

Emploi d'une méthode de perturbation-variation pour l'étude de la polarisation de spin dans les radicaux libres aromatiques

HÉLÈNE LEBRUN et MICHÈLE SUARD

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure des Jeunes Filles, 24 rue Lhomond, Paris V

Reçu le 7 juillet 1969

Study of the Spin Polarization in Aromatic Free Radicals by a Perturbation-Variation Method

A perturbation method has been used to deal with the problem of the interaction of configuration in the free aromatic radicals. We have considered only the mono-excited configurations which are responsible for the specific effects due to the spin polarization; the corresponding wave functions are built up with the set of molecular orbitals LCAO SCF (occupied and virtual) of the ground-state configuration. We thus obtain a good distribution of spin densities on the rings of the studied radicals: the benzyl and the methylene-naphthyls radicals. The spin density on the extracyclic carbon remains too large as in the case of the SCF representation. This may be explained by the shape of the molecular orbital occupied by the unpaired electron in the SCF configuration, and the structure of the method used which disregards the excited configurations involving this orbital.

Une méthode de perturbation a été utilisée pour traiter le problème de l'interaction de configuration dans les radicaux libres aromatiques. On a considéré seulement les configurations monoexcitées qui sont responsables des effets spécifiques dus à la polarisation de spin; les fonctions d'onde correspondantes sont construites avec le jeu d'orbitales moléculaires LCAO SCF (occupées et libres) de l'état fondamental. On obtient ainsi une bonne répartition des densités de spin sur les cycles des radicaux étudiés: le radical benzyle et les méthylène naphthalènes. La densité de spin sur le carbone extracyclique reste trop importante comme dans le cas de la représentation SCF. Ceci peut s'expliquer par la forme de l'orbitale moléculaire occupée par l'électron non apparié dans la configuration SCF de base et la structure de la méthode utilisée qui néglige les configurations excitées mettant en jeu cette orbitale.

Es wurde eine Störungsmethode benutzt, um das Problem der Konfigurationswechselwirkung in freien aromatischen Radikalen zu behandeln. Wir haben nur die einfach-angeregten Konfigurationen betrachtet, die für die spezifischen Spinpolarisationseffekte verantwortlich sind; die entsprechenden Wellenfunktionen werden mit dem Satz von LCAO SCF Molecular-Orbitalen der Grundzustandskonfiguration (besetzt und leer) aufgebaut. Wir erhalten so eine gute Verteilung der Spindichten auf den Ringen der untersuchten Radikale: der Benzyl- und der Methylen-Naphthyl Radikale. Die Spindichte an dem extrazyklischen Kohlenstoffatom bleibt zu groß wie im Fall der SCF-Darstellung. Dies könnte durch die Form desjenigen Molecular-Orbitals, welches mit dem ungepaarten Elektron in der SCF Konfiguration besetzt ist, und der Struktur der verwendeten Methode, welche die angeregten, dieses Orbital enthaltenden Konfigurationen vernachlässigt, erklärt werden.

L'interprétation des résultats expérimentaux fournis par la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) permet d'obtenir des informations sur la structure électronique des radicaux libres. La constante de couplage a_H , entre un électron et un noyau, mesurée expérimentalement est proportionnelle à la valeur de la densité de spin au point où se trouve le noyau. Dans le modèle simplifié des orbitales moléculaires, les électrons d'un radical libre sont traités comme un ensemble de particules indépendantes; il reste un électron non

apparié sur le niveau occupé le plus élevé. Cette description assimile la densité de spin à la densité électronique de l'électron non apparié; par suite, les densités de spin calculées sur chaque noyau sont toutes de même signe. Or, ce n'est pas ce que l'analyse des données expérimentales permet d'évaluer. Aussi, le problème théorique de l'interprétation des spectres R.P.E. conduit nécessairement à des calculs plus élaborés de la fonction d'onde qui amènent à abandonner le modèle à particules indépendantes tels que la méthode de l'interaction de configuration (I.C.), la méthode de la mésomérie ou la méthode SCF sans contrainte de spin. Cette dernière ne fournit pas une fonction d'onde qui soit fonction propre de l'opérateur S^2 et les deux premières sont équivalentes si l'une et l'autre sont poussées jusqu'au bout. La plus couramment employée est la méthode d'interaction de configuration effectuée après un calcul d'orbitales moléculaires dans le cadre de la théorie du champ self-consistent.

