

## POLARISABILITE DES MOLECULES POLYATOMIQUES: EVALUATION A PARTIR DU MODELE DE SILBERSTEIN

J. JULIEN et H. STAHÉ LARIVIERE

Laboratoire de Chimie Structurale Organique Université Paris-Sud (Centre Scientifique d'Orsay)

(Received in France 20 July 1972; Received in the U.K. for publication 21 November 1972)

**Abstract.** The Silberstein models for computing the main polarizabilities of polyatomic molecules are discussed. They apparently constitute the simplest sufficient approach to account for experimental data and assimilate the atoms' electronic surroundings to mutually interacting conducting polarizable spheres. If it is supposed the spheres are centered on the nuclei of the corresponding atoms, interesting but poor results are obtained. More complicated calculations, modifying the center's localisation according to physicochemical evidences, show that a very good estimation of average polarizabilities and anisotropies can be achieved, assuming that in a given molecule the spheres associated to two bounding atoms are tangential and that their polarizabilities are the third power of their proper radius. This "geometrically improved" Silberstein model is compared to the quantum mechanical and "optic valence" models as well as to the other lately used Silberstein models. We put forward its interest and possibilities in relating structure and reactivity, or structure and stability.

**Résumé.** Les modèles de Silberstein sont discutés en vue de calculer les polarisabilités principales des molécules polyatomiques. Ils semblent constituer la voie la plus simple suffisante pour rendre compte de l'expérience. Les environnements électroniques y sont supposés assimilables à des sphères conductrices polarisables interagissant mutuellement. Dans un premier essai, dont les conditions sont fixées en vue de la plus grande simplicité des calculs, les sphères sont supposées centrées sur les noyaux des atomes correspondants, ce qui donne des résultats intéressants mais parfois médiocres. Pour améliorer l'accord avec l'expérience, on est conduit dans un deuxième essai, à accepter des calculs plus complexes en modifiant la localisation des centres comme les indications physicochimiques le suggèrent. Les calculs réalisés sur douze molécules caractéristiques montrent que l'on obtient une très bonne estimation des polarisabilités moyennes et des anisotropies en supposant que dans une molécule les sphères attachées à deux atomes liés sont tangentes et qu'elles ont chacune une polarisabilité égale au cube de leur rayon. Ce modèle de Silberstein ainsi précisé géométriquement est situé par rapport au modèle optique, à celui de la valence optique et à d'autres modèles de Silberstein récemment utilisés, son intérêt et ses possibilités dans les problèmes de relation entre structure et réactivité ou entre structure et stabilité sont rappelés.

**Position du problème.** L'importante question de la détermination de la polarisabilité des molécules par les méthodes quantiques a fait l'objet de nombreuses recherches;<sup>19, 21, 20, 23, 22, 24, 20</sup> rappelons en rapidement les difficultés: la détermination rigoureuse de la fonction d'onde d'une molécule placée dans un champ électrique n'étant pas mathématiquement possible, la technique actuellement la plus utilisée consiste à assimiler la modification apportée par le champ à une perturbation de la fonction d'onde calculée en l'absence de champ, ce qui la rend accessible si l'on connaît la fonction d'onde non perturbée de la molécule, celle-ci n'étant pas, non plus, rigoureusement connue, elle doit être déterminée par l'une des techniques d'approximations habituelles (SCF ab initio, CNDO, INDO, ...). L'importance des calculs à mettre en oeuvre et à refaire pour chaque molécule ainsi que l'imprécision des résultats obtenus (Tableau V) conservent aux approches plus simples, plus générales et plus anciennes un intérêt pratique indiscutable.

Le modèle couramment employé actuellement

pour interpréter, analyser et utiliser les résultats expérimentaux relatifs à la polarisabilité électrique des molécules a été proposé en 1931 par Meyer et Otterbein.<sup>6</sup> Il consiste à admettre qu'à chaque liaison est attaché un tenseur de polarisabilité de deuxième ordre, symétrique, caractéristique de cette liaison (modèle de la valence optique), et que sous l'action d'un champ électrique chaque liaison se comporte indépendamment de toutes les autres liaisons. Le moment induit dans une molécule est donc supposé être égal à la somme vectorielle des moments induits au niveau de chacune des liaisons. Plus simplement ce modèle attache à chaque liaison un ellipsoïde de polarisabilité caractéristique de cette liaison.

En utilisant ce modèle on peut en particulier démontrer

— que le tenseur de polarisabilité moléculaire est un tenseur du deuxième ordre symétrique

— que la polarisabilité moyenne est indépendante des angles des liaisons et égale à la somme des polarisabilités moyennes de chaque liaison (additivité des polarisabilités moyennes).<sup>8</sup>

— que les six éléments de ce tenseur sont des fonctions simples des polarisabilités principales des liaisons et des cosinus directeurs des axes de polarisabilité principale des liaisons, (ce qui a permis d'attribuer des tenseurs caractéristiques à un grand nombre de liaisons)<sup>12, 23</sup>

