du naphthalène et de leur homologue deutéré fait apparaître un phénomène nouveau :

- l'émission lumineuse peut se produire à partir de divers niveaux vibrationnels excités de l'état triplet émetteur
Ce phénomène n'existe pas dans le cas des transitions $S_1 \rightarrow S$.

Pour l'expliquer, il faut envisager l'hypothèse suivante :

- la dissipation de l'énergie vibrationnelle par transfert au milieu environnant, formé de molécules se trouvant à l'état fondamental, se fait beaucoup moins efficacement quand il s'agit d'un transfert à partir d'un état triplet que lorsqu'il s'agit d'un transfert à partir d'un état singulet excité.

Dans le cas des états singulets, cette dissipation presque instantanée de l'énergie vibrationnelle de la molécule excitée dans le milieu environnant explique la raison d'être de la Loi de Stokes (Chapitre 1, page 5), et de la conversion interne de la molécule entre différents états singulets excités, qui se traduit expérimentalement par l'observation de la seule luminescence $S_1 \rightarrow S$ (chapitre 2, page 11).

Dans le cas des états triplets, l'observation des transitions $T_2 \rightarrow S$ prouve que la conversion interne de la molécule, de son état T_2 en son état T_1 , n'est pas très efficace.

Cette hypothèse peut rendre compte aussi du faible effet de la température sur la demi-largeur des bandes T \rightarrow S. Les bandes $S_1 \rightarrow S$ sont, par contre, très sensibles à l'effet de la température. La comparaison des spectres de luminescence $S_1 \rightarrow S$ et $T_2 \rightarrow S$ du naphthalène à 20° K et 77° K est très instructive, à cet égard.

Evans (42), pour expliquer l'exaltation des spectres d'absorption $S \rightarrow T$ sous pression d'oxygène, et leur disparition en absence d'oxygène, tient compte du champ inhomogène de la molécule d'oxygène paramagnétique qui perturbe l'état triplet de la molécule étudiée et y introduit un certain caractère singulet. Plus la pression d'oxygène sera grande, plus le caractère singulet de la molécule dans son état triplet sera accentué.

Dans le cas des poudres des polycristaux et des monocristaux étudiés sans précaution aucune, du fait de la présence de l'oxygène occlus ou adsorbé, les niveaux vibrationnels - d'énergie très élevée - seront dépeuplés au profit de ceux qui ont des énergies plus basses. Par contre, en opérant avec un échantillon sous vide primaire ou secondaire, ce dépeuplement des niveaux vibrationnels élevés se fera plus difficilement, et ces niveaux pourront émettre de la lumière. Cette remarque peut rendre compte de la variation dans l'aspect des spectres $T_1 \rightarrow S$ et de leur extension vers le violet quand l'échantillon est sous vide.

La photo-oxydation a, probablement, elle aussi, une incidence directe sur les anomalies observées avec l'état triplet.

Dans l'état actuel des choses, la formation d'un diradical comme intermédiaire de la photo-oxydation n'est ni démontrée, ni infirmée. Elle reste, cependant, assez vraisemblable pour que l'on soit en droit de continuer à l'utiliser (112). Parmi les corps photo-oxydables, les acènes (benzène, naphtalène, anthracène, etc...) forment un groupe à part à cause d'une propriété anormale de leurs photo-oxydes. En effet, quand le substrat de l'oxygène dans un photo-oxyde est un acène, on observe souvent à des températures plus ou moins élevées une dissociation avec régénération des deux constituants, savoir : le corps acénique et l'oxygène moléculaire.

L'ensemble des deux transformations inverses, l'addition de l'oxygène puis sa ré-émission à l'état libre, a été dénommée "union labile de l'oxygène au carbone" ("La photooxydation", Ch.Dufraisse, 1955, page 38).

