

# Du diamagnétisme à la chimie théorique

Jean Hoarau et Jean-Claude Rayez

**Résumé** Partant des premiers travaux expérimentaux d'Adolphe Pacault sur le diamagnétisme, une des équipes qu'il a initiées s'est orientée d'abord vers l'interprétation quantique du diamagnétisme moléculaire. L'équipe a ensuite abordé des travaux théoriques sur la détermination de grandeurs physico-chimiques comme par exemple les constantes de couplage en RMN. Toute cette activité a débouché vers des travaux de chimie théorique proprement dite. Cette dernière est illustrée plus spécifiquement par deux domaines de recherche : l'étude théorique de la séquence des pK de colorants thiaziniques dans l'état fondamental et les premiers états excités, et l'approche statistico-dynamique de la distribution de l'énergie sur les mouvements moléculaires au cours de réaction d'échange mettant en jeu un complexe intermédiaire à longue durée de vie.

**Mots-clés** Diamagnétisme, chimie théorique, réactivité, approches statistiques.

**Abstract** From diamagnetism to theoretical chemistry

One of the teams initiated by Adolphe Pacault has first focused its researches on the quantum interpretation of Pacault's experimental work on molecular diamagnetism. Then, this team turned towards the analysis of theoretical problems in general chemical physics like for instance the calculations of coupling constants in NMR. Finally the team has developed works on the theoretical chemistry itself such as the study of the acidobasic properties of thiazinic dyes in their ground state and in their first excited states and more recently on the statistico-dynamical approach of the energy distribution on the nuclear motions during a chemical process involving a long lived intermediate complex.

**Keywords** Diamagnetism, theoretical chemistry, reactivity, statistical approaches.

Nous nous proposons de rappeler comment, partant de l'étude expérimentale du diamagnétisme – sujet des premiers travaux entrepris par Adolphe Pacault –, il s'était formé dans son laboratoire une équipe de chimistes théoriciens dont les activités ont maintenant largement dépassé le cadre originel du seul magnétisme. On peut considérer que cette évolution s'est faite en deux étapes : d'abord l'étude théorique des propriétés physiques des molécules, puis le passage à la chimie théorique proprement dite. Chacun de nous expose successivement quelques résultats de la partie pour laquelle il a joué un rôle déterminant.

## Du diamagnétisme à la physico-chimie théorique (Jean Hoarau)

Pour atteindre l'objectif proposé, le plus simple est de commencer par donner la parole à A. Pacault, qui écrivait en 1965 :

« Pour comprendre l'orientation générale des recherches du laboratoire de Chimie Physique durant ces quinze dernières années, il est intéressant de se rappeler l'évolution des idées vers les années 40.

On sait qu'un grand renouveau fut apporté en chimie par l'application des méthodes de la mécanique ondulatoire introduite par De Broglie en 1924, puis par Schrödinger et bien d'autres. Dès 1927, Heitler et London expliquent la liaison covalente, puis Pauling interprète la nature de la liaison chimique.

Ce grand mouvement d'idées, si fécondes à l'étranger, n'atteignit, semble-t-il, en France que quelques rares initiés à l'audience limitée. En tout cas, les étudiants restèrent à côté.

La coupure de la guerre 39-45 ne fit qu'accentuer l'ignorance. [...]

Tout en suivant attentivement ce mouvement d'idées, je m'initiais au diamagnétisme, sous l'autorité bienveillante de mon Maître, le Professeur Pascal. Je ne pouvais pas ne pas rapprocher l'énergie de résonance des molécules aromatiques, de ces incréments des cycles aromatiques que je proposais pour rendre compte de leur diamagnétisme. C'est ainsi que, peu à peu, s'échafaudait mon travail sur la délocalisation électronique dans les systèmes benzéniques. [...]