Cependant, il est connu depuis longtemps<sup>1</sup> que la loi d'additivité des polarisabilités moyennes (reliées par une relation simple à la réfraction molaire) n'est qu'approximative; il faut noter à ce sujet que Cantacuzene a rendu compte de l'ordre de grandeur des différences observées entre isomères géométriques (montrant en particulier que de deux isomères, le plus "déplié" possède la plus grande réfraction molaire): il utilise un modèle simplifié où à chaque liaison est attribuée uniquement une polarisabilité longitudinale et il tient compte de l'interaction électrostatique des dipôles induits.<sup>22</sup>

Par ailleurs les déterminations expérimentales de l'anisotropie des molécules sont actuellement suffisamment nombreuses pour montrer que l'hypothèse de la constance des polarisabilités principales d'une liaison n'est également qu'approximative<sup>22, 21</sup> (Tableau I une variation de UN à TROIS); c'est la raison pour laquelle Rowell et Stein,<sup>21</sup> puis Bothorel et Caristan<sup>22, 24</sup> ont proposé de modifier le modèle initial en tenant compte de l'interaction des dipôles induits au niveau de chaque liaison.

Au lieu de suivre cette voie, c'est-à-dire de compléter le modèle de la valence optique en y ajoutant des interactions dipolaires, il nous a semblé plus simple de revenir au modèle proposé en 1917 par Silberstein,<sup>1</sup> un article récent d'Applequist,

Carl et Fung<sup>20</sup> nous a montré que nous n'étions pas seuls à explorer cette perspective; ayant cependant utilisé deux voies différentes de celle proposée par ces auteurs, il nous a paru intéressant de publier dès maintenant nos premiers résultats, et de les comparer aux leurs.

#### Différentes possibilités d'utilisation du modèle de Silberstein

Le modèle proposé par Silberstein pour expliquer les écarts à l'additivité de la réfraction molaire et l'anisotropie moléculaire consiste à supposer que toute molécule peut être considérée comme un arrangement rigide d'unités isotropes polarisables (comme le sont des sphères conductrices isolées), chacune de ces unités devenant équivalente à un dipôle point sous l'action d'un champ électrique, le moment induit dans une molécule résulte de l'action sur chaque unité polarisable du champ électrique inducteur et des champs créés par tous les autres dipôles induits dans les différentes unités polarisables de la molécule. Comme la plupart des auteurs ayant utilisé ce modèle<sup>1, 2, 22</sup> dans l'étude des polarisabilités, nous avons admis que ces unités polarisables étaient les environnements électroniques périmoléculaires de chaque atome (le modèle revient à supposer que tout se passe comme si ces environnements étaient sphériques). La question est alors de savoir où il convient de placer le dipôle-point équivalent (c'est-à-dire le centre de la sphère envisagée dans le modèle sphérique). Théoriquement la réponse est simple: au centre de gravité de l'environnement électronique. Mais il est important de noter immédiatement que les résultats de Silberstein,<sup>1</sup> de Stuart<sup>2</sup> et de Bhagavantam<sup>2</sup> montrent que celui-ci ne coïncide pas toujours rigoureusement, et parfois à beaucoup près, avec la position du noyau de l'atome considéré dans la molécule. Nous avons ainsi été conduits à deux séries d'essais différant par leurs caractéristiques principales: simplicité (relative) des calculs pour la première, aussi bonne justification que possible de l'expérience pour la seconde.

Dans un *premier essai*, nous avons, comme Applequist, Carl et Fung,<sup>20</sup> admis la coïncidence dipôle-point noyau de l'atome pour des raisons de simplicité; mais nous avons admis de plus que le champ agissant sur chaque atome *i* de polarisabilité  $\alpha_i$  est le champ inducteur  $E_i$  augmenté du champ créé par tous les dipôles induits dans les autres atomes *j* de la molécule  $\mu_j = \alpha_j E_j$ , ce qui revient à négliger dans le calcul de l'interaction la modification que celle-ci entraîne sur les dipôles élémentaires. Le moment induit dans une molécule étant la somme vectorielle des moments induits dans chaque atome, il en résulte immédiatement que l'expression du tenseur de polarisabilité d'une molécule contenant N atomes est:

Tableau I. Variation (considérable) de l'anisotropie de la liaison C-Br déduite de l'anisotropie des dérivés bromés du méthane mesurée en solution (Modèle de Meyer et Otterbein<sup>22</sup>)

Molécule	$\gamma_{\text{C-Br}} \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$	$\gamma_{\text{C-Br}} \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$
CH <sub>3</sub> Br	1,57	1,79
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	4,45 <sup>a</sup>	4,05 <sup>a</sup>
CHBr <sub>3</sub>	4,89 <sup>b</sup>	5,11 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> L'anisotropie de la liaison C-Br a été calculée en supposant que la liaison C-H gardait une anisotropie constante égale à  $\gamma_{\text{C-H}} = 0,22 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$ <sup>22</sup>

<sup>b</sup>  $\gamma^2 = \frac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_3)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2$  où  $\alpha_1, \alpha_2$  et  $\alpha_3$  sont les polarisabilités principales de la molécule ou de la liaison.

<sup>c</sup> Calculé à partir de la constante de Kerr mesurée en solution dans CCl<sub>4</sub>.<sup>23</sup>

<sup>d</sup> Mesure par D.R.D. en solution dans le cyclohexane.

