

Problèmes théoriques d'interaction σ - π en chimie organique*

Par G. BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences, rue Pierre-et-Marie-Curie 13, Paris 5^e

Summary

Theoretical problems of σ - π interaction in organic chemistry

The theoretical meaning of the σ - π interaction in organic molecules is analyzed in terms of the various approximations included in the methods of Quantum Chemistry. The following points are clarified by actual examples: the effect of the atomic orbital basis on the electronic structure predicted by the LCAO-MO method, the part of σ - π interaction taken into account by the SCF independent particle model, the limits of conventional methods for describing a many-electron system.

Hiérarchie des méthodes de la chimie quantique

Pour connaître la structure électronique d'un atome ou d'une molécule, il suffit en principe de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER relative aux N électrons du système considéré :

$$H\Psi = E\Psi.$$

Les niveaux d'énergie électronique E sont les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien H qu'on utilise en mécanique quantique pour décrire le mouvement des électrons autour des noyaux supposés fixes, et les fonctions d'onde Ψ sont les fonctions propres correspondantes. Par définition, les fonctions Ψ sont des fonctions multiélectroniques contenant comme variables les coordonnées d'espace et de spin $xyz\sigma$ de tous les électrons ; de même, les valeurs propres E donnent les niveaux d'énergie stationnaire du système d'électrons tout entier. Du point de vue mathématique, l'équation de SCHRÖDINGER est un système d'équations aux dérivées partielles du second ordre portant sur l'ensemble des variables électroniques ; il s'agit donc d'un problème à N corps qu'il est impossible de résoudre exactement dans le cas général.

Au lieu de chercher à déterminer directement les fonctions d'onde électroniques, on peut toujours supposer que les solutions Ψ de l'équation aux valeurs propres sont développées en série par rapport à une base de fonctions Φ_k déterminées à l'avance. Les fonctions Φ_k font intervenir les mêmes variables que la fonction Ψ cherchée et doivent vérifier des conditions aux limites

compatibles avec celles imposées à Ψ par la nature physique du problème ; elles en fourniront une représentation exacte si elles forment une base complète pour le développement des solutions de l'équation de SCHRÖDINGER. On prend habituellement comme fonctions Φ_k des produits antisymétrisés de fonctions d'onde mono-électroniques ψ dépendant des coordonnées d'espace et de spin d'un seul électron, qu'on appelle *spin-orbitales* :

$$\begin{aligned} \Phi_k(x_1 y_1 z_1 \sigma_1 \dots x_N y_N z_N \sigma_N) \\ = A \psi_{1k}(x_1 y_1 z_1 \sigma_1) \dots \psi_{Nk}(x_N y_N z_N \sigma_N). \end{aligned}$$

Comme chaque électron se trouve affecté à une spin-orbitale déterminée dans un simple produit de spin-orbitales, on introduit un opérateur d'antisymétrisation A qui rétablit l'indiscernabilité des électrons en les permutant entre les spin-orbitales de toutes les façons possibles.

Les méthodes de la chimie quantique sont des méthodes d'approximation qui remplacent la base infinie de fonctions nécessaire au développement exact des fonctions d'onde par un développement limité se prêtant au calcul numérique. Il est commode de choisir comme fonctions de base Φ_k des fonctions auxquelles on peut faire correspondre une configuration électronique déterminée, c'est-à-dire d'affecter les électrons du système à des orbitales particulières en se basant sur des critères plus physiques que mathématiques. Ainsi l'atome de béryllium sera représenté par une configuration «fondamentale» de la forme $1s^2 2s^2$ et un certain nombre de configurations «excitées» $1s^2 2p^2$, $1s^2 3s^2$ etc... La fonction d'onde Ψ peut alors être considérée comme un mélange de configurations au sens spectroscopique du mot, d'où le nom de *méthode d'interaction de configuration*. Etant donné un développement limité de la forme

$$\Psi = \sum_{k=1}^w d_k \Phi_k$$

où les Φ_k sont connus, on est ramené à un problème de variation portant sur les coefficients d_k : l'énergie attribuée au système :

$$E = \frac{\sum_{k,l} d_k^* d_l \int \Phi_k^* H \Phi_l d\tau}{\sum_{k,l} d_k^* d_l \int \Phi_k^* \Phi_l d\tau}$$

* Présenté en février 1968 aux Sociétés de Chimie de Fribourg et de Zurich (Suisse).

sera stationnaire si l'on prend comme coefficients d_k les composantes de l'un des n vecteurs propres de la matrice H d'éléments

$$H_{kl} = \int \Phi_k^* H \Phi_l d\tau.$$

La plus petite valeur propre de H donne l'énergie E_0 de l'état fondamental du système. Dans cette méthode, le mélange des configurations traduit d'une façon plus ou moins complète l'aspect «système à N corps» des atomes ou des molécules.