Comme les mesures d'anisotropie magnétique sont souvent impossibles, faute d'obtenir des cristaux convenables, je donnai en 1948, une méthode de calcul qui permit de les obtenir à partir des susceptibilités magnétiques moyennes et J. Hoarau, peu après, perfectionna la méthode et se spécialisa dans les méthodes de la chimie théorique, grâce auxquelles il calcula les anisotropies magnétiques. [...] »

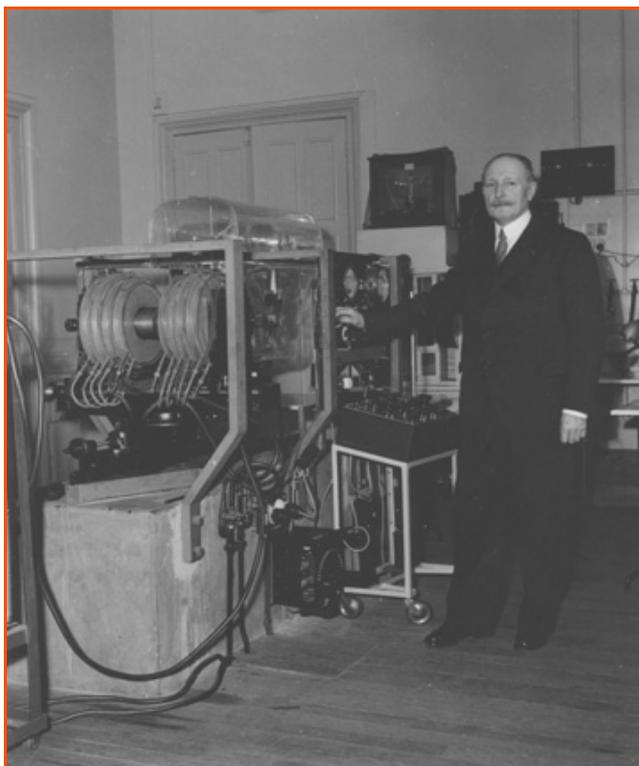
On savait depuis les travaux de Paul Pascal en 1910 [1] que les susceptibilités molaires moyennes des molécules organiques :

$$\chi_m = (K_1 + K_2 + K_3)/3 \quad (1)$$

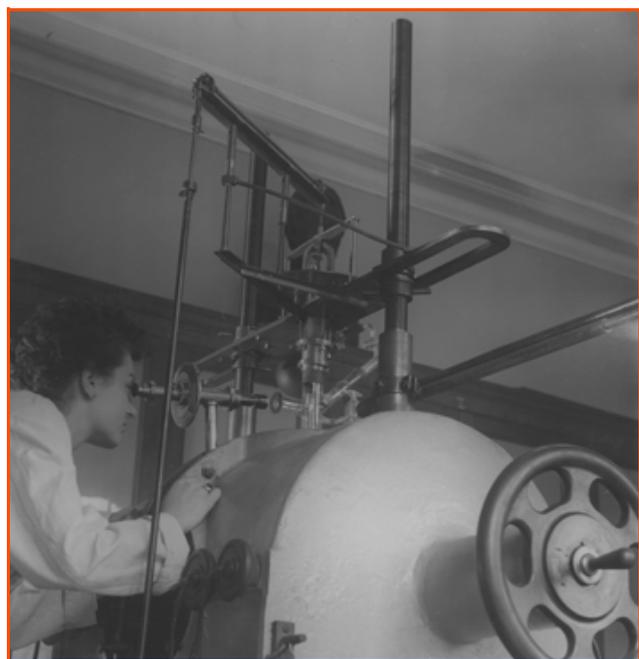
où  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont les susceptibilités principales, sont souvent additives, c'est-à-dire qu'avec un jeu de paramètres bien adapté (les susceptibilités atomiques  $K_A$  et les incréments de structure  $\lambda$ ), il était possible en calculant l'expression :

$$\chi_{\text{calc}} = \sum K_A + \sum \lambda$$

de reproduire correctement la susceptibilité expérimentale  $\chi_m$ . Les susceptibilités molaires seront exprimées en unités



Paul Pascal, en 1954, devant la balance magnétique du type Weiss-Foex-Forrer destinée à mesurer les susceptibilités diamagnétiques moyennes.



Appareil de mesure des anisotropies magnétiques par la méthode du fil de torsion.

électromagnétiques (uem) cgs au facteur  $10^{-6}$  près dans les développements qui suivent.