Nous remercions bien vivement Mrs Bothorel et Clément de nous avoir communiqué ces résultats obtenus dans un travail réalisé sous leur direction.<sup>24</sup>

$$\alpha_{ij} = \sum_{k=1}^N \alpha_k \alpha_i + \sum_{l=1}^{i-1} \alpha_l \sum_{j=1}^{l-1} \alpha_j T_{ij}^{kl}$$

ou  $\delta_{ij}$  est le tenseur de Kronecker =  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  et  $T_{ij}^0$  est le tenseur donnant le champ d'un dipôle.<sup>11</sup>

Chacun des tenseurs  $T_{ij}^0$  étant symétrique, il en résulte que le tenseur de polarisabilité moléculaire est un tenseur symétrique de second ordre. Chacun des tenseurs  $T_{ij}^0$  ayant une trace nulle, il en résulte que la trace du tenseur de polarisabilité moléculaire est égale à  $3 \sum_i \alpha_i$ , et que par conséquent la polarisabilité molaire moyenne (égale au tiers de la trace) est égale à la somme des polarisabilités atomiques. Il est donc cohérent, dans cette approximation, d'attribuer à chaque atome une polarisabilité égale à celle que l'on peut déduire des mesures de polarisabilité moyenne en appliquant la loi d'additivité.

Mais, par contre, il est facile de voir que la loi d'additivité apparaît comme approximative si l'on ne néglige plus, dans le calcul de l'interaction, la

modification que celle-ci entraîne sur les dipôles élémentaires. On trouvera dans la référence<sup>10</sup> l'expression du tenseur de polarisabilité dans ce cas, qui permet de le démontrer. Notre technique est donc beaucoup plus simple que celle d'Appelquist, Carl et Fung;<sup>10</sup> les calculs sont moins longs et surtout, les polarisabilités atomiques peuvent être déduites des incréments de réfraction molaire.<sup>12</sup> Ceux-ci sont actuellement connus pour un grand nombre d'atomes. Un calcul de polarisabilité moléculaire ne nécessite donc pas, à l'inverse de la technique proposée par les auteurs précédents, la détermination préalable des polarisabilités atomiques des atomes constituant la molécule.

A la recherche d'un modèle moins approximatif et plus satisfaisant, nous avons, dans un *deuxième essai*, non seulement conduit les calculs sans négliger dans l'évaluation de l'interaction, l'effet

Tableau 2 Exemple détaillé des techniques de calcul

Données nécessaires au calcul

(1) Polarisabilités atomiques  $\alpha_c$  et  $\alpha_o$  déduites des incréments de réfraction molaire  
 (2)  $r_{co}$  = distance internucléaire dans la molécule

*Premier essai*

Expression des moments induits au niveau des atomes et des polarisabilités principales

- (1) Champ parallèle à l'axe de la liaison  
 $\mu_c = \alpha_c E = 2\alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3} E$   
 $\mu_o = \alpha_o E = 2\alpha_o \alpha_c r_{co}^{-3} E$   
 $\alpha_1 = (\mu_c + \mu_o) E = \alpha_c + \alpha_o + 4\alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3}$
- (2) Champ perpendiculaire à l'axe de la liaison  
 $\mu_c = \alpha_c E = \alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3} E$   
 $\mu_o = \alpha_o E = \alpha_o \alpha_c r_{co}^{-3} E$   
 $\alpha_2 = (\mu_c + \mu_o) E = \alpha_c + \alpha_o - 2\alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3}$
- (3) Polarisabilité moyenne  
 $\bar{\alpha} = \alpha_c + 2\alpha_o = \alpha_c + \alpha_o$

Données nécessaires au calcul

(1) Polarisabilités atomiques  $\alpha_c$  et  $\alpha_o$  déduites de la mesure des polarisabilités moyennes de deux molécules ( $\text{CO}_2$  et  $\text{C}_2\text{O}$ )  
 (2)  $r_{co}$  = distance des centres des sphères électrostatiquement équivalentes  $r_{co} = \alpha_c^{-1/2} + \alpha_o^{-1/2}$

*Deuxième essai*

Expression des moments induits au niveau des atomes et des polarisabilités principales

- (1) Champ parallèle à l'axe de la liaison  
 $\mu_c = \alpha_c E = 2\alpha_c \mu_o r_{co}^{-3}$   
 $\mu_o = \alpha_o E = 2\alpha_o \mu_c r_{co}^{-3}$   
 $\alpha_1 = (\alpha_c + \alpha_o + 4\alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3}) / (1 - 4\alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3})$
- (2) Champ perpendiculaire à l'axe de la liaison  
 $\mu_c = \alpha_c E = \alpha_c \mu_o r_{co}^{-3}$   
 $\mu_o = \alpha_o E = \alpha_o \mu_c r_{co}^{-3}$   
 $\alpha_2 = (\alpha_c + \alpha_o - 2\alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3}) / (1 - \alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3})$
- (3) Polarisabilité moyenne  
 $\bar{\alpha} = (\alpha_c + \alpha_o - \alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3}) / (3\alpha_c + 3\alpha_o - 4\alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3}) \times ((1 - 4\alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3}) / (1 - \alpha_c \alpha_o r_{co}^{-3}))$

de celle-ci sur les dipôles élémentaires, mais encore amélioré la localisation du dipôle-point équivalent en précisant avec le minimum de complications le modèle de Silberstein:

— nous avons explicitement supposé l'environnement électronique périnucléaire de chaque atome assimilable à une sphère conductrice (donc polarisable, que nous appellerons sphère équivalente) de rayon  $r_i$  et de polarisabilité  $\alpha_i = r_i^3$ ; le centre de gravité de l'environnement est naturellement le centre de la sphère;

— nous avons de plus supposé que dans une molécule les environnements électroniques (ainsi schématisés) des atomes liés sont tangents, d'où l'on déduit que dans ce cas  $r_U = r_i + r_j$ .