La formation d'un photooxyde peut expliquer la grande difficulté que l'on a à observer le spectre $T_1 \rightarrow S$ de l'anthracène (113) (114) qui, contrairement au benzène et au naphtalène, possède un photooxyde très stable à la température ordinaire et dont la décomposition se traduit par une véritable explosion (115). Ceci peut rendre compte de la propriété de certains photooxydes acéniques qui, chauffés dans l'obscurité, émettent une lumière très intense (Ch.Dufraisse, Communication privée).

Spectre	C_6H_6	C_6D_6	$\nu_D - \nu_H$
$S_1 - S_0$	37.856''	38.056''	200
$T_2 - S_0$	35.963	36.200	237
$T_1 - S_0$	27.850	28.052	202

(*) Centre de gravité des niveaux excitoniques.

Tableau XX - Transitions électroniques pures $0' - 0''$ des différents spectres de luminescence de C_6H_6 et C_6D_6 à 20°K.

Spectre	$C_{10}H_8$	$C_{10}D_8$	$\nu_D - \nu_H$
$S_1 - S_0$	31.559''	31.665''	106
$T_2 - S$	29.945	30.045	100
$T_1 - S$	21.284	21.384	100

Tableau XXI - Transitions électroniques pures $0' - 0''$ des différents spectres de luminescence de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ à 20°K.

(*) même remarque que pour le tableau XX.

D'autre part, de l'analyse des spectres, il apparaît que les fréquences des vibrations moléculaires dans les états triplets T_1 et T_2 sont sensiblement égales aux fréquences vibrationnelles dans le premier état singulet excité. Dans ces conditions, l'énergie vibrationnelle zéro doit être sensiblement la même dans ces trois états S_1 , T_1 et T_2 . On doit s'attendre à trouver une même différence de fréquence entre les positions des transitions électroniques pures $O' \rightarrow O''$ de deux corps isotopiques quand on passe de l'état S_1 aux états T_1 et T_2 . C'est ce que l'on constate expérimentalement.

J'ai rassemblé, dans les tableaux XX et XXI, les positions des transitions électroniques pures des spectres $T_1 \rightarrow S$, $T_2 \rightarrow S$ et $S_1 \rightarrow S$ de C_6H_6 , C_6D_6 , $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ à $20^\circ K$.

Reste à expliquer la différence entre les spectres obtenus avec les corps purs ($C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$) et les spectres des polycristaux de ces mêmes substances, sensibilisées par des traces de benzophénone où le seul niveau émetteur est le niveau vibrationnel zéro :

$$21.284 \text{ cm}^{-1} (C_{10}H_8) \text{ et } 21.384 \text{ cm}^{-1} (C_{10}D_8).$$

Cette différence tient probablement au mécanisme du transfert de l'énergie d'excitation du niveau triplet du donneur (B_{ph}) au niveau triplet de l'accepteur (N_H) qui dépend, d'après la théorie de Forster (31), du recouvrement entre le spectre de luminescence du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

L'énergie transférée n'est pas suffisante pour porter le naphthalène sur les états vibrationnels de l'état triplet.

---:---:---:---:---:---

C O N C L U S I O N

oooooooooooooooooooooooooooo

Spectres S — S

L'étude comparée des spectres d'absorption en lumière polarisée, et des spectres de luminescence de C_6H_6 et C_6D_6 à $20^\circ K$ a conduit aux résultats suivants :

I. En absorption :

a) La transition électronique pure ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$, interdite par la symétrie dans la vapeur, apparaît dans le cristal, par suite des interactions moléculaires.

La création d'un exciton à l'intérieur du cristal fait apparaître deux transitions électroniques pures $0'' \longrightarrow 0'$, liées aux deux composantes respectivement parallèles aux axes cristallographiques a et c , et distantes de 40 cm^{-1} environ :

37.798 et 37.842 cm^{-1} pour C_6H_6 ($D\varepsilon = 44 \text{ cm}^{-1}$)
et : 38.000 et 38.040 cm^{-1} pour C_6D_6 ($D\varepsilon = 40 \text{ cm}^{-1}$).