Cependant, cette loi d'additivité ne s'applique pas aux molécules qui possèdent des liaisons conjuguées, comme les molécules aromatiques. A. Pacault a proposé de définir pour ces composés une exaltation magnétique caractéristique [2], grâce à la relation :

$$\Lambda = \chi_m - \chi_{\text{calc}} \quad (2)$$

$\chi_m$  étant la susceptibilité mesurée et  $\chi_{\text{calc}}$  calculée à partir d'une formule du type Kekulé. Cette exaltation diamagnétique (car  $\chi_m < \chi_{\text{calc}} < 0$ ) représente alors l'effet de la conjugaison, de façon analogue à l'énergie de résonance. Il avait supposé également que, en première approximation, la susceptibilité correspondant à  $\chi_{\text{calc}}$  pouvait être considérée comme isotrope, que cette exaltation ne portait que sur la composante  $K_3$  perpendiculaire au plan moléculaire, et qu'elle était donc responsable de toute l'anisotropie. Ceci revient à poser :

$$K_1 = K_2 = \chi_{\text{cal}} \quad \text{et} \quad K_3 = \chi_{\text{cal}} + \Delta K$$

d'où compte tenu de (1) :

$$3\Lambda = \Delta K$$

$\Delta K$  n'étant pas autre chose que l'anisotropie de la molécule définie par :

$$\Delta K = K_3 - (K_1 + K_2)/2$$

L'ajustement des susceptibilités atomiques et des incréments de Pascal, en fonction des mesures de susceptibilité plus récentes, a conduit par la suite aux valeurs suivantes [3] :

$$K_H = -2,0 ; K_C = -7,4 ; \lambda_{C=C} = +5,5 ; \lambda_{CH_3} = -0,85$$

( $\lambda_{CH_3}$  tient compte d'une légère exaltation, supposée isotrope, du diamagnétisme dû à la présence d'un groupe méthyle). Il apparaît alors que la susceptibilité dans le plan de ces molécules,  $\chi_{//} = (K_1 + K_2)/2$ , est encore une propriété additive, à la condition de remplacer  $\lambda_{C=C}$  par un nouvel incrément  $\lambda_{//C=C} = +7,5$  [4]. Il est alors facile de montrer que l'anisotropie d'une liaison éthylénique doit être :

$$\Delta K_{C=C} = 3(\lambda_{C=C} - \lambda_{//C=C}) = -6$$

et, compte tenu des trois liaisons éthyléniques de la formule de Kekulé, celle du benzène s'écrit :

$$\Delta K_{\text{benzène}} = 3\Lambda - 18$$

Si l'on prend  $\chi_m \text{ benzène} = -55,0$  [4], on obtient alors :

$$\Lambda_{\text{benzène}} = -15,1 \quad \text{et} \quad \Delta K_{\text{benzène}} = -63,3$$

(valeur voisine de la valeur expérimentale  $\Delta K_{\text{exp}} = -59,7$  [5]) au lieu de  $-45,3$ . L'exaltation du diamagnétisme due à la conjugaison n'est donc responsable que d'une partie de l'anisotropie.

Une mesure de la susceptibilité moyenne permettait donc d'estimer :

- l'anisotropie d'une molécule, ce qui était intéressant pour les composés liquides, ceux qui ne donnent pas de cristaux exploitables ou encore pour des solides pour lesquels la position des molécules dans la maille cristalline était inconnue ;
- l'effet de la conjugaison, qui correspondait mieux à l'interprétation des calculs théoriques de l'époque.

En 1937, London avait en effet proposé d'étendre la théorie quantique de Hückel (qui ne prend en compte que les électrons  $\pi$ ) au calcul des courants de cycles de Pauling [6]. Cette théorie a été appliquée par plusieurs auteurs pour calculer l'anisotropie magnétique d'un grand nombre de composés. En réalité, il apparaît, comme nous l'avons vu, qu'il est préférable de comparer les valeurs obtenues à l'exaltation  $\Lambda$  (tableau I).

L'exaltation  $\Lambda$  et les calculs théoriques s'accordent pour mettre en évidence les valeurs élevées obtenues pour les hydrocarbures aromatiques, comparées à celles des hydrocarbures non benzénoïdes tels que les dérivés du fulvène ou du pentalène (pour ces derniers, la théorie

Tableau I - Les exaltations  $\Delta$  et les résultats théoriques  $\chi_{\text{London}}$  sont présentés sous la forme du rapport aux valeurs obtenues pour le benzène, afin d'éliminer l'intégrale de résonance  $\beta$ , considérée comme un paramètre de la théorie de London (les valeurs théoriques incluent un terme proportionnel à l'intégrale de résonance que London avait négligé) et qui améliore légèrement l'accord théorie-expérience [4].