Ces deux précisions du modèle sont suffisantes pour permettre la détermination des polarisabilités atomiques à partir de la polarisabilité moyenne de quelques molécules et la prévision de l'anisotropie de celles-ci; les résultats qui suivent montrent que ces prévisions sont remarquablement proches de l'expérience dans tous les cas.

Le Tableau 2 illustre sur un exemple simple les deux voies que nous avons utilisées.

#### Résultats, contrôle et discussion

*Premier essai.* Pour tester notre première tenta-

tive, certainement approximative mais d'utilisation facile, nous avons calculé les polarisabilités principales et l'anisotropie des trois molécules  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  et  $\text{CHBr}_3$ . Les polarisabilités atomiques ont été déduites des constantes de réfraction molaire.<sup>10</sup> Les dipôles-points équivalents ont été placés en coïncidence avec les noyaux dont la position est connue.<sup>11</sup> Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3 où sont également reportées les valeurs expérimentales de ces quantités et les valeurs calculées par Applequist, Carl et Fung.<sup>12</sup> On voit que, compte tenu des différences observées entre

Tableau 4 Polarisabilité et rayon de la sphère équivalente de quelques atomes déterminés dans ce travail

Atomes	Polarisabilité $\times 10^{24} \text{ cm}^3$	Rayon de la sphère eq $\times 10^8 \text{ cm}$
H	0.396	0.734
F	0.417	0.747
Cl	2.226	1.312
Br	3.129	1.463
I	4.947	1.704
N	0.853	0.948
O	0.772	0.917
C	0.869	1.954
S	3.625	1.536

Tableau 3 Comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs calculées de la polarisabilité moyenne et de l'anisotropie des dérivés bromés du méthane (Modèle de Silberstein<sup>1</sup>)

Molécule		Valeurs expérimentales (en $10^{24} \text{ cm}^3$ )		Valeurs calculées (en $10^{24} \text{ cm}^3$ ) ce travail		
				(40)	geom tetr	geom réelle
$\text{CH}_2\text{Br}$	$\alpha_1$	6.85 <sup>a</sup>	6.56 <sup>b</sup>	7.54	7.04	6.93
	$\alpha_2$	4.9 <sup>a</sup>	4.99 <sup>b</sup>	4.32	5.20	5.26
	$\bar{\alpha}^2$	5.55 <sup>a</sup>	5.51 <sup>b</sup>	5.39	5.81	5.81
	$\gamma$	1.95 <sup>a</sup>	1.57 <sup>b</sup>	3.22	1.84	1.67
$\text{CH}_2\text{Br}_2$ <sup>c</sup>	$\alpha_1$			5.91	7.08	
	$\alpha_2$			13.23	11.17	
	$\alpha_3$			7.45	8.37	
	$\bar{\alpha}$	8.68 <sup>d</sup>		8.87	8.90	
	$\gamma$	4.43 <sup>d</sup>	4.45 <sup>e</sup>	6.68	3.62	
$\text{CHBr}_3$	$\alpha_1$	9.11 <sup>f</sup>		8.04	9.35	9.17
	$\alpha_2$	12.58 <sup>g</sup>		13.82	13.31	13.40
	$\bar{\alpha}^2$	11.42 <sup>g</sup>		11.89	11.99	11.99
	$\gamma$	3.47 <sup>g</sup>	4.65 <sup>d</sup>	5.78	3.96	4.23

<sup>1</sup> Calculée à partir de la constante de Kerr mesurée à l'état gazeux.<sup>13</sup>

<sup>2</sup> Calculée à partir de la constante de Kerr mesurée en solution dans  $\text{CCl}_4$ .<sup>14</sup>

<sup>3</sup> Mesurée par D. R. D. sur le liquide pur.<sup>15</sup>

<sup>4</sup> Mesurée par D. R. D. en solution dans le cyclohexane.<sup>16</sup> 4.8 g.

<sup>5</sup> Valeur déduite de la réfraction molaire.<sup>16</sup>

<sup>6</sup> Calculée à partir de la constante de Kerr mesurée en solution dans le benzène.<sup>17</sup>

<sup>7</sup> Axe 1 perpendiculaire au plan Br-Br, Axe 3 parallèle à l'axe d'ordre 2.

$\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) / 3 = (\alpha_1 + 2\alpha_2) / 3$

valeurs expérimentales obtenues par des techniques différentes, ou avec la même technique mais dans des solvants différents, ce modèle approximatif simple est actuellement suffisant pour avoir mieux qu'un ordre de grandeur des polarisabilités principales et de l'anisotropie des molécules organiques: il fournit en effet une estimation assez précise de ces grandeurs, bien meilleure en tous cas que celle donnée par le modèle habituel des anisotropies de liaison (Tableau 1). On voit également que le modèle d'Applequist, Carl et Fung, bien plus difficile à mettre en oeuvre, ne conduit pas à de meilleurs résultats.