Pour pouvoir effectuer réellement les calculs, on doit se limiter à un nombre de configurations w relativement restreint, ce qui oblige à choisir soigneusement les spin-orbitales ψ constituant les configurations Φ_k . Souvent même, on se borne à une configuration Φ_0 , laquelle doit alors représenter une approximation raisonnable de l'état du système. Dans ce dernier cas, l'étude du système d'électrons est ramenée à celle d'un «modèle à particules indépendantes». Si l'on emploie la méthode de variation pour déterminer les N spin-orbitales contenues dans Φ_0 c'est-à-dire si l'on cherche les fonctions ψ qui rendent minimum l'expression

$$E_0 = \frac{\int \Phi_0^* H \Phi_0 d\tau}{\int \Phi_0^* \Phi_0 d\tau}$$

on obtient à la place de l'équation de SCHRÖDINGER initiale une équation de SCHRÖDINGER monoélectronique mettant un jeu un hamiltonien effectif H_{eff} :

$$H_{\text{eff}}(x, y, z) \psi_i(x, y, z, \sigma) = e_i \psi_i(x, y, z, \sigma).$$

L'opérateur H_{eff} décrit le mouvement d'un électron isolé qui serait soumis d'une part à l'attraction des noyaux et d'autre part à un potentiel électrique moyen comprenant des termes de répulsion coulombienne et d'échange avec les autres électrons du système; les N premières fonctions propres ψ_i de H_{eff} sont les spin-orbitales cherchées. C'est ce qu'on appelle la méthode de HARTREE-FOCK ou *méthode du champ self-consistant*¹. En faisant la somme de tous les opérateurs monoélectroniques H_{eff} , on trouve comme hamiltonien approché du système une expression qui a la forme caractéristique des modèles à particules indépendantes:

$$H \simeq \sum_{\nu=1}^N H_{\text{eff}}(x_{\nu}, y_{\nu}, z_{\nu}).$$

Cette approximation est à l'origine de la notion de niveaux d'énergie individuels pour les électrons: bien qu'ils jouent tous le même rôle dans la fonction d'onde antisymétrisée Φ_0 , on peut considérer que l'électron affecté formellement à la spin-orbitale ψ_i possède une énergie orbitale donnée par la valeur propre correspondante e_i . L'interprétation des résultats expérimentaux

en fonction de telles caractéristiques individuelles implique nécessairement qu'on se place dans le cadre du modèle à particules indépendantes, car les seules mesures qu'on sache faire sur un atome ou une molécule concernent le système d'électrons tout entier.

Sauf dans le cas des atomes, il n'est pas possible de résoudre exactement l'équation de SCHRÖDINGER effective qui donne les niveaux d'énergie individuels des électrons d'un système. On introduit une nouvelle approximation sur la forme des spin-orbitales elles-mêmes: de la même façon que les solutions Ψ de l'équation d'onde primitive ont été représentées par une suite limitée de fonctions déterminées Φ_k , les solutions ψ de l'équation d'onde monoélectronique sont développées en série par rapport à une base limitée de spin-orbitales atomiques χ de forme algébrique connue; on pose

$$\psi_i(x, y, z, \sigma) = \sum_{p=1}^m c_{pi} \chi_p(x, y, z) s(\sigma),$$

où les χ_p sont des orbitales atomiques centrées en général sur les différents noyaux de la molécule et $s(\sigma)$ une fonction de spin du type $\alpha(\sigma)$ ou $\beta(\sigma)$ selon que le spin S_z de l'électron décrit par ψ_i est $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Cette approximation dite «LCAO» constitue l'essentiel de la *méthode des orbitales moléculaires*²; elle permet de remplacer l'équation de SCHRÖDINGER effective par un système d'équations linéaires et homogènes:

$$\sum_{q=1}^m c_{qi} (H_{pq} - S_{pq} e_i) = 0 \quad (p = 1, 2, \dots, m),$$

qui donne à la fois les coefficients c_{pi} des orbitales moléculaires ψ_i et les niveaux d'énergie correspondants e_i ; les quantités H_{pq} sont les éléments de matrice de l'opérateur H_{eff} par rapport aux fonctions de base χ et les S_{pq} sont des intégrales de recouvrement:

$$H_{pq} = \int \chi_p^* H_{\text{eff}} \chi_q dv, \quad S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv.$$

L'emploi des techniques de champ *self-consistant* pour le calcul des orbitales moléculaires³ est devenu classique aujourd'hui.

Les bases d'orbitales atomiques sont habituellement limitées aux orbitales qui sont effectivement occupées dans la configuration fondamentale de l'atome, par exemple l'orbitale 1s de l'hydrogène ou les orbitales 1s 2s 2p du carbone. La forme algébrique qu'on attribue à ces orbitales est très variée: fonctions exponentielles du type hydrogénéoïde en $r^n e^{-\zeta r}$, dites orbitales de SLATER; somme de deux (ou plusieurs) fonctions exponentielles, dites orbitales à double (ou multiple) zêta; fonctions exponentielles en $r^n e^{-\alpha r^2}$, dites orbitales gaussiennes etc... Pour une fonction d'onde totale du type Φ_0 , une base

¹ Voir D. R. HARTREE, *The Calculation of Atomic Structures*, Wiley Ed., New-York 1957.