Les configurations utilisées habituellement dans le calcul sont les configurations excitées construites à partir des orbitales moléculaires d'un modèle à particules indépendantes. Les états moléculaires ainsi définis sont en grand nombre et le calcul complet laborieux ou même impraticable. La détermination de la fonction d'onde nécessite des simplifications judicieuses dans le choix des fonctions excitées qu'il est utile de considérer.

Récemment, pour simplifier le calcul de la densité de spin à partir d'une fonction d'onde d'interaction de configuration, il fut proposé de ne considérer en plus de la configuration fondamentale que les configurations monoexcitées responsables de la polarisation de spin [1]; ces fonctions peuvent être regroupées de façon à mettre en évidence la modification ainsi apportée à chaque orbitale moléculaire doublement occupée de la configuration fondamentale. Ce sont les possibilités et les limites de cette méthode qui ont été étudiées sur les radicaux π que sont le benzyle, le méthylène -1, et le méthylène -2 naphthalène.

1. Principe de la méthode

La configuration de départ décrivant un radical libre est formée d'une suite de niveaux doublement occupés et l'électron non apparié occupe l'orbitale la plus haute φ_e . L'excitation d'un électron d'une orbitale doublement occupée φ_d vers une orbitale vide φ_v de la configuration de base permet de construire 4 états monoexcités (Φ_I, \dots, Φ_{IV}) de même multiplicité que l'état fondamental $\Phi_0 = \varphi_d \bar{\varphi}_d \varphi_e$

$$\left. \begin{array}{l} \Phi_I = \varphi_d \bar{\varphi}_d \varphi_v \\ \Phi_{II} = \varphi_d \varphi_v \bar{\varphi}_d \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Phi_{III} = \frac{4}{\sqrt{2}} [\varphi_d \varphi_e \bar{\varphi}_v - \bar{\varphi}_d \varphi_e \varphi_v] \\ \Phi_{IV} = \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_d \varphi_e \bar{\varphi}_v + \bar{\varphi}_d \varphi_e \varphi_v - 2\varphi_d \bar{\varphi}_e \varphi_v] \end{array}$$

Nous supposons que les orbitales φ utilisées sont fournies par un calcul SCF, aussi, les conditions de self-consistance des fonctions de départ sont telles que l'interaction des fonctions Φ avec la configuration de base Φ_0 n'est non nulle que pour l'état Φ_{IV} [2, 3]

$$\langle \Phi_{IV}^* | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle = - \sqrt{\frac{3}{2}} \int \varphi_d^*(1) \varphi_e(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_e^*(2) \varphi_v(2) d\tau(1, 2).$$

En effet, cet état électronique se distingue des autres puisqu'il contient une composante dans laquelle le spin de l'électron non apparié de la configuration de base est retourné.

En limitant l'interaction de configuration aux configurations monoexcitées, on peut dans un premier stade ne considérer que les fonctions de type Φ_{IV} qui introduisent dans la fonction d'onde totale du fondamental Ψ les effets spécifiques de la polarisation de spin, c'est à dire poser

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_d C_d \Phi_d$$

où Φ_d représente les états excités de type Φ_{IV} correspondant à l'excitation d'un électron appartenant à l'orbitale d , la sommation porte sur toutes les orbitales d doublement occupées dans la configuration Φ_0 de base. Chaque fonction Φ_d contient la correction qu'il convient d'apporter à l'orbitale moléculaire φ_d de la représentation à particules indépendantes pour tenir compte en première approximation de la polarisation du spin de l'électron non apparié; cette fonction Φ_d s'exprime elle-même par une combinaison linéaire de tous les états excités $\Phi_{d \rightarrow v}$ de type Φ_{IV} formés par excitation de l'électron de l'orbitale doublement occupée d vers une des orbitales v libres de la configuration Φ_0 . Cette forme de la fonction d'onde laisse inchangée l'orbitale moléculaire φ_e occupée par un seul électron, puisque toutes les configurations monoexcitées qui modifieraient la population de cette orbitale satisfont le théorème de Brillouin et ne sont pas, à cause de cela, introduites dans le calcul.

Le poids de chaque fonction $\Phi_{d \rightarrow v}$ dans le développement est calculé de façon à rendre maximum la contribution ΔE_d de la fonction Φ_d à l'abaissement de l'énergie obtenue pour l'état fondamental au 2ème ordre de perturbation. Pour obtenir cet extremum, on suppose qu'il existe un état $\Phi_{d \rightarrow v'}$ correspondant à la transition électronique $d \rightarrow v'$ tel que l'on puisse écrire à un coefficient de normalisation près

$$\Phi_d = \Phi_{d \rightarrow v'} + \sum_{v \neq v'} a_v \Phi_{d \rightarrow v}$$

et que les coefficients a_v soient petits devant l'unité.