*Deuxième essai.* Pour améliorer les prévisions (dans les cas où les résultats expérimentaux obtenus à partir de mesures réalisées à l'état gazeux sont suffisamment groupés pour permettre un contrôle — ce qui n'est pas le cas des dérivés bromés précédents —), il est nécessaire, non seulement de conduire les calculs rigoureusement, mais encore d'introduire une nouvelle hypothèse sur la localisation du dipôle-point. Ceci nécessite la détermination des incréments de polarisabilité des atomes (compte tenu du fait que la polarisabilité moyenne n'est pas rigoureusement additive), qui permet immédiatement la détermination du rayon de la sphère équivalente. Nous avons fait ce calcul pour les atomes rassemblés dans le Tableau 4 à partir des valeurs expérimentales des polarisabilités moyennes<sup>10, 20</sup> (valeurs soulignées dans le Tableau 5) des molécules H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HF, HBr, HI. Il est ensuite possible de tester le modèle en calculant les valeurs des polarisabilités principales et l'anisotropie de ces molécules et des molécules NO, CO et SH<sub>2</sub>. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5, Y sont également portés les résultats expérimentaux, les valeurs calculées par Applequist, Carl et Fung<sup>20</sup> et les résultats des calculs théoriques quantiques les plus récents. On voit que notre modèle est celui qui permet actuellement les déterminations les plus proches des valeurs expérimentales.

Il ressort de cette bonne coïncidence entre valeurs expérimentales et calculées que, dans l'étude de la polarisabilité, on peut considérer la molécule comme une juxtaposition d'atomes assimilables à des sphères polarisables et éventuellement chargées.

L'intérêt de ce schéma est qu'il est à la fois très clair, manipulable à l'aide de calculs simples, et le meilleur pour rendre compte de l'expérience.

Une première question est de savoir si ce modèle permet de dépasser le cadre des polarisabilités et d'aborder pratiquement et efficacement les problèmes des relations entre structure et réactivité ou entre structure et stabilité. Rappelons qu'il a permis au moins effectivement

l'évaluation des constantes de dissociation

relatives des acides acétique et chloracétiques.<sup>14</sup>

le calcul des rapports des constantes de vitesse de substitution unimoléculaire des halo-génures de tertio-butyle, permettant ainsi de donner une interprétation de l'inertie des fluorures;<sup>16</sup>

— une justification du sens de l'addition électrophile aux oléfines.<sup>18</sup>

un calcul de l'énergie de la liaison hydrogène intramoléculaire.<sup>22</sup>

Une deuxième question est de situer, aussi simplement que possible, ce modèle de Silberstein géométriquement précisé par rapport aux autres modèles déjà évoqués dans ce qui précède. Nous procédons à cette comparaison dans le cas de la molécule de CO sur la page suivante.

L'allure générale de ces quatre figures est la même, en particulier ils s'inscrivent assez bien dans les sphères de Van der Waals (représentées en pointillés).

Ils diffèrent surtout entr'eux par le fait qu'ils ne représentent pas exactement le même aspect de la molécule

— les deux derniers donnent une image stylisée de la position de la couche périphérique d'électrons de chaque atome, probablement meilleure dans le cas du quatrième.

— le premier donne une estimation de la densité de probabilité de présence des électrons en tous points, et se trouve donc beaucoup plus riche en informations potentielles, il en ressort en particulier ce qui a été suggéré par ailleurs<sup>20</sup> — que l'établissement d'une liaison entre deux atomes ne modifie que peu la distribution électronique autour de ceux-ci, cependant la part qui revient aux électrons périphériques dans la polarisabilité et dans les propriétés chimiques n'a pas été extraite de cet ensemble de résultats concernant tous les électrons de la molécule — à défaut de ce calcul on peut admettre que le dernier schéma est une bonne approximation de son résultat;

— le second est très limité dans son expression et assez grossier dans son approximation, essentiellement la polarisabilité d'une liaison caractérisée par un ellipsoïde est supposée indépendante de celle des liaisons adjacentes,

— le troisième présente par rapport au dernier des insuffisances qui ont été discutées dans les pages précédentes.

Ainsi finalement

— ses possibilités de prévisions précises en matière de polarisabilité,

— son intérêt pour la discussion des problèmes de stabilité et de réactivité,

— sa compatibilité avec le modèle quantique, font du modèle de Silberstein géométriquement précisé un schéma particulièrement intéressant.

Différentes représentations de la molécule CO

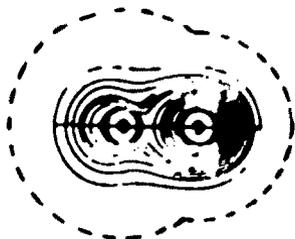


Schéma déduit du modèle quantique

*Origine*

Postulats de la m.q. et traitement SCF-LC-STO-MO.<sup>17</sup>

*Principal avantage*

Le plus proche d'un traitement rigoureusement ab initio.

*Principaux inconvénients*

- très lourd à utiliser.