² Voir R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Physique* 46 (1949) 497.

³ C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. Mod. Physics* 23 (1951) 69, 32 (1960) 179.

d'orbitales atomiques limitée donne une valeur de l'énergie E_0 supérieure à celle que fourniraient les solutions exactes ψ de l'équation de SCHRÖDINGER monoélectronique. Mais rien n'empêche d'étendre la base en y introduisant des orbitales «excitées» comme les fonctions $2p$ de l'hydrogène ou les fonctions $3d$ du carbone. Ces orbitales, qu'on appelle souvent *orbitales de polarisation*, n'ont pas d'autre but que d'améliorer la forme des fonctions d'onde approchées choisies; elles permettent en particulier de se rapprocher de l'énergie du meilleur modèle à particules indépendantes possible: la limite HARTREE-FOCK.

Dans le cas d'une molécule assez grosse, on est forcé de simplifier encore le problème en considérant un système d'électrons réduit aux électrons de valence des différents atomes, ou même à une catégorie d'électrons de valence qu'on juge intéressante du point de vue physico-chimique. Ainsi, on étudiera la structure électronique d'un composé non saturé en tenant compte des électrons qui font formellement partie d'un système de liaisons conjuguées ou d'un noyau aromatique, les électrons π , et en laissant de côté les électrons engagés dans les liaisons du squelette moléculaire, c'est-à-dire les électrons σ . Les électrons non considérés dans le calcul: électrons des couches atomiques internes dans le cas d'un traitement incluant tous les électrons de valence, électrons internes et électrons σ dans le cas d'un problème d'électrons π , n'apparaissent explicitement ni dans les équations à résoudre, ni dans les fonctions d'onde à trouver; mais ils interviennent dans la détermination du potentiel effectif auquel sont soumis les électrons étudiés, car ils diminuent par une sorte d'effet d'écran la force d'attraction des charges nucléaires. On est donc obligé de faire des hypothèses précises sur la répartition de ces électrons entre les différents noyaux; pour cela, on se base en général sur la configuration électronique admise pour les atomes séparés dans l'état de valence approprié à chaque molécule (par exemple $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ pour le carbone et non $1s^2 2s^2 2p^2$).

Toutes les hypothèses qui sont contenues dans la suite des approximations communément faites en chimie quantique, doivent être examinées quand on veut analyser la signification physique réelle des propriétés attribuées aux électrons π des molécules non saturées. L'étude de ces composés comme des systèmes d'électrons π pose le problème fondamental de la *séparation* σ - π . Dans l'absolu, on peut en contester la validité; mais étant donnée la réussite de telles descriptions, il est légitime de chercher à en préciser les limites. L'aspect théorique des problèmes posés par l'imbrication évidente des électrons σ et π a été souvent discuté ces dernières années⁴; du point de vue chimique, il est peut-être plus instructif d'étudier les modalités de l'interaction σ - π sur des exemples précis, qu'on voudrait simples et probants.

Aucune allusion n'a été faite dans ce qui précède à *la méthode de la mésomérie*. Considérée comme instrument de calcul, la méthode de la mésomérie ou méthode des liaisons de valence ne se distingue pas de l'interaction de configuration. On démontre en effet que les fonctions d'onde représentant l'ensemble des formules mésomères ou l'ensemble des configurations obtenues à partir d'une base d'orbitales atomiques donnée se déduisent les unes des autres par une transformation linéaire unitaire; il en résulte que les énergies des états stationnaires prévus par les deux méthodes sont les mêmes, pourvu qu'on tienne compte dans la première de toutes les formules possibles (y compris les formules ioniques) et dans la seconde de toutes les configurations possibles. Cette identité foncière, bien connue dans le cas du problème à deux électrons et deux orbitales (liaison σ de la molécule d'hydrogène, liaison π de l'éthylène) s'étend à un nombre quelconque d'électrons et d'orbitales de base⁵.

Quelques problèmes d'interaction σ - π

Actuellement, il est possible de calculer par la méthode du champ *self-consistent* la structure électronique complète de molécules organiques comptant une douzaine d'atomes, y compris les hydrogènes. Cela exige l'emploi d'un grand ordinateur pendant plusieurs heures. La partie la plus longue et la plus difficile du programme est l'évaluation des intégrales atomiques contenues dans les éléments de matrice H_{pq} . Le choix de fonctions gaussiennes comme orbitales de base facilite beaucoup le travail de programmation nécessaire⁶, d'où leur emploi très fréquent. A valeur égale, les bases d'orbitales gaussiennes comprennent un plus grand nombre de fonctions que celles d'orbitales de SLATER; il en résulte que les configurations excitées possibles sont beaucoup plus nombreuses et moins faciles à incorporer dans un développement limité de fonctions d'onde configurationnelles Φ_k . C'est la raison pour laquelle on préfère prendre dans les calculs d'interaction de configuration des bases de SLATER *minimales* comprenant une seule fonction exponentielle par sous-couche atomique occupée (une fonction $1s$ ou $2s$ et 3 fonctions p pour le carbone).

