

Spectroscopie d'émission des hydrocarbures aromatiques en matrice d'alcane

par Anne-Marie Merle, Jacques Jousot-Dubien

(E.R.A. n° 167 « Photophysique et photochimie moléculaire »,
Laboratoire de chimie physique A, 351 Cours de la Libération,
F-33405 Talence Cedex)



Anne-Marie Merle

La spectroscopie d'émission des composés aromatiques a connu un regain d'intérêt avec l'utilisation de matrices d'alcane à basse température comme milieu dispersif. Les molécules aromatiques sont incluses dans ces matrices sous forme isolée en quelques sites de substitution bien définis. Leurs spectres d'émission sont alors suffisamment bien résolus pour faire clairement apparaître les détails vibrationnels.

Cette résolution exceptionnelle fait de la spectroscopie d'émission en matrice d'alcane une technique efficace pour l'analyse fine des composés aromatiques dans des mélanges complexes tels que les pétroles ou les sédiments.

Introduction

La spectroscopie moléculaire a révolutionné le mode de caractérisation des composés. Les spectres obtenus en observant les transitions entre les différents niveaux d'énergie (électroniques et vibrationnels) constituent de véritables cartes d'identité moléculaire qui, d'une part, donnent des renseignements sur la structure d'une molécule et, d'autre part, permettent de la reconnaître dans un mélange.

Les techniques de spectroscopie infrarouge et Raman ont, les premières, connu un développement spectaculaire (figure 1). Elles permettent d'observer directement un grand nombre de modes de vibration d'une molécule dans son état fondamental. Ces techniques donnent des informations complémentaires, car elles ont des règles de sélection différentes, ce qui permet l'observation de vibrations de symétries différentes. Malheureusement, ces méthodes spectroscopiques sont mal adaptées à l'identification de composés présents à l'état de traces dans un mélange, du fait de leur faible sensibilité et de leur non-sélectivité (les raies observées dans les spectres sont spécifiques d'un groupement fonctionnel et non d'une molécule).

Il existe une troisième technique spectroscopique susceptible de révéler les niveaux vibrationnels d'une molécule : la spectroscopie d'émission. La désactivation d'un composé porté dans un état électroniquement excité par un rayonnement ultraviolet ou visible s'effectue en partie de manière radiative (figure 1). On distingue d'une part, l'émission de fluorescence depuis le niveau vibrationnel le plus bas du premier état singulet excité (S_1) et, d'autre part, l'émission de phosphorescence d'énergie moindre et moins intense que la précédente depuis le niveau vibrationnel le plus bas du premier état triplet (T_1). Ces deux émissions se produisent vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental (S_0). L'analyse spectrale de la fluorescence et de la phosphorescence donne ainsi des renseignements sur les vibrations moléculaires dans l'état fondamental (1).

La spectroscopie d'émission peut donc, au même titre que les méthodes précédentes, être utilisée pour identifier un composé :

- elle leur est complémentaire car les transitions de fluorescence



Jacques Jousot-Dubien

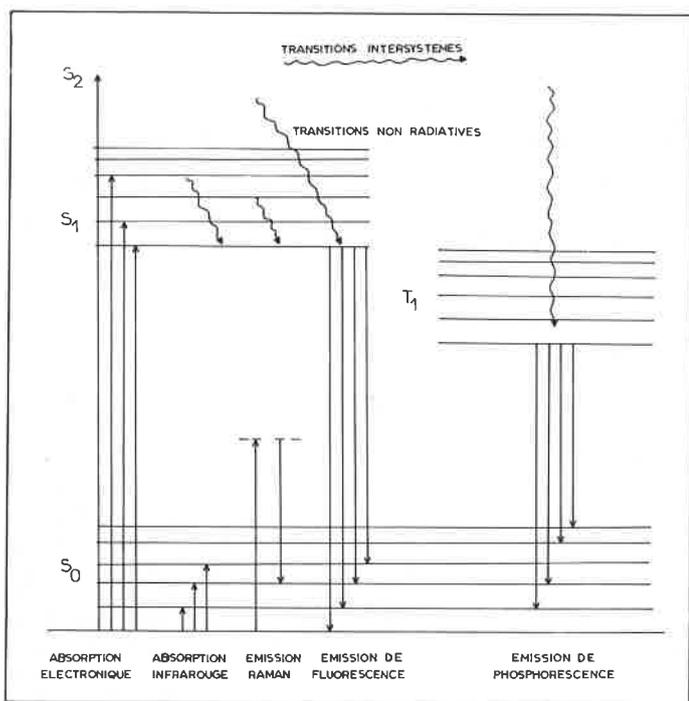


Figure 1. Transitions entre les différents niveaux d'énergie d'une molécule.