Conformément aux prévisions de Fox et de Schnepf (60), les résultats expérimentaux confirment l'attribution de la symétrie ${}^1B_{2u}$ au niveau singulet excité le plus bas du benzène.

b) Les progressions trouvées en absorption font intervenir les fréquences de vibration de symétrie ν_{1g} et ε_{2g} , et les fréquences de librations moléculaires.

c) L'effet "Craig-Hobbins", qui fait intervenir les interactions vibroniques, perturbe ces progressions.

d) L'interprétation vibrationnelle de ces spectres a permis de déterminer la transition liée au centre de gravité de la bande excitonique correspondant à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$ de la vapeur : 37.856 cm^{-1} pour C_6H_6 , et 38.056 cm^{-1} pour C_6D_6 .

II. En luminescence :

Le retour au niveau fondamental de l'électron, à partir des niveaux de l'exciton n'est possible que dans certaines conditions, en ce qui concerne le benzène : monocristal, polycristaux sous vide primaire, benzène en solution très concentrée dans l'hexane.

Quelle que soit l'orientation du monocristal, et pas plus qu'avec les polycristaux sous vide primaire, je n'ai observé de bandes liées à la composante de l'exciton parallèle à l'axe b , prévue par Winston (38), et Fox et Schnepf (60).

Les transitions électroniques, liées aux composantes de l'exciton respectivement parallèles aux axes a et c , sont écartées de 30 cm^{-1} et 40 cm^{-1} pour C_6H_6 et C_6D_6 .

On vérifie que ces écartements sont indépendants de la progression. L'étude du spectre de luminescence du benzène en solution dans l'hexadeutérobenzène m'a permis de situer la transition électronique liée au centre de gravité de la bande excitonique à 37.852 cm^{-1} , valeur qui confirme le résultat obtenu à partir du spectre d'absorption, soit 37.856 cm^{-1} .

III. Variation de l'écartement $D\varepsilon$ des composantes de l'exciton :

L'écartement des composantes de l'exciton du benzène varie quand on passe de l'absorption ($D\varepsilon = 40 \text{ cm}^{-1}$) à la luminescence ($D\varepsilon = 30 \text{ cm}^{-1}$).

La comparaison de ces résultats obtenus à 20° K avec ceux de Prikhotjko, Broude et Medvedev (57) à 83° K , en absorption ($D\varepsilon = 25 \text{ cm}^{-1}$), et par moi-même à la même température en luminescence ($D\varepsilon$ non mesurable), montre que $D\varepsilon$ diminue dans les cas suivants :

- a) quand la température augmente,
- b) lorsqu'on passe de l'absorption à la luminescence à la même température.

L'étude comparée des spectres d'absorption et de luminescence du naphthalène et de l'octodeutéronaphthalène à 20° K , a conduit aux résultats suivants :

I. En absorption : l'écartement $D\varepsilon$ des composantes excitoniques a et b est de 166 cm^{-1} pour les deux substances.

Les transitions électroniques pures $0'' \rightarrow 0'$, liées à la composante a de l'exciton, se situent à :

31.476 cm^{-1} (C_{10}H_8) et 31.582 cm^{-1} (C_{10}D_8),

et celles qui sont attribuables à la composante b à :

31.642 cm^{-1} (C_{10}H_8) et 31.748 cm^{-1} (C_{10}D_8).

Les bandes 31.062 cm^{-1} (C_{10}H_8) et 31.180 cm^{-1} (C_{10}D_8), observables en absorption et en luminescence, ont probablement une origine vibro-électronique.

La bande à 30.045 cm^{-1} (C_{10}D_8) est l'équivalente isotopique de la bande 29.945 cm^{-1} (C_{10}H_8), transition électronique pure $0' \rightarrow 0''$ du spectre $T_2 \rightarrow S$ du naphthalène.