Les points que nous voudrions maintenant discuter sur des exemples intéressants la chimie organique sont: le rôle de la base d'orbitales atomiques dans le calcul des caractéristiques électroniques par la méthode des orbitales moléculaires; l'interaction σ - π contenue dans la théorie du champ *self-consistent*, c'est-à-dire l'influence de la répartition des électrons σ sur celle des électrons π et vice-versa; les limites de la méthode des orbitales moléculaires elle-même en tant que modèle à particules indépendantes.

⁴ P. G. LYKOS et R. G. PARR, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 1166. P. G. LYKOS, *Advances Quant. Chem.* 1 (1964) 171. W. KUTZELNIGG, G. DEL RE et G. BERTHIER, *Fortschr. Chem. Forsch.* (à paraître).

⁵ M. SENDER et G. BERTHIER, *J. Chim. Physique* 56 (1959) 946.

⁶ E. CLEMENTI et D. R. DAVIS, *J. Comp. Physics* 1 (1966) 223.

Tableau I. Energie et charges du radical méthyle

Base d'orbitales	$\left\{ \begin{array}{l} \text{carbone} \\ \text{hydrogène} \end{array} \right.$	6s, 4p	6s, 4p	6s, 4p, 2d	6s, 4p, 2d
		3s	3s, 1p	3s	3s, 1p
$\alpha = 0^\circ$	E_T^*	-39,55288	-39,56348	-39,56761	-39,57148
	qC	6,479	6,266	6,723	6,447
	qH	0,840	0,905	0,759	0,851
$\alpha = 4^\circ$	E_T	-39,55275	-39,56353	-39,56747	-39,57145
$\alpha = 8^\circ$	E_T	-39,55213	-39,56341	-39,56686	-39,57111
$\alpha = 15^\circ$	E_T	-39,54808			-39,56778
	qC	6,437			6,419
	qH	0,854			0,860
Constante de force ν_2^{**}		0,175			0,014

* E_T énergie totale (électrons + noyaux) en unités atomiques; qC et qH populations atomiques globales

** Constante de force ν_2 : $r_{CH}^{-2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2} \right]_{\alpha=0}$ en m dyn/Å

1. Rôle de la base d'orbitales atomiques : exemple du méthyle

Le radical méthyle CH_3^\cdot et ses ions positif et négatif CH_3^+ et CH_3^- sont des exemples typiques de radicaux libres ou ions carbonés; ils sont suffisamment simples pour qu'il soit possible d'y étudier l'effet des bases⁷. Pour cela, les orbitales moléculaires du système d'électrons tout entier (7,6 ou 8) ont été représentées par des combinaisons linéaires plus ou moins grandes de fonctions gaussiennes du type *s*, *p* et *d*. Différentes conformations, définies par l'angle de déformation α qui résulte du mouvement de vibration ν_2 du carbone C hors du plan $H_1 H_2 H_3$ à distance C-H constante (1.079 Å), ont été calculées.

Pour le radical libre CH_3^\cdot , la conformation d'énergie la plus basse prévue par la théorie du champ *self-consistent* correspond à un arrangement plan des quatre atomes, aussi bien avec une base réduite à des orbitales *s* et *p* sur le carbone et *s* sur les hydrogènes qu'avec une base comprenant des orbitales de polarisation *d* sur le carbone et *p* sur les hydrogènes; dans les mêmes conditions, l'ion CH_3^+ est trouvé plan et l'ion CH_3^- pyramidal avec un angle α supérieur à 15° . Les orbitales de polarisation *p* et *d* provoquent un abaissement de l'énergie totale E_{SCF} de 0.02 u.a. environ (12 kcal/mol); on peut présumer que la meilleure valeur obtenue pour l'énergie se trouve à mi-chemin de la limite HARTREE-FOCK. L'analyse du spectre infra-rouge du méthyle à basse température⁸ montre que le radical CH_3^\cdot possède effectivement une conformation plane. La méthode des orbitales moléculaires semble donc capable de rendre compte des faits expérimentaux, sans que la nature de la base employée joue un rôle essentiel. Toutefois, l'introduction d'orbitales de polarisation *2p* sur les hydrogènes seulement conduit à une conformation légèrement pliée, qui n'est pas confirmée par l'expérience; ce résultat est dû à l'emploi d'une base d'orbitales déséquilibrée, sans doute

moins bonne que la base réduite malgré une énergie apparemment meilleure.

La structure électronique, à en juger par la répartition des électrons entre les atomes (populations atomiques), ne dépend pas beaucoup de l'étendue de la base, pourvu que celle-ci reste homogène en ce qui concerne les orbitales de polarisation. L'addition d'un électron dans l'orbitale *2p π* vide de l'ion CH_3^+ pour donner le radical neutre CH_3^\cdot , puis de deux électrons appariés pour donner l'ion CH_3^- se traduit par une diminution progressive du transfert de charge σ de l'hydrogène vers le carbone. Ceci est un exemple typique d'interaction σ - π , telle qu'elle apparaît dans un modèle à particules indépendantes sous l'effet des termes de répulsion coulombienne σ - π figurant dans le potentiel effectif moyen.