et de phosphorescence, qui font intervenir des états électronique excités, obéissent à des règles de sélection différentes de celles des spectroscopies infrarouge et Raman (2);

- c'est une technique très sensible qui permet de détecter jusqu'à 10^{-10} g d'une substance, telle que le sulfate de quinine, qui est un étalon classique de fluorescence;

- sa mise en œuvre a été facilitée, ces dernières années, par l'apparition d'appareils commerciaux performants.

L'inconvénient majeur de la spectroscopie d'émission est que le rendement de fluorescence de la plupart des composés en solution est faible, voire pratiquement nul. Seules certaines classes de composés sont de bons émetteurs, c'est le cas des hydrocarbures polynucléaires (HAP) qui font l'objet de cette mise au point. La spectroscopie d'émission est une technique de choix pour l'analyse de ces composés, car il est possible d'allier la sensibilité de la méthode, la sélectivité et la richesse des empreintes vibrationnelles pour identifier un corps à l'état de trace.

La spectroscopie d'émission a pourtant été négligée pendant longtemps, aussi bien pour les études de vibrations moléculaires que pour l'analyse précise de mélanges d'hydrocarbures aromatiques. En effet, les renseignements que l'on peut tirer de cette technique dépendent beaucoup de conditions expérimentales, car l'environnement de la molécule étudiée joue un rôle prépondérant sur la résolution spectrale. Par suite du réarrangement des molécules de solvant autour de l'aromatique électroniquement excité, les spectres d'émission sont déplacés par rapport à ceux d'une molécule isolée.

Ce déplacement dépend des interactions aromatique-solvant. Dans le cas le plus habituel de spectres enregistrés à température ordinaire en phase liquide, ces interactions sont variables et elles contribuent avec l'effet de l'agitation thermique à donner aux bandes une largeur naturelle de plusieurs centaines de cm^{-1} qui interdit l'observation de la structure vibrationnelle (figure 2). L'abaissement de la température conduit à un affinement des spectres mais la résolution spectrale n'est pas toujours suffisante pour faire apparaître les détails vibrationnels. Dans les milieux vitreux par exemple (EPA, méthyl cyclohexane... à 77 K), l'environnement de soluté est mal défini; il en résulte des spectres larges (200 cm^{-1}) et sans structure, constitués de la juxtaposition de raies fines ($< 5 \text{ cm}^{-1}$) que l'on peut mettre en évidence à l'aide de l'excitation très monochromatique d'un laser. En revanche,

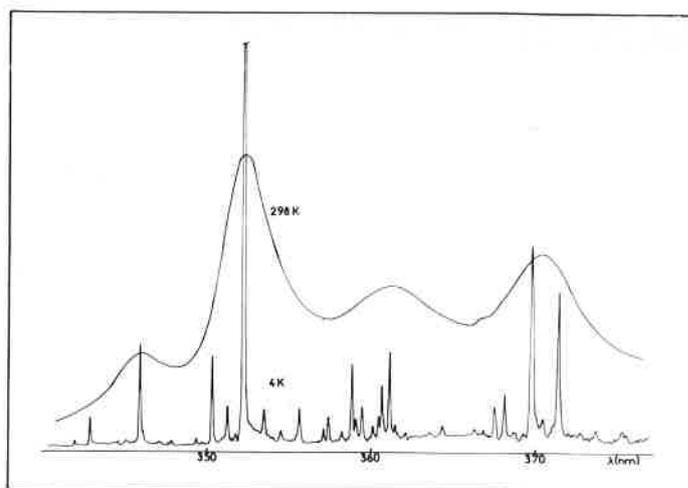


Figure 2. Comparaison du spectre de fluorescence du triphénylène en solution et en matrice d'heptane à 4 K.