- vérifications expérimentales médiocres

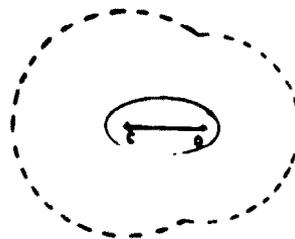


Schéma déduit du modèle de la valence optique

*Origine*

Polarisabilités (anisotropie) <sup>8</sup>

*Principal avantage*

Utilise une technique mathématique très simple pour la discussion de la polarisabilité et de son anisotropie.

*Principaux inconvénients*

- limité à la polarisabilité et à son anisotropie.

- ne rend qu'imparfaitement compte des faits expérimentaux

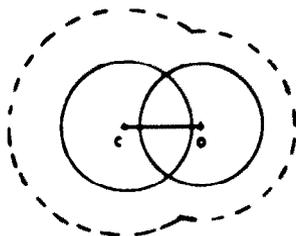


Schéma déduit d'un modèle de Silberstein<sup>4</sup> <sup>18</sup>

*Origine*

Polarisabilité (écart à l'additivité des R.M.)

*Principal avantage*

- atténuation des écarts les plus criants

*Principaux inconvénients*

- plus lourd que V.O.

- vérifications expérimentales médiocres

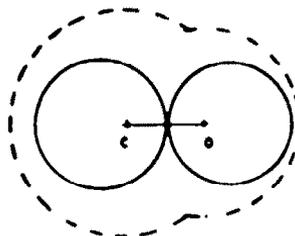


Schéma déduit du modèle de Silberstein

géométriquement précis

*Origine*

Polarisabilités (écart à l'additivité des R.M.)

*Principaux avantages*

- rend le mieux compte de la polarisabilité et de son anisotropie.

- rend compte de résultats significatifs sur les réactivités et les stabilités

*Principal inconvénient*

- plus lourd que V.O.

Tableau 5. Comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs calculées des polarisabilités principales et de la polarisabilité moyenne de quelques molécules simples (Expérience, modèle de Silberstein et modèle quantique)