	$\Delta/\Delta_{\text{benzène}}$	$\chi_{\text{London}}/\chi_{\text{London benzène}}$
Benzène	1,00	1,00
Naphtalène	2,06	2,09
Anthracène	3,25	3,24
Azulène	2,38	2,10
Diméthylbenzofulvène	1,20	1,10
Diméthylidibenzopentalène	0,87	0,30

prévoit même pour certains composés des valeurs de signe opposé [7].

Ces travaux et la lecture du livre de Pullmann, *Les théories électroniques de la chimie organique*, paru en 1952, ont été pour moi, chimiste de formation, une forte incitation à approfondir ces questions. Lorsque j'ai rejoint en 1956 le laboratoire qu'A. Pacault avait créé à Bordeaux, je me suis donc orienté, avec quelques élèves, vers l'étude théorique des propriétés physiques des molécules. En particulier, comme cela avait été fait de manière générale avec la méthode de Hückel (« extended Hückel theory » ou EHT), nous avons adapté la méthode de London à la prise en compte de tous les électrons de valence, et nous avons évalué tous les termes du développement (« extended London theory » ou ELT) [8-9]. Compte tenu des nombreuses approximations de cette méthode dite « monoélectronique », les résultats permettent, avec des paramètres adaptés, de reproduire correctement les susceptibilités des hydrocarbures et de les analyser (tableau II).

Tableau II - Susceptibilités moyennes et anisotropies, expérimentales et calculées, de quelques molécules.

$K_{\text{London}}$  désigne la contribution à l'anisotropie des termes retenus initialement par London. Voir [8-9].

	$\chi_{\text{m exp}}$	$\chi_{\text{m ELT}}$	$\Delta K_{\text{exp}}$	$\Delta K_{\text{ELT}}$	$K_{\text{London}}$
n-hexane	- 74,0	- 75,5	-	-	-
2-méthylpentane	- 75,3	- 76,5	-	-	-
2-2-diméthylbutane	- 76,2	- 77,6	-	-	-
Benzène	- 55,0	- 55,0	- 59,7	- 59,9	- 35,2
Fulvène	- 43,0	- 40,9	- 37,0	- 29,8	- 5,9
Naphtalène	- 91,9	- 91,0	- 115,2	- 112,9	- 76,6
Anthracène	- 134,2	- 128,2	- 182,4	- 167,6	- 120,4

Pour les isomères de l'hexane, les résultats présentés confirment la petite exaltation du diamagnétisme due à la présence des groupes méthyles. On retrouve bien l'importance de l'anisotropie provenant des termes initialement retenus par London ( $K_{\text{London}}$ ) pour les hydrocarbures aromatiques, mais ces termes ne sont responsables que de la moitié environ de l'anisotropie. L'autre moitié est due en grande partie à la présence d'un couplage entre les orbitales  $\sigma$  et  $\pi$ , dû au champ magnétique, qui a pour effet d'abaisser le diamagnétisme dans le plan moléculaire. Pour le fulvène, isomère non aromatique du benzène,  $K_{\text{London}}$  ne représente que 16 % de l'anisotropie.

D'autres développements théoriques ont porté sur l'extension de la méthode de London à des systèmes graphitiques de plus en plus étendus [10], en lien avec le diamagnétisme des noirs de carbone, ainsi que sur différentes propriétés telles que les déplacements chimiques et les constantes de couplage en RMN.

## De la physico-chimie théorique à la chimie théorique (Jean-Claude Rayez)

Mon arrivée au laboratoire en 1967 a marqué le début des études relatives à la réactivité chimique proprement dite dans notre groupe de chimie théorique. Jacques Jousot-Dubien, malheureusement disparu en mai dernier, a été l'élément déclenchant de ces nouvelles aventures, car c'est lui qui m'a proposé le sujet de ma thèse d'état : l'étude théorique du comportement acido-basique des colorants thiaziniques (dont le bleu de méthylène est le représentant le plus connu) dans les états fondamental F et excités singulet S et triplet T. En effet, un de ses jeunes doctorants de l'époque, R. Bonneau, réalisait des expériences de photochimie sur ces colorants. Il avait observé une séquence inhabituelle entre les valeurs des trois pK dans les états F, S et T, à savoir  $pK_{\text{F}} < pK_{\text{S}} < pK_{\text{T}}$ , séquence qui se démarquait complètement des deux séquences connues à l'époque : i)  $pK_{\text{F}} \leq pK_{\text{T}} < pK_{\text{S}}$  qui était l'apanage des systèmes ayant des sites accepteurs d'électrons comme la quinoléine, et ii)  $pK_{\text{S}} < pK_{\text{T}} \leq pK_{\text{F}}$  pour des systèmes présentant des sites donneurs d'électrons tels que le  $\beta$ -naphtol.