dans les cristaux mixtes, dont un exemple bien connu est le naphthalène syncristallisé avec le durène, l'environnement est organisé. On observe alors des raies fines mais les fortes interactions de la molécule avec la matrice cristalline donnent lieu à des raies phononiques qui élargissent les spectres et les rendent difficiles à interpréter. Par ailleurs, se pose le problème de trouver pour chaque aromatique étudié le cristal d'accueil approprié, ni absorbant ni émetteur. En diminuant au maximum les interactions de la molécule avec son environnement, c'est-à-dire en l'étudiant en phase vapeur à basse pression, il est possible d'observer des spectres très bien résolus ayant une largeur de bande de l'ordre de un cm^{-1} , mais il est souvent difficile de vaporiser les composés de masse moléculaire importante sans les dégrader.

La spectroscopie d'émission des HAP connaît donc un véritable

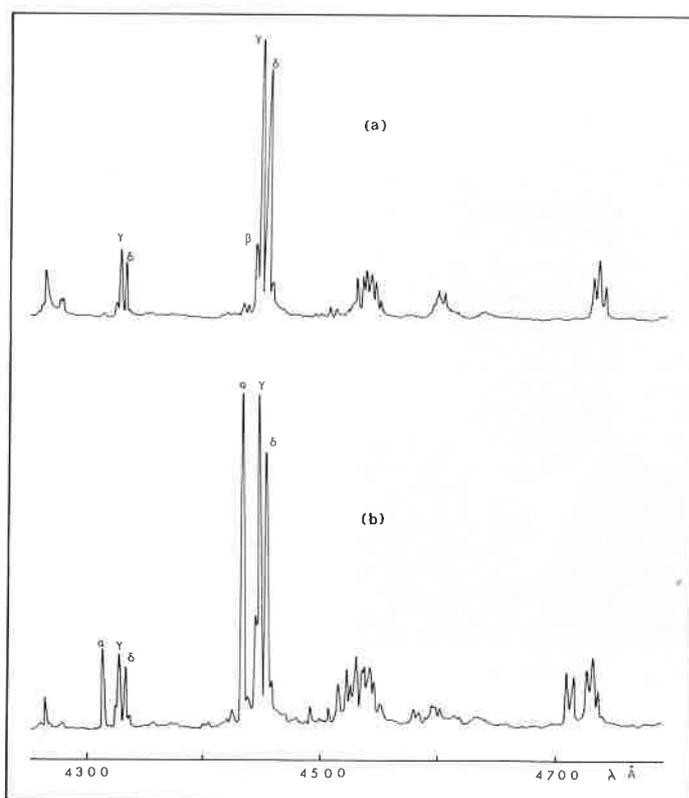


Figure 3. Spectres de fluorescence du coronène en matrice monocristalline (a) et polycristalline (b) d'heptane à 4 K.

renouveau lorsque Shpol'skii découvrit, en 1952, que les spectres électroniques de ces composés en solution dans les alcanes et observés à basse température sont presque bien résolus que ceux pris en phase vapeur (figure 2) (3). L'analyse vibrationnelle des spectres d'émission est alors possible. Par ailleurs, dans les matrices d'alcane monocristallines la résolution spectrale est améliorée et le soluté est orienté, ce qui permet la mesure de la polarisation des transitions vibroniques (4).

Mais il faut noter que les spectres ainsi obtenus ne sont pas

L'effet Shpol'skii

1. Observation de l'effet

La plupart des études de l'effet Shpol'skii ont été réalisées en matrices polycristallines d'alcane : la solution d'aromatique dans un alcane non ramifié tel que l'heptane normal est brusquement gelée par trempe dans de l'azote liquide; les observations spectroscopiques se font à des températures allant de 4 à 100 K.

Ces études ont fait ressortir que, pour un soluté donné, le *n*-alcane le plus favorable à l'observation de raies fines a la même longueur que le grand axe de l'aromatique (5). Il existe de plus un domaine de concentration optimal d'observation de l'effet Shpol'skii qui dépend du choix du couple soluté solvant et se situe vers 10^{-5} M (6). En fait, on note presque toujours la possibilité d'existence simultanée de raies fines et de bandes larges dénotant des modes multiples d'insertion des aromatiques dans les cristaux d'alcane (7).