Molécule		Valeurs expérimentales en $10^{-24}$ cm <sup>3</sup>		Valeurs calculées en $10^{-24}$ cm <sup>3</sup>				
				Modèle Silberstein Ref 40	ce travail	Modèle quantique		
H <sub>2</sub>	$\alpha_1$	0.93 <sup>a</sup>	1.028 <sup>b</sup>	1.92	1.06	0.455 <sup>c</sup>	1.60 <sup>d</sup>	0.945 <sup>e</sup>
	$\alpha_2$	0.72 <sup>a</sup>	0.714 <sup>b</sup>	0.24	0.70	0.000 <sup>c</sup>	1.20 <sup>d</sup>	0.678 <sup>e</sup>
	$\bar{\alpha}$	0.79 <sup>a</sup>	0.819 <sup>b</sup>	0.80	0.82	0.15 <sup>c</sup>	1.33 <sup>d</sup>	0.767 <sup>e</sup>
	$\gamma$	0.21 <sup>a</sup>	0.314 <sup>b</sup>	1.68	0.36	0.455 <sup>c</sup>	0.40 <sup>d</sup>	0.267 <sup>e</sup>
N <sub>2</sub>	$\alpha_1$	2.38 <sup>a</sup>	2.231 <sup>b</sup>	3.84	2.27	1.153 <sup>c</sup>	1.56 <sup>d</sup>	
	$\alpha_2$	1.45 <sup>a</sup>	1.535 <sup>b</sup>	0.72	1.52	0.394 <sup>c</sup>	0.94 <sup>d</sup>	
	$\bar{\alpha}$	1.76 <sup>a</sup>	1.767 <sup>b</sup>	1.76	1.77	0.847 <sup>c</sup>	1.15 <sup>d</sup>	
	$\gamma$	0.93 <sup>a</sup>	0.696 <sup>b</sup>	3.12	0.75	0.759 <sup>c</sup>	0.62 <sup>d</sup>	
O <sub>2</sub>	$\alpha_1$	2.35 <sup>a</sup>	2.333 <sup>b</sup>	3.11	2.06	1.309 <sup>c</sup>		
	$\alpha_2$	1.21 <sup>a</sup>	1.231 <sup>b</sup>	0.85	1.37	0.217 <sup>c</sup>		
	$\bar{\alpha}$	1.60 <sup>a</sup>	1.598 <sup>b</sup>	1.60	1.60			
	$\gamma$	1.14 <sup>a</sup>	1.099 <sup>b</sup>	2.26	0.69	1.092 <sup>c</sup>		
Cl <sub>2</sub>	$\alpha_1$	6.60 <sup>a</sup>	6.33 <sup>b</sup>	7.62	5.94			
	$\alpha_2$	3.62 <sup>a</sup>	3.73 <sup>b</sup>	3.10	3.95			
	$\bar{\alpha}$	4.61 <sup>a</sup>	4.61 <sup>b</sup>	4.61	4.61			
	$\gamma$	2.98 <sup>a</sup>	2.60 <sup>b</sup>	4.52	1.99			
HF	$\alpha_1$	0.99 <sup>a</sup>			1.08	0.63 <sup>d</sup>		
	$\alpha_2$	0.77 <sup>a</sup>			0.72	0.22 <sup>d</sup>		
	$\bar{\alpha}$	0.84 <sup>a</sup>			0.84	0.36 <sup>d</sup>		
	$\gamma$	0.22 <sup>a</sup>			0.36	0.41 <sup>d</sup>		
HCl	$\alpha_1$	3.13 <sup>a</sup>	2.81 <sup>b</sup>	3.35 <sup>c</sup>	3.19			
	$\alpha_2$	2.39 <sup>a</sup>	2.495 <sup>b</sup>	1.91 <sup>c</sup>	2.44 <sup>c</sup>			
	$\bar{\alpha}$	2.63 <sup>a</sup>	2.60 <sup>b</sup>	2.39 <sup>c</sup>	2.69			
	$\gamma$	0.74 <sup>a</sup>	0.315 <sup>b</sup>	1.44 <sup>c</sup>	0.74 <sup>c</sup>			
HBr	$\alpha_1$	4.22 <sup>a</sup>		4.46 <sup>c</sup>	4.17			
	$\alpha_2$	3.31 <sup>a</sup>		2.88 <sup>c</sup>	3.31			
	$\bar{\alpha}$	3.67 <sup>a</sup>		3.41 <sup>c</sup>	3.61			
	$\gamma$	0.91 <sup>a</sup>		1.58 <sup>c</sup>	0.86			
HI	$\alpha_1$	6.58 <sup>a</sup>		6.36 <sup>c</sup>	6.11			
	$\alpha_2$	4.89 <sup>a</sup>		4.69 <sup>c</sup>	5.12			
	$\bar{\alpha}$	5.45 <sup>a</sup>		5.25 <sup>c</sup>	5.45			
	$\gamma$	1.69 <sup>a</sup>		1.67 <sup>c</sup>	0.99			
CO	$\alpha_1$	2.60 <sup>a</sup>	2.332 <sup>b</sup>		2.18	1.070 <sup>c</sup>	2.14 <sup>d</sup>	3.264 <sup>e</sup>
	$\alpha_2$	1.625 <sup>a</sup>	1.800 <sup>b</sup>		1.46	0.709 <sup>c</sup>	0.70 <sup>d</sup>	2.013 <sup>e</sup>
	$\bar{\alpha}$	1.95 <sup>a</sup>	1.977 <sup>b</sup>		1.70	0.829 <sup>c</sup>	1.18 <sup>d</sup>	2.430 <sup>e</sup>
	$\gamma$	0.975 <sup>a</sup>	0.532 <sup>b</sup>		0.72	0.361 <sup>c</sup>	1.44 <sup>d</sup>	1.251 <sup>e</sup>
NO	$\alpha_1$	2.303 <sup>a</sup>			2.17	1.062 <sup>c</sup>		
	$\alpha_2$	1.459 <sup>a</sup>			1.44 <sup>c</sup>	0.324 <sup>c</sup>		
	$\bar{\alpha}$	1.74 <sup>a</sup>			1.69	0.57 <sup>c</sup>		
	$\gamma$	0.844 <sup>a</sup>			0.72	0.738 <sup>c</sup>		
CO <sub>2</sub>	$\alpha_1$	4.49 <sup>a</sup>	4.03 <sup>b</sup>		3.72	1.994 <sup>c</sup>		
	$\alpha_2$	2.14 <sup>a</sup>	1.93 <sup>b</sup>		2.10	0.322 <sup>c</sup>		
	$\bar{\alpha}$	2.925 <sup>a</sup>	2.63 <sup>b</sup>		2.64	0.879 <sup>c</sup>		
	$\gamma$	2.35 <sup>a</sup>	2.10 <sup>b</sup>		1.62	1.672 <sup>c</sup>		
CS <sub>2</sub>	$\alpha_1$	15.14 <sup>a</sup>			11.61			
	$\alpha_2$	5.54 <sup>a</sup>			7.31			
	$\bar{\alpha}$	8.74 <sup>a</sup>			8.74			
	$\gamma$	9.60 <sup>a</sup>			4.30			

Tableau 5 - continue

Molécule		Valeurs		Valeurs calculées en $10^{-24}$ cm <sup>3</sup>	
		expérimentales en $10^{-24}$ cm <sup>3</sup>	Modèle Silberstein Ref. 40	ce travail	Modèle quantique
OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\alpha_1$		0.53	1.32	1.226 <sup>1</sup>
	$\alpha_2$		1.83	1.97	1.651 <sup>1</sup>
	$\alpha_3$		1.00	1.63	1.452 <sup>2</sup>
	$\alpha$	1.45 <sup>3</sup>	1.12	1.64	1.443 <sup>2</sup>
SH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\alpha_1$	3.44 <sup>4</sup>		4.00	
	$\alpha_2$	4.04 <sup>4</sup>		4.94	
	$\alpha_3$	4.01 <sup>4</sup>		4.83	
	$\alpha$	3.83		4.59	

<sup>1</sup>Ref 10<sup>2</sup>Ref 26<sup>3</sup>Ref 37<sup>4</sup>Ref 35<sup>5</sup>Ref 38<sup>6</sup>Ref 41<sup>7</sup>Ref 24<sup>8</sup>Ref 13

Ces valeurs ont été calculées en utilisant les polarisabilités atomiques déterminées en tenant compte de l'interaction dans la réf. 40 et en supposant que les dipôles-points coïncident avec les noyaux