II. En luminescence : l'étude du spectre de luminescence de C_{10}D_8 m'a permis de distinguer trois séries de bandes, liées à des transitions électroniques différentes:

- les séries (a), (a') et (b').

La série (a) a son origine à 31.582 cm^{-1} , transition électronique pure liée à la composante a de l'exciton.

Les séries (a') et (b') ont pour transitions électroniques pures respectives : 31.660 cm^{-1} et 31.674 cm^{-1} , situées vers le milieu de l'intervalle 31.582 et 31.748 cm^{-1} (transitions $0'' \rightarrow 0'$ liées aux composantes a et b).

L'interprétation de la structure vibrationnelle de ces trois séries fait intervenir les vibrations totalement symétriques de l'état fondamental, ou leurs combinaisons. Dans le spectre de luminescence de C_{10}H_8 , on retrouve les trois séries (a), (a') et (b'), ayant pour transition électronique pure respectivement :

31.476 , 31.562 et 31.574 cm^{-1} .

Pour la série (b'), l'interprétation de la structure vibrationnelle fait intervenir, en plus des combinaisons de vibrations α_{1g} , des vibrations et des combinaisons de vibrations de symétrie globale β_{1g} .

III. Etude de la Variation de l'écartement $D\epsilon$ des composantes de l'exciton :

$D\epsilon$, qui est de 166 cm^{-1} en absorption pour C_{10}D_8 et C_{10}H_8 , se trouve, donc, réduit en luminescence à 14 cm^{-1} pour C_{10}D_8 , et à 12 cm^{-1} pour C_{10}H_8 .

Cette variation de $D\epsilon$ quand on passe de l'absorption à la luminescence correspond à une modification des actions intermoléculaires.

Spectres $T \rightarrow S$

Dans le cas des transitions $T \rightarrow S$ des substances pures étudiées, l'expérience révèle des contradictions à la règle, généralement admise en spectroscopie, selon laquelle "le niveau de multiplicité donnée, émetteur de luminescence, est le niveau de plus basse énergie".

On observe, en effet, deux transitions $T \rightarrow S$ ($T_2 \rightarrow S$ et $T_1 \rightarrow S$) dans le cas de C_6H_6 , C_6D_6 , C_{10}H_8 et C_{10}D_8 .

D'autre part, ces spectres $T \rightarrow S$, en particulier Les spectres $T_1 \rightarrow S$, sont très sensibles aux conditions expérimentales : monocristal, polycristaux, poudre, paillettes sublimées, dégazage sous vide primaire et sous vide secondaire.

Enfin, il s'est révélé impossible de donner une interprétation vibrationnelle de ces spectres $T_1 \rightarrow S$ en faisant partir l'électron du niveau vibrationnel fondamental de l'état triplet.

Par contre, en admettant les deux hypothèses suivantes :

- I. L'électron peut partir de plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet
- II. Les fréquences vibrationnelles de la molécule dans ces états triplets ne sont pas sensiblement modifiées par rapport à celle du premier état singulet excité

on peut, de façon satisfaisante, rendre compte des résultats expérimentaux obtenus.

Les trois anomalies sont liées au comportement particulier de la molécule à l'état triplet, vis-à-vis du milieu environnant formé