En utilisant la théorie de Forster, selon laquelle la différence de pK d'un équilibre acido-basique relatif à deux états électroniques distincts (F et S d'une part et F et T d'autre part) d'un composé conjugué peut être reliée aux énergies de transition correspondantes des formes acide et basique, j'ai pu retrouver et interpréter la séquence inhabituelle  $pK_{\text{F}} < pK_{\text{S}} < pK_{\text{T}}$ , révélée expérimentalement. En effet, les méthodes de la chimie théorique ne permettent pas de déterminer ces énergies avec précision, mais dans les cas favorables, elles donnent accès à des résultats au moins qualitativement intéressants. Le développement d'indices de réactivité basés sur les charges portées par les sites protonables, couplées éventuellement à la matrice densité de paires électroniques, m'a permis d'analyser le rôle des divers sites de protonation possibles de ces colorants. De plus, j'ai établi des relations entre les séquences des pK dans l'état fondamental et dans les premiers états excités singulet et triplet et la topologie moléculaire [11], ce qui m'a permis de prévoir, par extension du modèle, le comportement acido-basique de diverses familles de systèmes organiques sans avoir besoin de faire le moindre calcul.

Les années qui ont suivi ces premiers travaux sur la réactivité ont été notamment marquées par la création d'un pôle Bordeaux-Toulouse-Paris-Orsay pour le développement d'études expérimentales et théoriques dans le domaine des collisions réactives. La création de ce pôle a été un élément déterminant pour mettre en place à Bordeaux un site expérimental de jets moléculaires croisés (pilote par G. Dorthe) et un axe théorique sur la dynamique des collisions réactives (pilote par moi-même). La dynamique des collisions réactives a pour objet l'analyse de l'acte collisionnel originel et son implication dans la distribution de l'énergie d'une réaction élémentaire sur les divers modes de mouvement des noyaux. J'ai alors créé un petit groupe de jeunes chercheurs théoriciens, venant à la fois de la chimie et de la physique, dont l'activité scientifique a été principalement dévolue à cette

nouvelle thématique. Cette forte symbiose théorie-expérience a permis d'analyser et de prévoir un certain nombre de comportements dynamiques, directement liés à la topologie de la surface d'énergie potentielle. Ces comportements se sont avérés être en bon accord avec les résultats d'expériences ultérieures [12-13].

Nous avons poursuivi nos travaux vers l'étude du comportement statistique de la réaction chimique. Nous avons notamment mis en évidence que la distribution de l'énergie d'un processus réactif sur les modes de mouvements nucléaires des produits d'une réaction mettant en jeu au moins un intermédiaire à longue durée de vie, ne dépendait que de deux paramètres aisément évaluables, car ils ne dépendent que de certaines caractéristiques mécaniques des réactifs et des produits. Grâce à la valeur de ces deux paramètres, les distributions d'énergie peuvent être estimées par un expérimentateur grâce à une simple calculatrice de poche [14]. Ces travaux se sont poursuivis par la détermination théorique de constantes de vitesse

partielles de réactions gouvernées par la longue et la moyenne portée du potentiel [15], par l'étude de collisions froides et ultra-froides en milieu interstellaire [16] et par celle concernant les réactions gaz-surface [17]. Par ailleurs, nous développons actuellement une méthodologie semi-classique du traitement théorique des collisions qui s'avère être une approche prometteuse pour l'étude de systèmes complexes [18]. Le lecteur intéressé par ces études est invité à consulter les quelques articles référencés ci-après.

Les travaux concernant la prise en compte de la moyenne portée du potentiel sur les distributions d'énergie sur les produits d'une réaction sont illustrés en encadré.

Parallèlement à ces travaux de dynamique, nous avons développé des études cinétiques performantes pour traiter des problèmes de réactivité en milieu atmosphérique et prédire de nouveaux comportements chimiques directement liés au caractère polluant de certaines espèces. On a pu ainsi montrer que la simple connaissance de la formule développée des radicaux alcoyles permettait de prévoir leur

### La théorie de l'état de transition modifiée

La théorie de l'état de transition (« transition state theory », TST) permet, moyennant certaines hypothèses, une évaluation rapide d'une constante de vitesse globale (formation des produits dans tous leurs états possibles) ou partielle (formation des produits dans certains états spécifiques) d'un processus donné. On peut ainsi évaluer la distribution d'énergie à l'état de transition qui, s'il n'y avait pas de transfert d'énergie entre l'état de transition et les produits, serait celle des produits de la réaction.