2. Interprétation de la structure de multiplet

Diverses expériences montrèrent que la structure de multiplet est due à l'existence de différents sites d'insertion de la molécule aromatique dans le réseau d'alcane (8). Les molécules dans ces sites sont en interaction avec des environnements différents; chacun d'eux perturbant de manière spécifique les niveaux d'énergie du soluté, il en résulte des spectres d'émission décalés les uns par rapport aux autres, d'où la structure de multiplet.

Nous nous sommes attachés à mieux connaître cet effet d'environnement en recherchant les orientations et les déformations de la molécule dans les différents sites (9).

Le coronène a été choisi pour cette étude car c'est une molécule de grande symétrie pour laquelle une déformation même minime a des conséquences spectroscopiques importantes. Le solvant le plus favorable à l'observation de l'effet Shpol'skii pour le coronène est l'heptane. Nous avons utilisé des monocristaux d'heptane qui présentent l'avantage d'orienter le soluté et de conduire à des spectres mieux résolus qu'en matrice polycristalline. Mais la difficulté réside dans la manipulation de ces cristaux qui fondent à 100 K. Ils sont préparés à partir de solutions dégazées de coronène dans l'heptane, à la concentration de 10^{-4} M. La solution contenue dans une ampoule de verre fin se prolongeant à sa base par un capillaire est introduite lentement dans un vase Dewar rempli d'azote liquide. La masse transparente obtenue après refroidissement est clivée suivant les plans cristallographiques en baguettes monocristallines de quelques millimètres de côté. Le cristal d'heptane, de structure triclinique centrée à deux molécules par maille, est constitué de l'empilement de plans dans lesquels sont alignés, toutes parallèles entre elles, les chaînes en zigzag de l'heptane (figure 4). Au vu des paramètres cristallographiques, on constate que le retrait de deux ou trois molécules de l'un des plans laisse une cage dans laquelle des hydrocarbures plans tels que le coronène peuvent s'insérer.

Les spectres d'émission du coronène sont observés à 4,2 K en excitant l'échantillon avec une lampe au xénon et résolvant l'émission à l'aide d'un monochromateur très dispersif (HRP Jobin/Yvon).

Le multiplet des spectres de fluorescence et de phosphorescence

identiques à ceux pris en phase vapeur car ils sont, pour un grand nombre d'aromatiques, constitués de la juxtaposition de plusieurs spectres décalés de quelques dizaines de cm^{-1} , chaque raie vibronique est décomposée en un multiplet (figure 3).

La recherche des conditions expérimentales d'observation de l'effet Shpol'skii et l'interprétation de la structure de multiplet ont suscité un grand nombre de travaux indispensables pour une meilleure utilisation des matrices d'alcanes à des fins spectroscopiques ou analytiques.

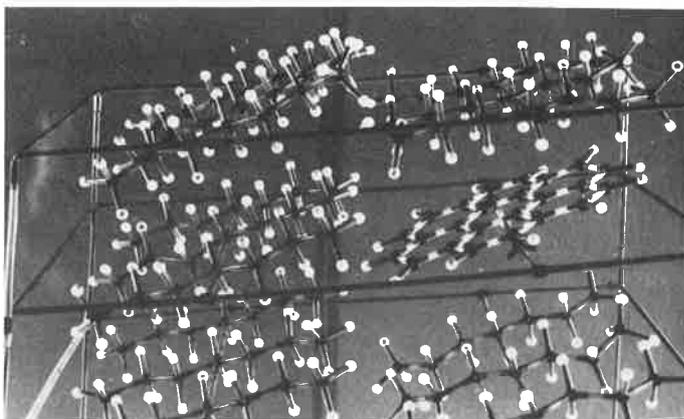


Figure 4. Arrangement des molécules d'heptane dans un cristal et mode d'insertion du coronène.