Tableau II. Structure électronique comparée du radical méthyle et de ses ions

		CH_3^+	CH_3^\cdot	CH_3^-
$\alpha = 0^\circ$	E_T	-39,24592	-39,57148	-39,50352
	qC	5,910	6,447	7,093
	qH	0,697	0,851	0,969
$\alpha = 4^\circ$	E_T	-39,24381	-39,57145	-39,50415
$\alpha = 8^\circ$	E_T	-39,23747	-39,57111	-39,50589
$\alpha = 15^\circ$	E_T	-39,21610	-39,56778	-39,51009
	qC	5,926	6,419	7,038
	qH	0,691	0,860	0,987

La constante de force du mouvement de vibration hors du plan du carbone est beaucoup plus sensible à la nature de la base d'orbitales. Alors que la fonction d'onde la plus simple fournissait une constante de force en assez bon accord avec la valeur déterminée récemment (0,253 m dyn/Å selon ANDREWS et PIMENTEL⁸), la fonction d'onde la meilleure du point de vue de l'énergie totale se révèle beaucoup moins satisfaisante pour cette observable. Il s'agit là d'un état de choses assez courant

⁷ P. MILLIE et G. BERTHIER, *Int. J. Quant. Chem.* 2 S. (1968).

⁸ L. ANDREWS et G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Physics* 47 (1967) 3637.

dans les calculs théoriques: l'apport de perfectionnements (en l'occurrence les orbitales de polarisation) à une méthode qui donnait des résultats acceptables pour une grandeur particulière, n'a souvent pas d'autre effet que de détériorer l'accord avec l'expérience: il existait dans le calcul primitif tout un jeu de compensations d'erreurs qui se trouve faussé par ces améliorations. Dans le cas présent, le modèle à particules indépendantes de la théorie du champ *self-consistant* est peut-être à mettre en cause; mais il est plus probable que la base restreinte d'orbitales de polarisation utilisées ne permet pas de se rapprocher suffisamment de la limite HARTREE-FOCK pour la courbure $(\partial^2 E / \partial \alpha^2)_{\alpha=0}$ de la surface d'énergie potentielle. Des faits analogues s'observent dans d'autres domaines, par exemple la direction du moment dipolaire de la molécule CO⁹; ils mettent en évidence la difficulté du choix d'une base de développement, dont tous les termes n'ont pas une signification physique évidente, comme c'est manifestement le cas des orbitales de polarisation.

2. Interaction σ - π dans les molécules aromatiques

La théorie du champ *self-consistant* conserve intégralement la séparation σ - π , en ce sens que les électrons σ et π occupent des orbitales moléculaires symétriques ou antisymétriques par rapport au plan de la molécule, en nombre égal à celui qu'indique la formule chimique habituelle. Mais cela n'implique absolument pas que la suite des niveaux d'énergie individuels des électrons forme deux couches bien séparées, l'une profonde occupée par les électrons σ , l'autre externe occupée par les électrons π . L'exemple des molécules isoélectroniques du benzène

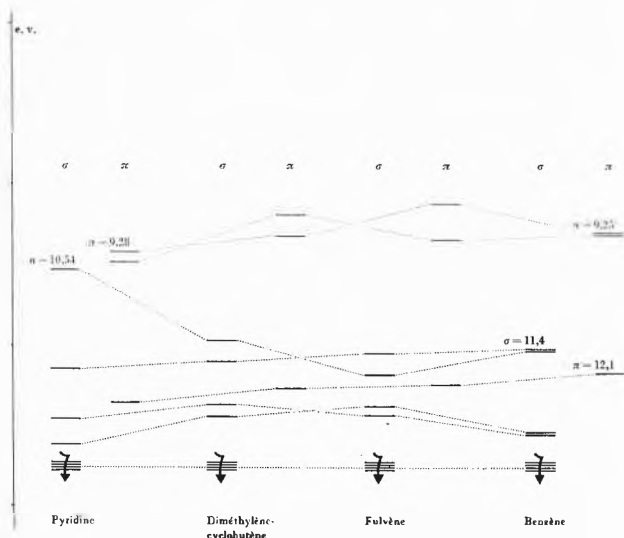


Fig. 1. Premiers niveaux d'énergie dans la série du benzène (les valeurs numériques correspondent aux potentiels d'ionisation observés)

⁹ W. HUO, *J. Chem. Physics* 43 (1965) 624. I. OZIEV, P. N. YI, A. KHOSLA et N. F. RAMSEY, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 1530.

pour lesquelles on a effectué récemment des calculs à l'aide d'une base d'orbitales gaussiennes limitée^{10,11} est très significatif.