Mais en réalité, il existe des transferts tels que ceux produits par des couplages entre les mouvements suivant la coordonnée réactionnelle et ceux suivant d'autres coordonnées à l'état de transition. La méthode SDA (« statistico-dynamical approach ») développée au laboratoire, qui repose sur une combinaison de la méthode de l'état de transition avec une approche dynamique basée sur une transformation linéaire dans l'espace des phases, permet d'en tenir compte simplement (on rappelle que l'espace des phases, dans lequel toutes ces études sont développées, est l'espace formé par les coordonnées nucléaires et leurs moment conjugués associés. Si la coordonnée est une distance, le moment conjugué est une impulsion ; si c'est un angle, le moment conjugué est le moment angulaire associé).

Les figures A, B et C montrent l'intérêt de cette nouvelle approche dans la prévision des distributions d'énergie dans le cas le plus fréquent : celui des réactions pour lesquelles la région critique met en jeu des couplages entre la coordonnée réactionnelle R et divers angles traduisant ainsi l'anisotropie du potentiel d'interaction.

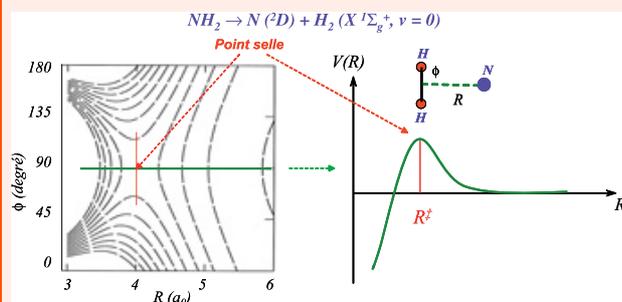


Figure A - Surface d'énergie potentielle décrivant la dissociation de  $NH_2$  en  $N + H_2$ . Lignes d'isoénergies et profil suivant la coordonnée R pour l'angle  $\phi$  entre R et H-H égal à  $90^\circ$  de la surface d'énergie potentielle déterminée à partir des calculs *ab initio* de Pederson *et al.* [20]. L'existence de la barrière de potentiel en  $F^\ddagger$ , associée à un puits de potentiel quasi harmonique dans la direction  $\phi$  orthogonale à R (point selle), entraîne des couplages énergétiques entre la translation suivant R et le pliage suivant  $\phi$  lors de la dissociation de  $NH_2$ .

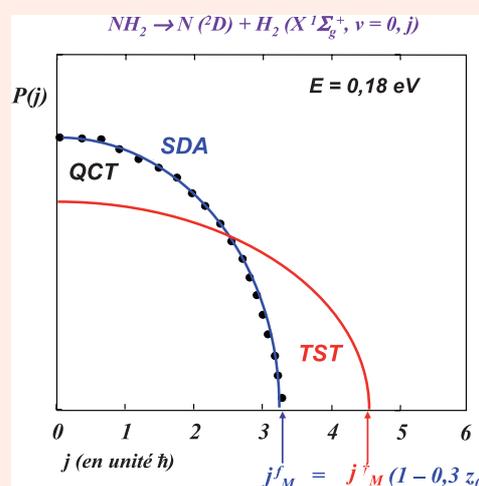


Figure B - Ces courbes représentent la densité de probabilité  $P(j)$  de former la molécule  $H_2$  à partir du radical  $NH_2$ , avec un moment angulaire rotationnel  $j$ , à l'énergie totale de 0,18 eV.

Ces courbes correspondent à des calculs de trajectoires classiques (QCT) dans l'espace des phases reposant sur la surface de potentiel décrite dans la figure A. Ces calculs hauts de gamme sont la référence à considérer pour ces études. La courbe bleue, en excellent accord avec les points précédents, est obtenue par la méthode SDA en tenant compte du couplage des mouvements suivant la coordonnée de réaction R et l'angle  $\phi$ . La courbe rouge est celle obtenue en supposant que la distribution d'énergie est la même qu'à l'état de transition, telle qu'on peut la calculer par la théorie de l'état de transition (TST). On peut passer de la courbe TST à la courbe SDA grâce à la relation simple indiquée, où  $z_0$  est un paramètre dit de transfert calculable à la main (P. Larrégaray, PhD Bordeaux, 2001 et [15b]).