du coronène dans un monocristal d'heptane possède trois composantes principales notées β , γ , δ , par ordre décroissant de l'écart d'énergie entre les états S_1 et S_0 . Une quatrième composante α très intense et à plus grande énergie est observée dans les spectres de polycristaux (figure 3). L'écart énergétique entre les différentes composantes est de quelques dizaines de cm^{-1} . Nous avons successivement étudié la déformation et l'orientation des molécules de coronène donnant lieu à ces différentes émissions.

a) Déformation de la molécule de coronène incluse dans un cristal d'heptane

L'analyse des spectres d'émission donne des renseignements qualitatifs sur la déformation de la molécule. On observe, en effet, que les transitions électroniques pures des émissions de fluorescence et de phosphorescence ont une intensité non négligeable alors que la théorie des groupes prévoit qu'elles sont interdites (figure 3). Il est possible d'obtenir une mesure de cette déformation en tirant profit des propriétés des molécules aromatiques portées dans leur état triplet le plus bas.

Rappelons que les molécules dans un état triplet ont deux électrons occupant des niveaux d'énergie différents avec leurs spins parallèles et couplés. Il se trouve que, dans la plupart des HAP, l'état triplet le plus bas est facilement peuplé à partir des états singulets excités (10). Comme son nom l'indique, l'état triplet est constitué de trois sous-niveaux d'énergies très proches qui à température ambiante sont confondus. Mais, à très basse température (quelques degrés Kelvin), ce n'est plus le cas et on peut distinguer un niveau noté τ_N quantifié le long de l'axe N perpendiculaire au plan moléculaire et deux niveaux notés τ_A et τ_B respectivement quantifiés le long des axes A (passant par les atomes) et B (coupant les liaisons C-C) (figure 5). Pour une molécule de symétrie hexagonale comme le coronène, les deux niveaux τ_A et τ_B étant dégénérés possèdent la même énergie.

La déformation de la molécule se traduit par la levée de cette dégénérescence. Si l'on suppose que la molécule reste plane, on

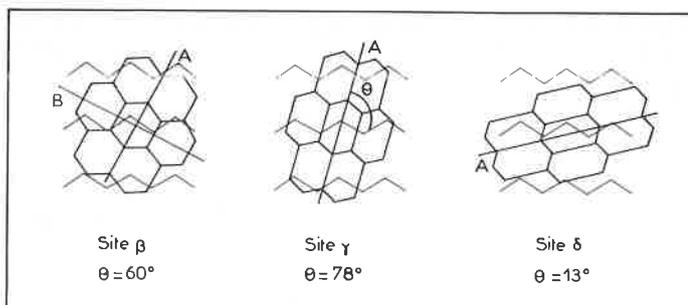


Figure 5. Orientation et déformation du coronène dans un cristal d'heptane.

distingue deux possibilités : un allongement ou un raccourcissement de la molécule suivant l'axe A (déformation antiquinoïdale ou quinoïdale) correspondant à une diminution ou à une augmentation du caractère de double liaison des liaisons parallèles à cet axe. On démontre (11) que le niveau de plus haute énergie est τ_A dans le premier cas et τ_B dans le second.

L'ordre et les énergies relatives des trois sous-niveaux triplet renseignent donc sur la déformation de la molécule de coronène.

Ces énergies ont été déterminées à l'aide de la technique de MIDP (Microwaves Induced Delayed Phosphorescence) qui permet d'observer les transitions entre les différents niveaux triplet (12). On peut démontrer que l'émission de phosphorescence à très basse température provient principalement de l'un des sous-niveaux de spin dans le cas du coronène déformé, la raie 0,0 provient du niveau τ_B . En opérant à une température suffisamment basse ($< 4K$) pour que le processus de dépeuplement des niveaux de spin soient indépendants les uns des autres, on peut à l'aide d'un faisceau de microondes dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre l'un des sous-niveaux et le niveau radiatif, induire un changement de population du niveau radiatif qui se traduit par une variation d'intensité de phosphorescence. Ces mesures réalisées pour les composantes β, γ, δ ont montré que dans ces trois cas, le niveau τ_A a la plus haute énergie. Les molécules relatives à ces composantes présentent donc une déformation antiquinoïdale qui croît depuis β jusqu'à δ . Les molécules donnant lieu à l'émission α caractéristique des polycristaux ne sont, elles, pratiquement pas déformées.

b) Orientation de la molécule coronène

La technique MIDP a été également utilisée pour définir l'orientation des molécules de coronène dans les sites β, γ, δ . On peut montrer que les trois transitions entre les sous-niveaux de spin sont polarisées suivant les trois axes moléculaires. Il est donc possible en utilisant des microondes linéairement polarisées, de mesurer l'orientation des

axes moléculaires du coronène dans le cristal d'heptane. Ces mesures conduisent à des résultats plus précis que ceux obtenus par polarisation optique car le faisceau de microondes n'est pas sujet à une dépolarisation au cours de la traversée du cristal.