L'abaissement d'énergie ΔE_d s'exprime en fonction des coefficients a_v par un polynôme que l'on limite au 2ème ordre.

$$\Delta E_d = C + \sum_{v \neq v'} a_v A_v + \sum_{v_1 v_2 \neq v'} a_{v_1} a_{v_2} B_{v_1 v_2}.$$

A_v et $B_{v_1 v_2}$ s'expriment en fonction des termes d'interaction entre l'état fondamental et les divers états excités considérés.

Les coefficients a_v qui définissent la fonction Φ_d sont solutions d'un système linéaire non homogène défini par les conditions d'extremum de ΔE_d

$$\frac{\partial \Delta E_d}{\partial a_v} = 0.$$

L'état fondamental Ψ est déterminé par un calcul variationnel sur les fonctions Φ_d que l'on vient de définir. La dimension du calcul de variation est très sensiblement réduite par rapport au calcul d'interaction des configurations qui porterait sur tous les états excités considérés.

2. Application au radical benzyle et à ses homologues naphthaléniques

Ces composés sont des radicaux non chargés du type π . Aussi peut-on déterminer la structure électronique du système π qu'ils contiennent sans faire intervenir de transfert de charges appréciables à l'intérieur du squelette σ . Nous avons pu tester la méthode en utilisant les orbitales moléculaires fournies par un calcul self-consistant avec contrainte de spin limité aux électrons π [4]. Les orbitales moléculaires sont construites comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, orthonormées par une transformation linéaire [5] sur les orbitales atomiques de type Slater. Dans cette systématique qui vérifie de façon satisfaisante l'approximation du recouvrement différentiel nul, seules les intégrales monocentriques sont évaluées à partir des données expérimentales de la spectroscopie atomique [6]; les intégrales bicentriques sont calculées algébriquement avec une charge nucléaire ajustée $Z_c = 1,90$ sur la valeur de l'intégrale monocentrique. Ce procédé est utilisé pour remédier à la surestimation des intégrales dans une représentation à particules indépendantes négligeant la corrélation électronique [7].

Dans le développement des fonctions Φ_d qui regroupent tous les monoexcités à partir d'une même orbitale d doublement occupée, le choix de l'orbitale virtuelle v' prépondérante dépend de la valeur des termes de perturbation au 2ème ordre $V^2/\Delta E$ pour chacun des monoexcités $d \rightarrow v$. Les résultats pour les trois radicaux étudiés sont donnés dans les Tableaux 1 et 2. Pour le radical benzyle le choix de l'état excité $d \rightarrow v'$ prépondérant est facilité par des considérations de symétrie qui annulent certaines contributions; pour les méthylène-naphthalènes, le choix est moins net pour certaines orbitales Φ_d ; il ressort de la comparaison des termes, que le choix n'est immédiat que si l'orbitale d est une des orbitales des niveaux supérieurs de la configuration fondamentale SCF du radical.

Les coefficients a_v fournis en 2ème colonne des Tableaux 1 et 2 donnent la contribution normée de chacun des excités à la modification de l'orbitale moléculaire φ_d définie dans l'état fondamental SCF. Le poids de l'état excité $d \rightarrow v'$ est très important dans tous les cas, même si le choix de cette orbitale ne paraissait pas univoque: exemple la fonction Φ_3 des méthylène naphthalènes.

La forme définitive de la fonction d'onde s'exprime en fonction de la configuration fondamentale Φ_0 et des fonctions Φ_d précédemment définies; celles-ci sont en nombre égal à celui des orbitales doublement occupées dans le fondamental. Le calcul des coefficients peut s'effectuer par les formules déduites d'un calcul de perturbation ou par un calcul de variation. Les résultats obtenus par ce dernier mode de calcul sont donnés dans le Tableau 3.

Dans le cas du radical benzyle nous avons comparé les coefficients ainsi obtenus à ceux fournis par un calcul direct d'interaction de configuration limité aux mêmes fonctions monoexcitées. Les contributions des fonctions Φ_0 et $\Phi_{d \rightarrow v'}$ sont du même ordre de grandeur dans les deux calculs, par contre, la forme particulière donnée aux fonctions Φ_d dans notre méthode conduit systématiquement à sous-estimer la contribution des états $\Phi_{d \rightarrow v}$ tels que $v \neq v'$. L'abaissement d'énergie ΔE dans le calcul direct est de 0,129 eV comparable à la valeur de 0,137 eV obtenue.