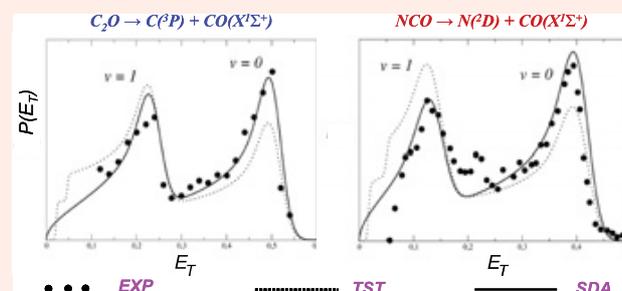


Figure C - Distribution de l'énergie de recul ET entre les fragments lors des deux dissociations indiquées.

On constate que la théorie de l'état de transition (TST), qui ne tient pas compte des transferts d'énergie entre l'état de transition et les produits, ne reproduit pas correctement les distributions expérimentales. La prise en compte de ces transferts dans notre méthode SDA reproduit correctement les distributions expérimentales [21].

devenir chimique [19]. Toutes ces études ont été réalisées en interaction forte avec le groupe expérimental de cinétique chimique de R. Lesclaux.

## Conclusion

L'équipe de recherche de physico-chimie théorique, que dirigeait Jean Hoarau, a été associée au CNRS en 1972. Jean-Claude Rayez en a pris la direction en 1986. Au 1<sup>er</sup> janvier 1997, le Laboratoire de chimie théorique a intégré une structure plus importante regroupant la plupart des physico-chimistes moléculaires de l'Université Bordeaux 1, le Laboratoire de physico-chimie moléculaire (LPCM), dont J.-C. Rayez a assuré la direction jusqu'au 31 décembre 2006. La suite est une autre histoire que d'autres écriront pour les générations futures. Ce demi-siècle de chimie théorique bordelaise, dont la reconnaissance scientifique ne s'est pas démentie – les membres du groupe de chimie théorique dans le laboratoire actuel étant régulièrement invités dans des réunions nationales et internationales – est une retombée des initiatives visionnaires initiées par Adolphe Pacault dans les années 50 en Aquitaine. Il a toujours suivi avec intérêt les travaux de notre groupe de chimie théorique, et en particulier, a soutenu nos efforts pour la diffusion de la compréhension de la liaison chimique dans le cadre des formations initiale et permanente. De plus, bien que la création du Centre de Recherche Paul Pascal en 1963 ait entraîné une délocalisation de la chimie-physique bordelaise en deux sites, il a toujours défendu avec conviction notre activité théorique auprès de nos organismes de tutelles.