On trouve que les molécules de coronène dans les sites β, γ et δ sont incluses dans le plan de substitution défini par les chaînes d'alcane et l'axe cristallographique C (figure 4). Dans ce plan de substitution, on trouve que l'axe A de la molécule dans le site β fait un angle de 60° avec la chaîne d'heptane. Dans le cas des molécules dans le site γ l'axe A fait un angle de 12° avec la chaîne d'heptane (figure 5) (9).

On peut montrer par le calcul que ces orientations correspondent à des minimums de l'interaction du coronène avec les molécules d'heptane qui l'entourent. Les orientations des molécules correspondant aux composants β, γ, δ sont donc imposées par l'anisotropie cristalline (13).

c) Discussion

L'étude du système coronène-heptane a mis en évidence un plan unique d'insertion de l'aromatique dans le réseau cristallin. Elle a par ailleurs démontré que c'est la matrice cristalline qui oriente et déforme les molécules de coronène incluses dans des sites particuliers de ce plan. Une étude aussi fine n'ayant pas été reproduite pour un hydrocarbure aromatique différent, il ne faut généraliser qu'avec précaution les résultats ci-dessus. Le mode d'insertion dans le plan de substitution de l'heptane semble toutefois très général. En effet, des mesures de polarisation optique ou de R.P.E. que nous ne rapportons pas ici ont confirmé que les molécules de triphénylène, de pyrène et de pérylène sont également incluses dans ce plan. Par ailleurs, il a été montré qu'il en est de même pour les porphyrines incluses dans l'octane (14). Il ressort de ces études que l'effet de cage dans le milieu cristallin paraffinique a des conséquences tout à fait remarquables en spectroscopie des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) :

- 1. La cage de type parallépipédique peut être plus ou moins grande suivant le nombre de molécules de *n*-alcane substituées et la taille de l'alcane de sorte que le choix du couple alcane-HAP est très ouvert.
- 2. La cage impose des interactions faibles mais spécifiques et discrètes aux molécules aromatiques incluses, et il faut considérer la super-molécule constituée du soluté entouré des molécules de *n*-alcane tapissant la cage.
- 3. Du fait, entre autres, du volume disponible dans la cage et de la forme de l'aromatique, le cristal d'alcane sélectionne les emboîtements qui minimisent l'énergie d'interaction. Ainsi pour le coronène, quatre insertions principales sont possibles.
- 4. Cette symbiose topo-chimique donne lieu à une spectroscopie pour un chromophore donné, qui met en relief les substituants, car ceux-ci placés à la périphérie de l'aromatique conditionnent l'insertion du soluté dans la cage.

Applications de l'effet Shpol'skii

1. Applications spectroscopiques

L'utilisation de matrices d'alcane a véritablement renouvelé l'intérêt de la spectroscopie d'émission qui est ainsi devenue une méthode très résolutive et donc complémentaire des spectroscopies infrarouge et Raman. Il a ainsi été possible d'observer et d'analyser, pour la première fois, la structure vibrationnelle des spectres d'émission d'un grand nombre de molécules aromatiques (15). La symétrie de certaines des vibrations observées a pu être élucidée grâce à des mesures de polarisation optique réalisées en matrices monocristallines (16). Ces matrices sont également très favorables à l'étude de la structure vibrationnelle des états excités d'une molécule par observation des spectres d'excitation de ces états à un ou deux photons.

D'une manière générale, les matrices monocristallines d'alcane se

prêtent à toutes les études spectroscopiques requérant un soluté orienté dans un milieu contrôlé peu perturbateur.

