

Les livres

Analyses des livres reçus

Introduction to the theory of the Raman effect,
par J. A. Koningstein,
publié par D. Reidel, Dordrecht, 1972; 166 p.; Cloth
Df 1,48. Paper Df 1,31.

La théorie de l'effet Raman n'a guère connu de bouleversement depuis les travaux de Placzek, il y a plus de quarante ans. Il faut avouer qu'en dehors de ses aspects qualitatifs (en particulier concernant les règles de sélection de symétrie), elle a peu attiré l'attention des spectrochimistes, plus attentifs aux fréquences qu'aux intensités des raies de diffusion. L'ouvrage de Koningstein aidera sans doute à redresser cet état de fait. Dans le cadre de la théorie de Placzek, il détaille le calcul classique des tenseurs de diffusion à partir du champ d'un dipôle induit, puis des moments — électriques ou magnétiques — d'ordre supérieur (deux chapitres présentent les notions de base sur les tenseurs et sur la théorie des groupes, notions nécessaires, et en principe, suffisantes pour la compréhension et l'utilisation des résultats énoncés).

La formulation générale ainsi dégagée est appliquée tout d'abord à l'effet Raman « normal », en commençant par l'effet électronique — dont l'étude tend à se développer depuis l'apparition de lasers permettant de travailler à plus haute énergie excitatrice —; le cas des ions de transition sert d'exemple. Puis l'auteur traite en détail, après avoir introduit la notion de modes normaux, la théorie de l'effet Raman de vibration, puis de rotation en insistant bien évidemment sur les propriétés de symétrie et les règles de sélection.

L'utilisation des lasers pulsés ayant révélé de nouveaux phénomènes de diffusion, l'ouvrage se termine sur la discussion de l'effet hyper-Raman (qui apparaît à $2\nu_0 \pm \nu_m$), les effets Raman stimulé et inverse (d'émission ou d'absorption induite), puis l'effet Raman de résonance que l'on étudie, lui, en onde continue et qui correspond à une excitation à une fréquence voisine d'une fréquence propre de la molécule étudiée.

On trouve, en appendice, pour les principaux groupes ponctuels, la table des caractères avec l'indication des représentations irréductibles de l'activité Raman, du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité. D'une présentation claire et agréable, cet ouvrage (qui débute malheureusement sur une équation erronée) apportera aux spectrochimistes un outil précieux, bien que d'une lecture austère.

G. Mavel.

Electron emission spectroscopy,
par W. Dekeyser, L. Fiermans, G. Vanderkelen et J. Vennik,
publié par D. Reidel, Dordrecht, 1973; 507 p.; Dfl. 150,-.

Cet ouvrage rassemble les textes des conférences présentées lors d'une École d'Été de l'O.T.A.N., tenue à l'université de Gand en août-septembre 1972. Il se distribue en deux parts sensiblement égales, consacrées aux aspects théoriques et aux applications physico-chimiques des principaux phénomènes s'accompagnant d'une émission électronique.

Théorie de la diffusion des électrons par les solides, par C. B. Duke (Univ. Illinois, Urbana) (149 p.; 162 réf.) :

La diffusion élastique et inélastique des électrons lents — ELEED,

ILEED — est traitée d'abord dans le cadre de l'approximation de Born, puis du réseau en vibration; les modèles dynamiques sont ensuite présentés en détail et leur critique faite sur la base des données expérimentales disponibles, telles que celles concernant la distribution angulaire des électrons diffusés par l'aluminium.

Théorie de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, par C. S. Fadley (Univ. Hawaii, Honolulu) (74 p.; 127 réf.) :

Les énergies de liaison des électrons internes et leur approximation par le théorème de Koopmans et à partir de charges atomiques, les structures fines des bandes de valence, les structures fines dues aux processus à plusieurs électrons, tous phénomènes que l'on observe dans des conditions habituelles de la spectroscopie E.S.C.A., sont discutés sur le plan théorique, puis comparés en détail aux observations; l'attention est ensuite brièvement portée au problème de la distribution angulaire des photoélectrons émis par les atomes et molécules libres et par les solides.