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-:-

- (1) STOKES - Phil. Trans. , 1853, 143 III, p.385
- (2) J. FRANCK - Trans. Faraday Soc., 1926, 21, p.536
- (3) E.V. CONDON - Phys. Rev., 1926, 28, p. 1182
- (4) L. PAULING et E.B. WILSON - Introduction to quantum mechanics, 1935, p. 299-305
- (5) J.P. MATHIEU - Spectres de Vibrations et Symetrie des molecules, 1945
- (6) G.N. LEWIS et M. KASHA - J. Am. chem. Soc., 1944, 66, p.2100
- (7) F. PERRIN - Thèses, Paris 1929
- (8) J. PERRIN
- (9) JABLONSKI - Zeit J. Phys., 1935, 94, p.38
- (10) G.N. LEWIS, D. LIPKIN et T. MAGEL - J. Am. chem. Soc., 1941, 63, p.3005
- (11) G.N. LEWIS, L. CALVIN et M. KASHA- J. chem. Phys., 1949, 17, 604
- (12) G. PORTER et M.W.WINDSOR- Disc. Farad. Soc., 1954, 17, p. 178
- (13) G. PORTER - ibid., 1954, 17, p. 228-229
- (14) D.F. EVANS- Nature, 1955, 176, p. 777
- (15) J.E. TELLER - J. Phys. chem., 1937, 41, 109
- (16) M. MIZUSCHIMA et B. KOIDE - J. Chem. Phys. , 1952, 20, 765
- (17) D.S. Mc CLURE - J. Chem. Phys., 1949, 17, 665
- (18) S.S.J. WEISMAN- J chem. Phys., 1950, 18, 232
- (19) I.G. ROSS - "Spin-orbit coupling in atoms and molecules", Dpt. of Chem. Florida State Univ. Tallasee, 1956
- (20) M. KASHA - Chem. Rev., 1947, 41, p.401
- (21) J. PERRIN - Inst. Solvay., p.1925, p.322
- (22) PEOFILOV - Doklady Akad. Sci. USSR, 1944, 44, 159
- (23) VAVILOV et SHISHLOVSKY, physik. A. Sowjet., 1934, 5, 379
- (24) V. LEVSHIN et VINOKUROV - Physik. Z. Sowjet., 1936, 10, p.10
- (25) SVESHNIKOV - Doklady Akad. Sci. USSR, 1947, 58, p.49

- (26) SVESHNIKOV, PETROV et DIKUN- J. Exp. Theor. Physics USSR, 1951, 21, p.150
- (27) S. KATO et KOIZUMI - Bull. chem. Soc. Japan, 1954, 27, 189
- (28) J. FRANCK et CARIO- Z. Physik, 1922, 10, p.185
- (29) H. KALLMANN et F. LONDON - Z. Phys. chem., 1929, B.2., p.207
- (30) F. PERRIN- Annales de Physique, 1932, 17, p.283-314
- (31) TH. FORSTER - Ann. der Physik, 1948, 2, 6ème série, p. 55-75
- (32) J. FRENKEL - Phys. Rev., 1931, 37, p.17
 Z. Soviet union, 1936, 2, p.158
- (33) R. FERRIS, An. d. Physiks, 1932, 13, p.905
- (34) J. FRANCK et E. TELLER- J. of chem. Phys., 1938, 6, 861
- (35) G.H. VANNIER - Phys. Rev., 1930, 50, 705
- (36) N. MOTT - Trans. Far. Soc., 1938, 34, p.500
- (37) DAVYDOV - Zhur. eksp. Theor. Fiz., 1948, 18, p.210
- (38) WINSTON - J. of chem. Phys., 1951, 19, p.156
- (39) E.G. COX et J.A.S. SMITH - Nature, 1954, 173, p.75
- (40) D.F. GRAIG et HOBBS- J. Chem. Soc., 1955, p.539, 2302, 2309
- (41) L.E. LYONS, J. chem. Phys., 1955, 23, p.1973
- (42) D.E. EVANS - J. chem. Soc., 1957, p.1351
- (43) R.E. MERRIFIELD - J; chem. Phys., 1955, 23, p.402
- (44) P. PESTEL et M. BARBARON - J. de Phys., 1954, 15, p.92
- (45) CHALONGE et LAMBREY - Revue d'Optique, 1929, p.332
- (46) J.P. MATHIEU - J. de Chimie Physique , 1939, 36, p.271
- (47) C.K. INGOLD -J. of chem. Soc., passim., 1936-1948
- (48) SPONER, NORDHEIM, SKLAR, TELLER- J. chem. Phys., 1939, 7, p.07
- (49) R.S. HALFORD et O.A. SCHAEFFER - J. chem. Phys., 1946, 14, p.141
- (50) A. FRUHLING - An. de Phys., 1951, 6, 12ème série, p.401
- (51) D.S. BISWAS- Indian J. Phys., 1955, 29, p.179 et 257
- (52) W.Y.POTTS - J. chem. Phys., 1955, 23, p.73
- (53) D.F. CRAIG - J. chem. Soc., 1950, p.59
- (54) J.N. MURREL et J.A. POPLE
- (55) E.G. COX - Proc. Roy. Soc., 1937, 135 A, p.491