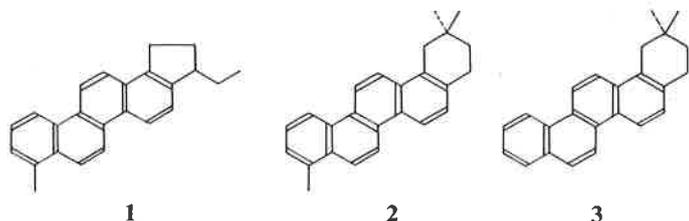
Les matrices d'alcane présentent toutefois l'inconvénient de n'inclure les aromatiques qu'en faible concentration (de l'ordre de 10^{-5} M). Des agrégats, dont le spectre se superpose à celui des molécules isolées, se forment souvent lorsque des concentrations plus élevées sont employées. Cette limitation n'est pas très gênante pour la mise en œuvre de la technique de fluorescence qui est très sensible. Elle l'est beaucoup plus dans le cas d'autres techniques telles la MIDP ou l'excitation à plusieurs photons.

2. Applications analytiques de l'effet Shpol'skii

Les spectres d'émission sont caractéristiques d'un composé. Aussi peut-on utiliser les matrices d'alcane, qui en permettent

l'observation, afin d'analyser des mélanges de molécules aromatiques. Une tentative d'analyse qualitative et quantitative de sédiments marins et de fractions pétrolières est ainsi en cours au laboratoire.

Deux familles d'HAP ont retenu l'attention de notre groupe, celle du phénanthrène et celle du chrysène. La famille du chrysène comporte quelques dérivés pentacycliques comme ceux indiqués ci-dessous qui sont des marqueurs géochimiques. Alors que la molécule **1** est d'origine bactérienne, **2** et **3** sont d'origine végétale.



Ces composés ont pu être identifiés par comparaison avec les spectres de composés de référence (synthésisés ou extraits de sédiments) dans les extraits de plusieurs sédiments marins. La résolution spectrale qui est inférieure à un Å permet d'observer sans difficulté le déplacement de raies de 10 à 30 Å dû au remplacement d'un hydrogène de la molécule **3** par un groupement méthyle (**2**).

Dans le cas de la famille des phénanthrènes, nous nous sommes attachés à identifier différents isomères monométhylés. Alors que la spectrométrie de masse, couramment utilisée pour l'analyse de fractions pétrolières, peut assez facilement distinguer un HAP de son homologue méthylé, elle est incapable de différencier deux isomères. La fluorescence en matrice Shpol'skii est en principe capable de faire cette distinction ainsi qu'en témoigne la figure 6 où sont représentés les spectres de fluorescence du méthyle **2** et du

méthyle **3** phénanthrène. D'une part, les raies vibroniques de ces deux spectres sont légèrement déplacées en énergie et leurs intensités sont différentes. D'autre part, les structures de multiplet des deux spectres sont différentes car l'interaction soluté-solvant qui en est responsable n'est pas la même pour les deux isomères. Le méthyle-1 et le méthyle-9 phénanthrène ont été trouvés dans les extraits de sédiments marins et de pétrole. L'existence du méthyle-9 phénanthrène pose un problème intéressant sur le plan géochimique. En effet, il ne peut provenir des précurseurs naturels actuellement connus qui subiraient une dégradation classique par coupure de cycle et aromatisation (17, 18).

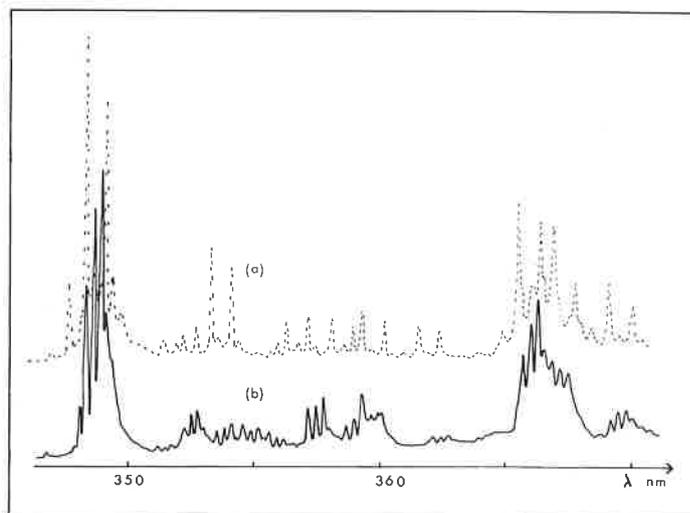


Figure 6. Spectres de fluorescence du méthyle-9 (a) et du méthyle-1 (b) phénanthrène dans une matrice polycristalline d'heptane à 4 K.