Il est exact que dans les hydrocarbures non saturés les orbitales moléculaires externes sont de nature π , mais si la molécule possède suffisamment de niveaux π occupés, comme dans le cas du benzène, il peut s'intercaler un ou plusieurs niveaux σ dans la suite des niveaux π . L'étude des phénomènes d'ionisation successifs qu'on observe par exemple en spectroscopie photoélectronique¹², vérifie ces prédictions. Les potentiels d'ionisation moléculaires sont donnés en première approximation par l'énergie orbitale des électrons arrachés, et l'on interprète certains aspects des spectres du benzène par le départ d'électrons σ d'un niveau très voisin du premier niveau π ¹³. Le cas des molécules qui possèdent un hétéroatome avec un doublet libre comme l'azote de la pyridine ou l'oxygène des composés carbonylés est un peu différent: les électrons n appartenant

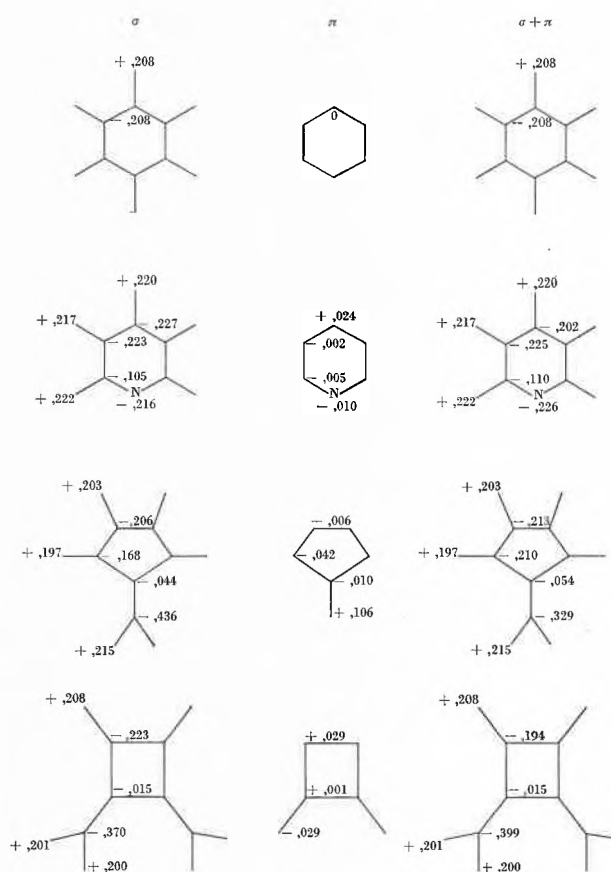


Fig. 2. Répartition des populations atomiques σ et π

¹⁰ E. CLEMENTI, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 4731, 4737.

¹¹ L. PRAUD, P. MILLIE et G. BERTHIER, *Theor. Chim. Acta* 11 (1968) 169.

¹² Voir D. W. TURNER et M. I. AL-JOUBOURY, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 73 (1964) 428.

¹³ E. LINDBOLM et B. O. JONSSON, *Chem. Physics Letters* 1 (1967) 501. J. MOMIGNY et J. C. LORQUET, *Chem. Physics Letters* 1 (1967) 505.

à ce doublet font partie de la classe des électrons σ , mais ils occupent en raison de leur caractère non-liant un niveau d'énergie très proche du premier niveau π (cas de la pyridine), voire même inférieur (cas de la pyrazine)¹⁰.

Une conséquence assez remarquable de l'interaction σ - π dans les calculs de champ *self-consistent* est l'interdépendance des distributions de charge σ et π . L'analyse de la densité électronique en fonction des populations atomiques σ et π montre qu'il existe même à l'intérieur d'un hydrocarbure comme le benzène des transferts intramoléculaires d'électrons σ importants; ceux-ci modifient considérablement la structure du nuage électronique π qu'on pourrait prévoir en faisant l'hypothèse d'électrons σ également répartis entre tous les atomes.

Les déplacements considérables de charge que les calculs de ce type font apparaître sur les liaisons σ , même s'ils sont un peu exagérés, ne correspondent pas nécessairement à des polarités observables par des mesures de moment dipolaire. Ainsi dans le fulvène, si l'on calcule les composantes μ_σ et μ_π du moment dipolaire (valeur moyenne de l'opérateur de longueur dipolaire pour l'ensemble des orbitales moléculaires occupées du type σ ou du type π), on trouve que la contribution des électrons σ est très faible par suite d'une compensation presque totale des moments locaux; le moment dipolaire global est presque entièrement d'origine π , conformément aux propriétés attribués aux hydrocarbures non-alternants par la théorie de HÜCKEL. Par contre, ces transferts de charge σ ont une influence profonde sur le système d'électrons π des molécules substituées. Dans la pyridine par exemple, le déplacement d'électrons σ des hydrogènes vers l'azote diminue considérablement la différence d'électronégativité que cet atome devrait normalement avoir avec le carbone vis-à-vis des électrons π ; il en résulte que le nuage d'électrons π est réparti d'une façon presque homogène entre les six atomes du cycle, comme dans le benzène. Habituellement, on suppose au contraire que l'azote attire à lui les électrons π et on interprète les propriétés physico-chimiques des hétérocycles en conséquence. La structure électronique prévue par les calculs complets est donc très différente, mais la distribution des charges totales représentées par la somme des populations atomiques σ et π ressemble

beaucoup aux charges obtenues dans les calculs d'électrons π classiques. Il n'est donc pas exclu que certaines propriétés des hétérocycles (moment dipolaire, déplacement chimique des protons en RMN etc...), puissent être réinterprétées par des déplacements de charge mettant en jeu tous les électrons au lieu des électrons π seulement. Toutefois, on ne saurait donner de conclusion définitive sans calculs explicites, étant donnée la dépendance des observables à l'égard des bases d'orbitales atomiques.