Tableau 1. Détermination des fonctions Φ_d de polarisation de spin (radical benzyle)

d	v	$-V^2/\Delta E$	a_v
3	5	0,016774	1
	6	0	0
	7	0	0
2	5	0	0
	6	0,080320	0,999751
	7	0,006575	-0,080741
1	5	0	0
	6	0,004194	-0,022307
	7	0,006948	0,996735

Tableau 2. Détermination des fonctions Φ_d de polarisation de spin (radicaux méthylène-naphtalènes)

d	v	méthylène-1 naphtalène		méthylène-2 naphtalène	
		$-V^2/\Delta E$	a_v	$-V^2/\Delta E$	a_v
5	7	0,080142	0,999811	0,037290	0,999722
	8	0,001551	0,003562	0,009474	0,011035
	9	0,029096	0,016232	0,007708	0,011292
	10	0,006486	-0,008794	0,008451	0,013309
	11	0,001632	0,004956	0,001450	-0,005494
4	7	0,000263	0,003212	0,004553	0,010803
	8	0,012949	0,999888	0,022792	0,999733
	9	0,000061	-0,001876	0,001643	-0,008246
	10	0,002371	0,014290	0,006074	-0,018653
	11	0,000180	-0,002518	0,000122	0,000886
3	7	0,022197	0,999584	0,007062	0,999082
	8	0,000396	0,004091	0,001291	0,012107
	9	0,014642	0,025821	0,006036	0,028607
	10	0,001753	-0,009809	0,003457	0,025584
	11	0,000765	0,007195	0,000864	-0,014740
2	7	0,002764	-0,028342	0,003443	0,029463
	8	0,002579	0,028304	0,003155	-0,031479
	9	0,000421	0,012464	0,001975	-0,026276
	10	0,006288	0,998537	0,006957	0,998424
	11	0,001930	0,034122	0,001049	0,024476
1	7	0,000826	0,034862	0,001039	-0,046001
	8	0,000290	-0,017969	0,000121	0,013966
	9	0,000406	-0,027826	0,000537	0,037070
	10	0,001613	0,059571	0,001041	0,058923
	11	0,001904	0,997065	0,001292	0,996387

Tableau 3

ΔE_{ev}		$d=0$	$d=5$	$d=4$	$d=3$	$d=2$	$d=1$
<i>Radicaux méthylène-naphtalène</i>							
-0,115	méth-1	0,990392	-0,116411	0,045162	-0,057082	-0,014170	-0,008437
-0,074	méth-2	0,993056	0,090696	-0,060423	0,035970	-0,023447	-0,010804
<i>Radical benzyle</i>							
-0,137		0,988225			0,071410	-0,128412	-0,042655

3. Densités de spin

Le but recherché est une bonne représentation de la fonction d'onde du fondamental en vue du calcul des densités de spin telles qu'elles sont définies par McConnell [8].

Les Tableaux 4 et 5 donnent la répartition des densités de spin obtenues pour différentes représentations du système π des 3 radicaux étudiés: Φ_0 configuration fondamentale SCF (col. a), Ψ fonction d'onde élaborée par notre méthode (col. b), fonction d'onde d'interaction de configuration avec toutes les configurations monoexcitées [4] (col. c).

On remarque que la densité de spin portée par le carbone extracyclique n'est presque pas modifiée par la polarisation de spin telle qu'elle est introduite dans la fonction Ψ alors que le calcul d'interaction de configuration complet diminue notablement la densité de spin sur ce carbone. Par contre, il apparait des changements très importants dans le cycle, en particulier des densités de spin négatives appréciables, là où l'approximation la plus simple Φ_0 prévoit une densité de spin presque nulle et ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs obtenues par un calcul normal d'interaction des configurations.

Ainsi, la fonction d'onde Ψ que nous avons définie plus haut entraîne un remaniement des densités de spin entre les carbones du cycle, qui rend compte convenablement de la polarisation de spin, bien que la densité sur le carbone extracyclique ne soit pas modifiée.