Théorie du champ cristallin et calcul des niveaux électroniques internes vacants, par R. P. Gupta et S. K. Sen (Univ. Manitoba, Winnipeg) (34 p.; 25 réf.) :

La description de l'environnement par la théorie du champ cristallin est particulièrement appliquée à l'analyse de la structure multiplet des ions métalliques que peuvent révéler l'effet Mössbauer, la spectroscopie de photoélectron ou de conversion interne.

Spectroscopie moléculaire de photoélectron, par E. Lindholm (Royal Institute of Techn., Stockholm) (36 p.; 43 réf.) :

Compte tenu des ouvrages disponibles qui traitent de cette branche de la spectroscopie de photoélectrons sous irradiation U.V., la présentation qui en est faite est illustrative et ne prétend pas être exhaustive; elle constitue, en fait, une excellente introduction aux textes plus complets.

Spectroscopie Auger pour l'analyse des surfaces, par J. C. Tracy (Bell Lab.) (78 p.; 324 réf.) :

Contrairement au cas précédent, il n'existe pas d'ouvrage traitant à fond de l'Auger, dont les premiers développements datent de 1968; l'auteur, sur la base d'une compilation datant de 1972, s'est donc livré à une présentation systématique des mécanismes d'excitation (et d'atténuation), des facteurs d'intensité et d'orientation, avant de passer en revue les techniques expérimentales, puis les plus représentatives des applications.

Aspects chimiques de l'E.S.C.A., par D. T. Clark (Univ. Durham) (136 p.; 20 réf.) :

En dehors des ouvrages bien connus du groupe d'Uppsala qui ont effleuré les aspects purement chimiques de l'E.S.C.A., il n'existe sur ce sujet que des articles de revue généralement très limités. Sur la base des travaux de son laboratoire, l'auteur nous livre un panorama des applications à l'analyse chimique, aux études de surfaces, de structures et de liaisons en chimie organique ou minérale, ainsi qu'en chimie macromoléculaire, le tout accompagné de nombreuses reproductions de spectres, souvent inédits, représentatifs des cas les plus couramment rencontrés dans la pratique (à l'exclusion à peu près des spectres présentant des structures fines de multiplets).

D'un ton délibérément didactique, l'ouvrage constitue une introduction aux techniques de la spectroscopie de photoélectrons d'autant plus utile que les ouvrages existant à cet effet sont peu nombreux et plus théoriques qu'applicatifs.

G. Mavel.

***Applications of high-speed liquid chromatography*, par John N. Done, John H. Knox et Joël Loheac, publié par John Wiley and Sons, Baffins Lane, Chichester, janvier 1975; VII + 238 p.; £ 6,50.**

La technique de la chromatographie en phase liquide (C.P.L.) a connu depuis une dizaine d'années, un renouveau remarquable et semble dès maintenant pouvoir rivaliser du point de vue pratique avec la chromatographie en phase gazeuse. L'intérêt de cette technique et la cause première de son succès viennent du fait que le C.P.L. permet potentiellement de séparer des composés pour lesquels la chromatographie en phase gazeuse n'est pas utilisable directement, soit à cause de la tension de vapeur insuffisante des molécules, soit à cause de leur fragilité ou de leur nature fortement polaire : par exemple, composés à haut poids moléculaire, espèces ioniques ou fortement polaires, tels que les stéroïdes, les sucres, les vitamines, etc.

Le choix d'une nouvelle technique analytique dépend le plus souvent de la démonstration de sa potentialité à résoudre un problème spécifique donné. Par son rôle de guide pratique, cet ouvrage doit permettre d'aider l'analyste pour le choix et la justification d'une décision d'investissement dans cette technique nouvelle.

Dans une première partie assez succincte, les auteurs traitent des caractéristiques essentielles, tant technologiques que théoriques, de la C.P.L. qui sont indispensables à une bonne compréhension des processus de séparation. Dans une optique d'ouvrage « guide »,

on peut regretter que la partie technologique n'ait pas été développée plus en détails, car elle ne permet pas au lecteur d'obtenir les éléments suffisants pour un choix raisonné des différents composants (détecteurs, pompes, colonnes). Devant s'adresser à des lecteurs dont la plupart sont familiarisés avec les techniques plus anciennement développées de la chromatographie en phase gazeuse ou sur couche mince, on peut aussi regretter que les chapitres de théorie n'aient pas mis suffisamment en relief à la fois les caractéristiques communes et les différences entre ces techniques, différences qui justifient les choix technologiques rencontrés en C.P.L. moderne et permettent de mieux comprendre les voies de développement et d'amélioration futures.