3. Limitations des modèles à particules indépendantes : les transitions électroniques

La théorie du champ *self-consistent* rend assez bien compte des propriétés physico-chimiques de l'état fondamental, mais les états excités qu'elle fournit n'ont qu'un rapport lointain avec les transitions ultra-violettes ou visibles des molécules organiques, tant qu'on s'interdit de considérer les éléments d'un calcul théorique comme des paramètres ajustables. Or, on sait par les travaux de spectroscopie atomique¹⁴ que les transitions électroniques sont un des domaines où l'aspect de problème à N corps d'un système d'électrons se manifeste. En spectroscopie moléculaire, on assimile souvent les transitions à des sauts d'électrons d'un niveau d'énergie à un autre. Comme exemple caractéristique, on peut prendre le groupement carbonyle des aldéhydes ou cétones, qui a fait l'objet de nombreux travaux¹⁵ en raison de la variété de ses transitions dans un domaine spectral très accessible et de son intérêt pour la photochimie: on attribue les différentes régions d'absorption ultra-violette à des transitions $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$..., qui seraient effectuées par un électron n du doublet non-liant ou un électron π du groupement carbonyle vers l'une des orbitales moléculaires antiliantes π^* ou σ^* de la double liaison C=O. En dépit de son utilité, une telle interprétation ne justifie pas réellement l'hypothèse de transitions monoélectroniques, car elle présuppose qu'on décrit les phénomènes expérimentaux par un modèle à particules indépendantes.

La structure électronique complète de l'aldéhyde formique a été calculée par la théorie du champ *self-consistent* à l'aide d'une base d'orbitales de SLATER minimale¹⁶. En plus des 8 orbitales moléculaires doublement occupées dans l'état fondamental, on obtient 4 orbitales libres qu'on peut utiliser pour étudier les transitions électroniques de valence de la molécule. Les énergies d'excitation s'expriment en fonction des énergies orbitales des électrons mis en jeu et d'un certain nombre d'intégrales d'interaction biélectroniques³. Elles représentent des énergies de transition verticale, s'effectuant

Tableau III. Contribution des électrons σ et π au moment dipolaire

	Pyridine *	Fulvène	Diméthylène-cyclobutène
μ_σ	-2,785	-0,195	+0,103
μ_π	-0,325	1,167	-0,661
$\mu_{\sigma+\pi}$	-3,110	0,972	-0,558
$ \mu_{\text{exp}} (D)$	2,20	1,1	0,62

* Moments dipolaires calculés d'après les résultats de la référence¹⁰.

¹⁴ B. J. WYBOURNE, *Physic. Rev.* 137 (1965) A 364.

¹⁵ Voir G. BERTHIER et J. SERRE, in the *Chemistry of the Carbonyl Group*, Interscience Ed., London 1966.

¹⁶ M. D. NEWTON et W. E. PALKE, *J. Chem. Physics* 45 (1966) 2329.

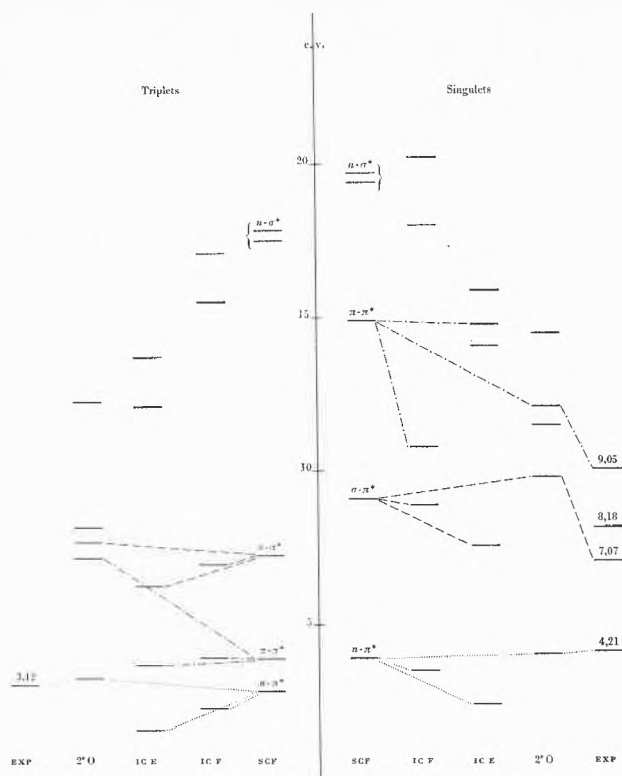


Fig. 3. Transitions électroniques de l'aldéhyde formique (SCF : énergies de transition données par la méthode SCF-MO; IC F effet des configurations monoexcitées par rapport à la configuration fondamentale; IC E effet des configurations monoexcitées par rapport à la configuration excitée considérée; 2°O : énergies de transition corrigées au second ordre; EXP : valeurs expérimentales)