Conclusion

Les matrices d'alcane ont véritablement renouvelé l'intérêt de la spectroscopie d'émission en permettant l'observation de spectres bien résolus et spécifiques. Grâce à elles, cette technique est devenue complémentaire, d'une part, des spectroscopies Raman et infrarouge pour les études fondamentales de spectroscopie et, d'autre part, de la spectrométrie de masse pour les analyses de mélanges. Mais il faut reconnaître que, dans les deux cas, l'analyse des spectres est compliquée par la présence d'un multiplet résultant de l'existence de plusieurs sites d'insertion dans la matrice. L'origine de ce multiplet n'a été jusqu'à présent

recherchée que dans le cas particulier du coronène inclus dans l'heptane.

Aujourd'hui la spectroscopie haute résolution s'oriente vers l'utilisation des lasers pour faire apparaître un spectre de type Shpol'skii dans des matrices d'alcane préparées par dépôt vers 15 K (19) ou même dans des verres (20).

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés en étroite collaboration avec Michel Lamotte et Marc Ewald que nous remercions vivement.

Bibliographie

- (1) Y.N. Murrell, « The theory of the electronic spectra of organic molecules » (J. Wiley and Sons, 1963).
- (2) E.B. Wilson, « Molecular vibrations » (Mc Graw-Hill, 1955).
- (3) E.V. Shpol'skii, A.A. Illina, L.A. Klimova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1952, **87**, 935.
- (4) M. Lamotte, A.M. Merle, F. Dupuy, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **35**, 410.
- (5) T.N. Bolotnikova, *Opt. Spectr.* 1959, **7** (2).
J.J. Dekkers, G.P. Hoorweg, G. Visser, C. Mc Lean, N.H. Velthorst, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **47** (2), 357.
- (6) L.A. Klimova, A.I. Oglobina, V.I. Glyadkovskii, *Opt. Spectr.*, 1971, **30**, 707.
- (7) L. Nakimovskaya, *Opt. Spectr.*, 1968, **24**, 207.
- (8) T.B. Tamm, P.M. Saari, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **30** (2), 219.
- (9) A.M. Merle, W.M. Pitts, M.A. El Sayed, *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **54** (2), 211.
- (10) S.P. Mc Glynn, T Azumi, M. Kinoshita, *Molecular spectroscopy of the triplet state* (Prentice Hall Englewood Cliffs New Jersey, 1966), p. 209.
- (11) M.A. El Sayed, W.R. Moomaw, J.B. Chodak, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 4061.
- (12) M.A. El Sayed, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1975, **26**, 235.
- (13) A.M. Merle, M. Nicol, M.A. El Sayed, *Chem. Phys. Lett.* 1978, **59** (3), 386.
- (14) G.W. Canters, M. Noort, J.H. Van Der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 1975, **30**, 1.
- (15) G.F. Kirk-Brigh, C.G. De Lima, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **37** (1), 165.
- (16) M. Lamotte, S. Risemberg, A.M. Merle, J. Jousot-Dubien, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69** (8), 3639.
- (17) M. Ewald, M. Lamotte, J. Jousot-Dubien, *Océanis*, 1979, **5**, 513.
- (18) M. Ewald, M. Lamotte, F. Redero, M.J. Tissier, P. Albrecht, *Adv. Org. Geochemistry*, (sous presse).
- (19) J.R. Maple, E.L. Wehry, G. Mamentov, *An. Chem.*, 1980, **52**, 920.
- (20) R.I. Personov, E.I. Al'Shits, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **33** (1), 85.
R.I. Personov, E.I. Al'Shits, L.A. Bykovskaya, *Opt. Comm.*, 1972, **6** (2).