- (56) A. KRONENBERGER - Zeits. J. Phys., 1930, 63, p.494
- (57) BROUDE, MEDVEDEV, PRIKHOTJKO - J. Exptl. Theor. Phys. USSR, 1951, 21, p.665
- (58) GAY, LEMANCEAU - Cahiers de Phys., 1956, 71-72
- (59) DAVYDOV A.S. - J. Exptl. Theor. Phys. USSR, 1951, 21, p.673
- (60) D. FOX et O. SCHNEPP - J. chem. Phys., 1955, 23, p.767
- (61) I. ICHISHIMA et S.I. MIZUSHIMA - J. Chem. Phys., 1950, 18, p.1686
- (62) H.C. WOLF - Z. J. Naturforschung, 1955, 10 a, p.3 et 244
- (63) N.S. BAYLISS et L. HULME - Aust. J. Chem., 1953, 6, p.257
- (64) H. KASHA et R.V. NAUMAN - J. chem. Phys., 1949, 17, p.516
- (65) D.S. Mc CLURE et O. SCHNEPP - J. chem. Phys., 1955, 23, p.1575
- (66) J. SIDMAN et D.S. Mc CLURE - J. Am. chem. Soc., 1955, 77, p. 6461, 6471
- (67) C.C.J. ROTHMAN et R.S. MULLIKEN - J. chem. Phys., 1948, 16, p.118
- (68) R. PARISER - J. chem. Phys., 1956, 24, p.250
- (69) PIMENTEL et Mc CLELLAN - J. chem. Phys., 1955, 23, p. 230
- (70) LIPPINCOT et O'REILLY - J. Chem. Phys., 1955, 23, p.238
- (71) DE LAZSLO - Z. Physik. chem., 1925, 118, p.369
- (72) SPONER et NORDHEIM - Disc. Far. Soc., 1950, 9, p.19
- (73) J. GUILBERT -Diplôme d'études supérieures, Paris 1955
- (74) SPONER et COOPER - J. chem. Phys., 1955, 23, p.646
- (75) P. PRINGSHEIM - Interscience Publishers. Inc. , 1949, 408
- (76) O. SCHNEPP et D.S. Mc CLURE - J. Chem. Phys., 1952, 20, p.1375
- (77) D.S. Mc CLURE - J. chem. Phys., 1954, 22, p.1668
- (78) SIMPSON - J. chem. Phys., 1948, 16, p.1124
- (79) PLATT - J. Chem. Phys., 1949, 17, p.479, 484
1950, 19, p.263, 1408
- (80) KNIFE, SPONER et COOPER - J. chem. Phys., 1953, 21, p.376
- (81) PASSERINI et ROSS - J. chem. Phys., 1954, 22, p.1012
- (82) D.S. Mc CLURE - J. chem. Phys., 1956, 24, p.1
- (83) Mac CONNELL et Mc CLURE - J. Chem. Phys., 1953, 21, p.1296
- (84) Mc CONNELL et TUNNIELIFF - J. chem. Phys., 1955, 23, p.927
- (85) ROBERTSON - Proc. Roy. Soc., 1953, 142 A, p.674