Tableau 4. Densités de spin dans le radical benzyle

	a	b	c	d	e	expérience	
1'	0,7569	0,7572	0,6855	0,7609	0,7602	0,707 [10]	0,733 [11]
1	0,0004	-0,0712	-0,0808	-0,0734	-0,0518		
2	0,0906	0,1405	0,1663	0,1425	0,1254	0,218 [10]	0,096 [12]
3	0,0000	-0,0539	-0,0510	-0,0454	-0,0410	0,067 [10]	-0,046 [12]
4	0,0614	0,1407	0,1647	0,1182	0,1227	0,271 [10]	0,102 [12]

Tableau 5. Densités de spin dans les méthylène-naphtalènes

	méthylène-1 naphthalène				méthylène-2 naphthalène		
	a	b	c	e	(a)	(b)	(c)
1 ^a	0,6852	0,6900	0,5815	0,6902	0,7423	0,7396	0,6580
1	0,0026	-0,0416	-0,0886	-0,0427	0,1487	0,1800	0,2828
2	0,1599	0,1806	0,2602	0,1825	0,0012	-0,0283	-0,0818
3	0,0000	-0,0333	-0,0656	-0,0343	0,0439	0,0821	0,0774
4	0,0894	0,1330	0,2357	0,1328	0,0000	-0,0386	-0,0469
5	0,0084	0,0316	0,0444	0,0308	0,0000	-0,0162	-0,0296
6	0,0000	-0,0235	-0,0222	-0,0240	0,0159	0,0479	0,0620
7	0,0139	0,0371	0,0458	0,0376	0,0000	-0,0289	-0,0229
8	0,0000	-0,0144	-0,0284	-0,0135	0,0156	0,0359	0,0595
9	0,0429	0,0562	0,0685	0,0530	0,0000	-0,0234	-0,0352
10	0,0000	-0,0156	-0,0313	-0,0126	0,0321	0,0499	0,0767

^a 1' indique le carbone extracyclique fixe en 1 ou 2 suivant le radical.

4. Possibilités d'utilisation de la méthode

Alors que les densités de spin évaluées sur les atomes des cycles benzéniques sont satisfaisantes, celles des carbones extracycliques restent pour la fonction d'onde Ψ utilisées ici trop fortes et indiquent un manque de délocalisation de l'électron non apparié. Cet effet est une conséquence de la structure particulière de la méthode de perturbation-variation utilisée. En effet, seules les orbitales doublement occupées sont combinées avec les orbitales virtuelles pour former la fonction d'onde Ψ tenant compte de la polarisation de spin. L'orbitale simplement occupée reste inaltérée puisque nous négligeons tous les états Φ_1 dans lesquels la population de l'orbitale moléculaire φ_e occupée une fois serait modifiée. Comme c'est cette orbitale qui est responsable de la plus grande partie de la densité de spin portée par le carbone extracyclique, il en résulte que la densité de spin n'est pas sensiblement modifiée quand on passe de la fonction d'onde SCF Φ_0 à la fonction Ψ .

Bien que d'après le théorème de Brillouin l'interaction des états monoexcités du type Φ_1 avec le fondamental Φ_0 soit nulle, la contribution de tels états à la fonction d'onde multiconfigurationnelle influe de façon très sensible sur la répartition de la densité de spin sur des atomes de la molécule. Ce fait a été vérifié pour le benzyle par les résultats du calcul d'interaction de configuration négligeant les monoexcités du type Φ_1 , où, l'on retrouve une répartition des densités de spin identique à celle obtenue par notre méthode tant sur les atomes du cycle que sur le carbone extracyclique (Tableau 4, col. d).

Mis à part cette particularité, la généralisation de la méthode à de plus gros radicaux dépend de deux conditions – *l'une théorique*: la détermination pour chaque orbitale d doublement occupée d'un état excité $\Phi_{d \rightarrow v}$ tel que le terme d'énergie de perturbation du 2ème ordre, soit supérieur à ceux des états $\Phi_{d \rightarrow v}$ où $v \neq v'$, – *l'autre pratique*: la méthode dans son ensemble n'est pas sensiblement plus avantageuse que la méthode d'interaction des configurations, si ce n'est que les systèmes à résoudre sont tous de dimension nettement moindre que ceux que l'on rencontre dans les calculs d'interaction de configuration normaux. Aussi, dans le cadre de cette méthode est-il avantageux de définir des approximations plus poussées qui n'en altèrent pas les caractéristiques tant du point de vue théorique que de la comparaison avec l'expérience.