sans changement de la structure géométrique de la molécule; d'après le principe de FRANCK-CONDON, elles sont donc à comparer avec la position des différents maximums d'absorption observés directement¹⁷, plutôt qu'à celles des transitions 0-0 de l'analyse vibronique¹⁸.

Les transitions qu'on obtient ainsi en excitant un électron d'un niveau donné, n'ont qu'un rapport lointain avec le spectre d'absorption de l'aldéhyde formique : elles sont, sauf la première, beaucoup trop grandes et ne se succèdent pas dans l'ordre voulu. Il est à noter que les quatre types de transition classiques des composés carbonyles sont définis sans ambiguïté dans l'aldéhyde formique, car ils correspondent à des représentations irréductibles différentes du groupe de symétrie ponctuel de la molécule : $n \rightarrow \pi^*$ est identique à A_2 , $n \rightarrow \sigma^*$ à B_2 , $\pi \rightarrow \pi^*$ à A_1 et $\sigma \rightarrow \pi^*$ à B_1 ; ils peuvent donc être distingués les uns des autres en dehors de tout modèle à particules indépendantes.

Les prédictions presque inutilisables que fournit la théorie du champ *self-consistant* sont considérablement modifiées par l'interaction de configuration. La difficulté

essentielle des calculs de ce genre est la limitation du nombre de fonctions configurationnelles de base, qui se fait sur des critères plus ou moins arbitraires. On évite le problème du choix des configurations importantes en remplaçant le calcul de la matrice d'interaction de configuration par celui de la série de perturbation équivalente¹⁹. En calculant la modification de l'énergie des états de départ et d'arrivée à un ordre de perturbation donné, on tient compte de l'interaction des autres configurations excitées avec chacun d'eux d'une façon systématique. Les corrections du second ordre proviennent de configurations monoexcitées par rapport à l'état fondamental, de configurations monoexcitées par rapport à l'état excité considéré, et des configurations diexcitées restantes. L'effet des premières équivaut (au sens de la méthode des perturbations) à celui d'un calcul variationnel sur l'état fondamental, l'effet des secondes à celui d'un calcul variationnel sur l'état excité; ils ne sont pas additifs car certaines configurations figurent à la fois dans les deux groupes.

L'ensemble des termes du second ordre produit un remaniement complet du spectre théorique²⁰, aboutissant à une suite de transitions en accord avec les attributions de BARNES et SIMPSON¹⁷. Les énergies de transition beaucoup trop grandes du modèle à particules indépendantes sont ramenées à des valeurs plus correctes, bien qu'encore un peu grandes. En particulier, la transition singulet - singulet attribuée conventionnellement aux électrons π du groupement C=O est ramenée de 15 à 12 e.v. en raison d'une interaction considérable entre la configuration excitée de base $\pi\text{-}\pi^*$ et une configuration excitée $\sigma\text{-}\sigma^*$ de même symétrie; par contre, la transition singulet - triplet $\pi\text{-}\pi^*$ passe de 4 à 7 e.v. Il en résulte une diminution considérable de la séparation singulet - triplet des deux états de spin différent associés à l'excitation $\pi\text{-}\pi^*$.

Bien que les imperfections de la méthode de calcul utilisée (en particulier, la coupure de la série de perturbation aux termes du second ordre et l'emploi d'une base d'orbitales atomiques minimale) ne permettent pas de conclure d'une façon définitive, il semble bien que les électrons des molécules non saturées manifestent un comportement de système à N corps par certaines excitations collectives $\sigma\text{-}\pi$, perceptibles dans l'analyse théorique des spectres moléculaires.

Remerciements

L'auteur voudrait exprimer ses remerciements à MM. les Présidents et Secrétaires des Sociétés fribourgeoise et zurichoise de Chimie, pour lui avoir donné l'occasion de préparer ce rapport. Il remercie également ses collègues, MM. G. DEL RE (Rome) et W. KUTZELNIGG (Göttingen), de leur aide dans le cadre d'un travail commun sur la corrélation électronique (NATO Grant N° 223).

¹⁷ E. E. BARNES et W. T. SIMPSON, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 670.

¹⁸ Voir A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.* 1953, 2306.

¹⁹ J. P. MALRIEU, P. CLAVERIE et S. DINER, *Theor. Chim. Acta* 8 (1967) 404.

²⁰ J. P. MALRIEU, B. LEVY et G. BERTHIER (à paraître).