## Références

- [1] Pascal P., *Ann. Phys. et Chim.*, **1910**, 19, p. 5 ; **1912**, 25, p. 289 ; **1913**, 29, p. 218.
- [2] Pacault A., Thèse, *Ann. Chim.*, Paris, **1946**, XII, 1, p. 527.
- [3] Pascal P., Pacault A., Hoarau J., *C.R. Acad. Sc.*, **1951**, 233, p. 1078.
- [4] Hoarau J., Thèse, *Ann. Chim.*, Paris, **1956**, XIII, 1, p. 544.
- [5] Hoarau J., Lumbroso N., Pacault A., *C.R. Acad. Sc.*, **1956**, 242, p. 1702.
- [6] London F., *J. de Phys. et le Radium*, **1937**, 8, p. 397.
- [7] Bergmann E.D., Hoarau J., Pacault A., Pullman A., Pullman B., *J. Chim. Phys.*, **1952**, 49, p. 474.
- [8] Pesquer M., Hoarau J., Caralp L., Ducasse L., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, p. 1671.
- [9] Pesquer M., Hoarau J., Caralp L., Lissilour R., *Mol. Phys.*, **1982**, 47, p. 1285 et 1293.
- [10] Volpilhac G., Hoarau J., *Phys. Rev.*, **1976**, B 14, p. 4045 ; **1978**, B 17, p. 1445.
- [11] Rayez J.-C., Chalvet O., Joussoit-Dubien J., Hoarau J., *Zeit. für Phys. Chemie*, **1976**, 101, p. S429 ; *ibid* **1976**, 103, p. S1.
- [12] Dorthe G., Costes M., Rayez J.-C., Rayez M.T., *Ber. der Bun. Gesell. für Physik. Chemie*, **1982**, 86, p. 469.
- [13] a) Halvick P., Rayez J.-C. *et coll.*, *Recent Advances in Molecular Reaction Dynamics*, Éditions du CNRS, **1986**, p. 97 et 243 ; b) Halvick P., Rayez J.-C., *Chem. Phys.*, **1987**, 114, p. 375 et **1989**, 131, p. 375.
- [14] Bonnet L., Rayez J.-C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, p. 2383.
- [15] a) Bonnet L., Rayez J.-C., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, p. 19 ; b) Bonnet L., Rayez J.-C., Larrégaray P., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, p. 3349 ; c) Bonnet L., Rayez J.-C., Larrégaray P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, p. 1577 et 1781.
- [16] Stoecklin T., Voronin A., Rayez J.-C., *Chem. Phys.*, **2004**, 298, p. 175 et réf. citées.
- [17] a) Pineau N. *et coll.*, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, p. 214705 ; b) Perrier A. *et coll.*, *J. Phys. Chem.*, **2006**, A 110, p. 1608 et réf. citées.
- [18] a) Bonnet L., Rayez J.-C., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 397, p. 106 ; b) Bonnet L., Rayez J.-C., Larrégaray P., Gonzales-Lezana T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, p. 3951 ; c) Bonnet L., *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, p. 044109.
- [19] Méreau R., Rayez M.T., Rayez J.-C. *et coll.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, p. 2245 et réf. citées.
- [20] Pederson L.A. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, p. 9091.
- [21] Bonnet L., Larrégaray P., Rayez J.-C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, p. 3540.



J. Hoarau

### Jean Hoarau

a été professeur de chimie physique et théorique à l'Université Bordeaux 1 (1956-1989) et directeur de l'équipe de recherche de physico-chimie théorique, associée au CNRS (1972-1985).



J.-C. Rayez

### Jean-Claude Rayez (auteur correspondant)

est professeur de chimie physique et théorique à l'Université Bordeaux 1\* (1981-2009). Il a été directeur de l'Unité de recherche en physico-chimie théorique associée au CNRS (1986-1996) et du Laboratoire de physico-chimie moléculaire, UMR du CNRS (1997-2006).

\* ISM – UMR 5255, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.  
Courriel : [jc.rayez@ism.u-bordeaux1.fr](mailto:jc.rayez@ism.u-bordeaux1.fr)



Le CNRS | Annales | Mots-Clefs CNRS | Autres sites

## CNRS Formation Entreprises



du 9 au 12 mars 2010 **Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension**  
à PARIS (75)

du 11 au 12 mars 2010 **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau I**  
à GIF SUR YVETTE (91)

du 15 au 19 mars 2010 **Introduction aux techniques de résonance magnétique nucléaire à une et à deux dimensions**  
à TOULOUSE (31)

du 22 au 26 mars 2010 **Fabrication, caractérisation et utilisation des liposomes et des nanoparticules lipidiques**  
à CHATENAY MALABRY (92)

Le 23 mars 2010 **Adhésion d'objets mous**  
à PARIS (75)

Le 26 mars 2010 **Colloïdes et nanoparticules**  
à PARIS CEDEX 05 (75)

Stage à la carte. Nous consulter. **Méthodes de détection d'adultération dans les arômes et les denrées alimentaires** *Nouveau*  
à SOLAIZE (69)

Stage à la carte. Nous consulter. **Initiation à la pratique d'analyses thermiques : analyse calorimétrique différentielle (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG)** *Nouveau*  
à SOLAIZE (69)

**Centre de ressources en formation**  
Un problème de formation particulier ?  
N'hésitez pas à nous consulter :  
- par mail à [ressources@cf.cnrs-gif.fr](mailto:ressources@cf.cnrs-gif.fr)  
- par téléphone au 01.69.82.44.96

**Catalogue, programmes et inscriptions : CNRS Formation Entreprises** Avenue de la Terrasse Bât. 31 91198 Gif-sur-Yvette Cedex  
Tél. : 01 69 82 44 55 - Fax : 01 69 82 44 89 <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>