En comparant les poids des divers états excités dans la fonction d'onde finale Ψ avec les résultats de l'interaction de configuration limitée aux mêmes états excités, nous avons remarqué que les poids étaient du même ordre de grandeur seulement pour les états notés $\Phi_{d \rightarrow v}$. Or, si pour chaque orbitale moléculaire φ_d la modification due à la polarisation de spin peut être réduite à un seul terme, la méthode devient d'un maniement très simple et commode.

Les résultats obtenus ainsi font l'objet des colonnes e des Tableaux 4 pour le benzyle et 5 pour le méthylène-1 naphthalène. On constate qu'ils sont à peu près identiques à ceux obtenus en prenant en considération toutes les fonctions $\Phi_{d \rightarrow v}$ et la fonction d'onde totale ainsi construite conduit à un abaissement énergétique sensiblement voisin $-0,104$ eV pour le benzyle et $-0,119$ eV pour le méthylène-1 naphthalène. Il nous paraît donc possible de limiter le traitement aux configurations excitées prépondérantes qui introduisent pour chaque orbitale

moléculaire la polarisation du spin de l'électron non apparié pour obtenir à moindre frais une répartition des densités de spin qualitativement correcte.

Des trois radicaux qui font l'objet de ce travail, seul le radical benzyle a été observé par résonance paramagnétique électronique [9–11]. Des résultats expérimentaux concernant les constantes de couplage hyperfin a_H du spectre R.P.E. on déduit des valeurs pour la densité de spin ρ portée par le carbone adjacent d'après la relation de McConnell $a_H = Q\rho$ [8]. La méthode utilisée dans ce travail rend compte qualitativement des résultats expérimentaux, la seule différence significative concerne le carbone extracyclique pour lequel les valeurs expérimentales (la constante Q est prise égale à $-22,5$ Gauss) sont supérieures aux valeurs théoriques fournies (Tableau 4) par le calcul d'interaction de configuration (col. c), mais inférieurs aux résultats du calcul SCF (col. a). D'autre part, les valeurs des densités de spin observées dans le radical non plan de triphénylméthyle [12] doivent être assez comparables en grandeur et en signe à celles du radical benzyle. Grâce à la mesure de l'anisotropie du tenseur g en milieu nématique, il a été possible de confirmer expérimentalement le single négatif attribué à la densité de spin portée par le carbone méta du radical benzyle.

En conclusion, il semble que cette méthode fournisse des résultats au moins aussi satisfaisants dans les cas étudiés que la méthode d'interaction de configuration classique (limitée aux configurations monoexcitées), quand on s'intéresse à des densités de spin relativement faibles. Elle est moins satisfaisante pour l'atome sur lequel est localisé de façon préférentielle l'électron non apparié dans la configuration fondamentale. Cette particularité est due comme nous l'avons vu à ce que la densité de spin de cet atome dépend plus fortement des configurations monoexcitées à un électron non apparié que de celles supposées responsables de la polarisation de spin.

Remerciements. Les auteurs voudraient remercier MM. W. Kutzelnigg et M. Jüngen (Göttingen) des informations qu'ils leur ont fournies au cours de ce travail.

Bibliographie

1. Jüngen, M., Kutzelnigg, W.: (travail inédit).
2. Lefevre, R.: Cahier de Physique **13**, 369 (1959).
3. Levy, B., Berthier, G.: Int. J. quant. chem. **2**, 307 (1968).
4. Baudet, J.: Thèse, Paris (1969).
5. Löwdin, P. O.: J. chem. Physics **18**, 365 (1950).
6. Julg, A.: J. Chim. physique **55**, 413 (1958); **56**, 235 (1959).
7. Berthier, G., Baudet, J., Suard, M.: Tetrahedron **19**, S. 2, 1 (1963).
8. McConnell, H. M., Chesnut, D. B.: J. chem. Physics **28**, 107 (1958).
9. Fischer, H.: Z. Naturforsch. **20a**, 488 (1965).
10. Dixon, W. T., Norman, R. O. C.: 6^e Int. Symp. of Free Radicals Cambridge 1963.
11. Tolkatchev, W. A., Tchkhede, I. I., Buben, N. I.: Dokl. Akad. Nauk. SSR **147**, 643 (1962).
12. Möbius, K., Haustein, H., Plato, M.: Z. Naturforsch. **23a**, 1628 (1968).

Dr. Michèle Suard
Laboratoire de Chimie
de l'Ecole Normale Supérieure des Jeunes Filles
24 rue Lhomond
Paris V, France