<sup>9</sup>Ref 39<sup>10</sup>Ref 30

<sup>11</sup>Axe 1 perpendiculaire au plan de la molécule, Axe 2 Axe de symétrie d'ordre 2 de la molécule

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>I. Silberstein, *Phil Mag* 33, 92, 215, 521 (1917)
- <sup>2</sup>K. Ramanathan, *Proc Roy Soc* 107, 648 (1924)
- <sup>3</sup>K. Ramanathan, *Ibid* 110, 123 (1926)
- <sup>4</sup>T. H. Havelock, *Phil Mag* 3, 158, 433 (1927)
- <sup>5</sup>J. Cabannes, *La diffusion Moléculaire de la Lumière*, Presses Universitaires, Paris, p. 107 (1929)
- <sup>6</sup>F. H. Meyer, G. Otterbein, *Physik Z* 32, 290 (1931)
- <sup>7</sup>S. Bhagavantam, *Scattering of Light and the Raman Effect*, Andhra University, Waltair, p. 104 (1940)
- <sup>8</sup>E. V. Chalam, *Proc Indian Acad Sci* 15A, 190 (1942)
- <sup>9</sup>A. I. Vogel, *J Chem Soc* 1842 (1948)
- <sup>10</sup>A. Eucken et K. H. Hellwege Ed., *Landolt-Bornstein Zahlenwerte und Funktionen*, 6ème édition, vol. I, partie 3, p. 510, Springer-Verlag Berlin (1951)
- <sup>11</sup>C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier publishing Co., New-York, p. 9 (1952)
- <sup>12</sup>H. A. Stuart, *Die Struktur des Freien Molekuls*, Springer Verlag, Berlin, p. 366 (1952)
- <sup>13</sup>G. Le Fevre et R. J. W. Le Fevre, *Rev. Pure Appl Chem* 5, 261 (1955)
- <sup>14</sup>H. Bodot et J. Julien, *J. Chim Phys* 55, 719 (1958)
- <sup>15</sup>*Interatomic distances*, London, The Chemical Society (1958), Supplément 1956-1959, London (1965)
- <sup>16</sup>H. Bodot, J. Julien et J. Wyde, *J. Chim Phys* 56, 324 (1959)
- <sup>17</sup>M. Roux, M. Cornille et G. Bessis, *J. Chim Phys* 58, 389 (1961)
- <sup>18</sup>H. Bodot et J. Julien, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1488 (1962)
- <sup>19</sup>A. Dalgarno, *Adv. Phys.* 11, 281 (1962)
- <sup>20</sup>M. Roux, M. Cornille et I. Burenelle, *J. Chem Phys* 37, 933 (1962)
- <sup>21</sup>R. J. W. Le Fevre et G. I. D. Ritchie, *J. Chem Soc* 4933 (1963)
- <sup>22</sup>C. Clement et P. Bothorel, *C. R. Acad. Sci.* 258, 4054 (1964)
- <sup>23</sup>O. Hirschfelder, W. B. Brown et S. T. Epstein, *Adv. in Quantum Chem.* 1, 298 (1964)
- <sup>24</sup>A. J. Perkins, *J. Phys. Chem.* 68, 655 (1964)
- <sup>25</sup>A. Unanue, C. Clement et P. Bothorel, *C. R. Acad. Sci.* 258, 4757 (1964)
- <sup>26</sup>N. J. Brice et A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. A*, 295, 347 (1966)
- <sup>27</sup>D. Izzak et R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc. B*, 102 (1966)
- <sup>28</sup>M. A. Lecat, Etude par D.R.D. des polarisabilités optiques principales des liaisons carbone halogène dans les dérivés polysubstitués du méthane. Diplôme d'Etudes Supérieures soutenu à Bordeaux le 23 Décembre (1966) Tableau XV et XVIII
- <sup>29</sup>H. Bodot, D. Dan Dicko et Y. Gounelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 870 (1967)
- <sup>30</sup>W. Kolos et I. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* 46, 1426 (1967)
- <sup>31</sup>R. L. Rowell et R. S. Stein, *Ibid.* 47, 2985 (1967)
- <sup>32</sup>J. Cantacuzene, *J. Chim. Phys.* 65, 516 (1968)
- <sup>33</sup>A. Carstan et P. Bothorel, *Ibid.* 66, 740 (1969)
- <sup>34</sup>A. Carstan, P. Bothorel et H. Bodot, *Ibid.* 66, 1009 (1969)
- <sup>35</sup>D. W. Davies, *Mol. Phys.* 17, 473 (1969)
- <sup>36</sup>*Handbook of Chemistry and Physics*, 51ème Ed., 1970-1971, The Chemical Rubber Co
- <sup>37</sup>N. S. Hush et M. I. Williams, *Chem. Phys. Lett.* 5, 507 (1970)
- <sup>38</sup>D. W. Davies, *Mol. Phys.* 20, 605 (1971)
- <sup>39</sup>S. P. Liebmann et J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* 54, 3622 (1971)
- <sup>40</sup>J. Applequist, J. R. Carl et K. K. Fung, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2952 (1972)
- <sup>41</sup>J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.* 56, 5409 (1972)