La seconde partie, essentielle, de cet ouvrage, consiste en exemples de chromatogrammes sélectionnés, pris dans la littérature récente (jusqu'à la fin 1973). Les 142 exemples donnés illustrent le large domaine d'applications possibles de la C.P.L. sur haute pression et ont été classés dans 11 rubriques, couvrant les hydrocarbures et le pétrole, les acides, les amines aromatiques et autres composés azotés, les phénols et antioxydants, les acides sulfoniques et colorants, les insecticides et herbicides, les nucléotides, nucléosides et acides nucléiques, les produits pharmaceutiques, les stéroïdes, les produits naturels et divers. Chaque chromatogramme comporte des indications sur la technologie de la colonne (nature, longueur, diamètre), le garnissage (taille des particules, pourcentage de phase stationnaire), la phase mobile (composition, débit, pression d'entrée), la température, le type détecteur utilisé et la sensibilité.

Un index d'auteurs, suivi d'index par formule et par nom des composés analysés, complètent utilement cette dernière partie. Un appendice donne quelques indications succinctes sur les différents garnissages utilisés en C.P.L. sous haute pression.

Ainsi que les autres le soulignent fort justement, malgré les progrès rapides accomplis dans l'amélioration des performances de séparation, il est probable que la grande majorité des chromatogrammes décrits ne subiront pas de changements importants et que leur valeur illustrative sera conservée.

Dans l'ensemble, ouvrage d'impression soignée, donnant des indications précises et essentielles sur les multiples possibilités d'applications analytiques de la C.P.L. moderne.

Bien que d'utilité limitée pour le spécialiste de C.P.L., nul doute que cet ouvrage se révèle très précieux à tous ceux qui désirent avoir une vue d'ensemble sur les possibilités analytiques de cette forme moderne de chromatographie en phase liquide.

A. Saint-Yrieix.

***Polymer chemistry, an introduction*, par Malcolm P. Stevens, Addison Wesley Publishing Corp. Inc., (Advanced book program) Reading, Mass., U.S.A., 1975; 458 p.; U.S. \$ 17,50; relié toile \$ 25,00.**

M. P. Stevens est professeur à l'université de Hartford, Conn., et a déjà publié un ouvrage intitulé *Characterization and analysis of polymers by gas chromatography*, en 1969.

L'ouvrage examiné ici a pour objet de fournir une introduction moderne dans le domaine de la chimie des polymères à l'usage des étudiants du niveau de la licence et de la maîtrise. La partie principale de l'ouvrage est consacrée à la chimie organique des polymères vinyliques et non vinyliques, y compris les concepts modernes de mécanisme de réactions et la stéréochimie. Un chapitre porte sur un domaine en pleine expansion : celui des polymères naturels et biologiques, comme les acides nucléiques, cependant, il y a aussi des notions suffisantes sur la caractérisation des polymères, les relations structures-propriétés, et la mise en œuvre des polymères pour donner une vue d'ensemble du domaine. L'ouvrage est divisé en trois parties, chaque partie couvrant un domaine particulier de la chimie organique des polymères. Chaque partie couvre également les nouveaux développements dans le domaine considéré. Plus de chimistes travaillent dans le domaine des polymères que dans tout autre domaine de la chimie, cependant, le sujet est trop souvent ignoré dans les enseignements élémentaires. Ce livre est écrit pour tenter de combler cette lacune tout autant que pour le chercheur.

D'un prix voisin de l'ouvrage de B. Vollmert, \$ 25/\$ 27,50, traduit en anglais par E. H. Immergut, cet ouvrage est moins copieux 458 p./652 p.; l'ouvrage de par son caractère chimique s'en distingue par un plan basé sur la nature chimique du motif élémentaire, alors que Vollmert avait basé le plan de son ouvrage sur la progression du monomère au polymère réticulé, et au polymère solide. L'ouvrage de Stevens contient une sélection de références à la fin de chaque chapitre, contrairement à Vollmert.

J. P. Dole Robbe.