

SUR UN TRAITEMENT UNIFIE DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE DE RAYONS—X (ESCA), DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DES POLARISABILITES

J. JULLIEN,* A. L. MARTIN-CHRISTOL et H. STAHL-LARIVIERE

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université de Paris-Sud, Centre Scientifique d'Orsay, 91405 Orsay, France

(Received in France 17 September 1975; Received in the UK for publication 15 December 1975)

Résumé—Le modèle le plus simple et le plus général qui permette de discuter les déplacements chimiques ESCA, dont le sens physique est très clair, permet de discuter également les moments dipolaires et les polarisabilités. Soixante huit déplacements chimiques ESCA attribués à C_{1s}, N_{1s}, O_{1s} ou F_{1s} dans quarante et un composés diversement substitués (—F, —Cl, —Br, —OH, —NH₂), saturés ou non (aldéhydes, cétones, acides) ont été calculés à partir de la répartition des charges impliquée par ce modèle; les écarts quadratiques moyens avec l'expérience sont respectivement: ±1.1 eV pour C, ±1.6 eV pour N, ±0.8 eV pour O ±0.7 eV pour F.

Inversement il permet d'obtenir une répartition des charges à partir des données ESCA, et cela même pour des molécules aromatiques: les moments dipolaires calculés pour douze de ces molécules fluorées sont en excellent accord avec les moments dipolaires expérimentaux. D'autres résultats ont pu être obtenus à titre prévisionnel pour des molécules n'ayant pas encore fait l'objet de déterminations expérimentales définitives, même lorsque ces molécules contiennent des atomes lourds.

Abstract—The simplest and most general model for interpreting ESCA chemical shifts, the physical meaning of which is very clear, also allows the discussion of dipole moments and polarisabilities. Sixty-eight ESCA chemical shifts of C_{1s}, N_{1s}, O_{1s} and F_{1s} in 41 differently-substituted compounds (—F, —Cl, —Br, —OH, —NH₂), saturated or unsaturated (aldehydes, ketones, acids), have been calculated with this model from electric charge distribution; the mean quadratic deviations are respectively ±1.1 eV for C, ±1.6 eV for N, ±0.8 eV for O, ±0.7 eV for F.

With this model, electric charge repartitions can be deduced from ESCA data, even for aromatic molecules. The calculated electric dipole moments for 12 fluorinated aromatic molecules agree very well with experimental results. Other data have been calculated for molecules for which experimental data are not yet available, including examples where heavy atoms are present.

L'accumulation d'un nombre de plus en plus grand de potentiels d'ionisation de plus en plus précis, grâce notamment aux techniques ESCA rend de plus en plus nécessaire un traitement permettant de discuter et d'utiliser ces résultats pour des molécules nombreuses et compliquées.

Les travaux récents des théoriciens sont importants mais non décisifs.¹⁻⁴ Limités par la lourdeur des calculs, la grosseur des molécules et des atomes, ils ont l'inconvénient de ne donner que "peu d'éclaircissements sur l'origine des déplacements chimiques des électrons profonds"^{5a} même si, en étant très optimiste sur leurs possibilités, on leur accorde "l'avantage de préserver la rigueur dans le cadre de la mécanique quantique".

C'est la raison pour laquelle la majorité des travaux publiés jusqu'à ce jour utilisent des modèles approximatifs.⁶⁻¹⁵ La voie actuellement la plus courante est composite; elle utilise des fonctions d'onde CNDO pour décrire la répartition électronique à l'intérieur des molécules, mais un modèle† suggéré par l'électrostatique pour évaluer l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un électron profond. C'est évidemment un compromis.

Parmi les inconvénients de celui-ci: (a) il "ne protège pas la rigueur dans le cadre de la mécanique quantique", notamment pour l'évaluation de l'énergie; (b)

il conduit rapidement à des calculs lourds pour de grosses molécules; et (c) il ne permet pas de traiter des molécules à atomes lourds comme Br ou I. Aussi, quitte à abandonner cette rigueur, il nous a semblé intéressant de rechercher une voie à la fois plus simple, plus cohérente et plus générale.

Notre démarche, à défaut de l'inaccessible calcul rigoureux de la répartition électronique autour de chaque atome, suppose celle-ci sphérique selon une approximation fréquente: elle constitue la base du modèle de Silberstein²¹ qui suffit pour calculer les polarisabilités moléculaires et leur anisotropie^{22,23} avec une bonne précision; elle est également utilisée dans l'interprétation et la discussion des clichés de diffraction des électrons et des rayons-X.²⁴

Ce modèle, dont ce qui suit montrera qu'il est efficace et suffisant, représente la ceinture de valence de tout atome par une sphère chargée; et pose, notamment, le problème de l'évaluation de cette charge. L'évaluation la moins récente^{25,26} nous paraît la plus satisfaisante malgré diverses autres méthodes.^{5,7,16}

EVALUATION DES DEPLACEMENTS ESCA A PARTIR DE LA REPARTITION DES CHARGES

Modèle et charges

Le modèle de Silberstein, parfois qualifié "électrostatique", repris par Siegbahn¹⁶ pour discuter l'énergie E des électrons profonds, peut être présenté comme suit (Fig. 1): tant que l'électron excité par l'impact du rayonnement—X n'a pas franchi la couche de valence il n'est pas influencé

†Ce modèle structural électrostatique, simple à utiliser, a une signification physique claire et suggestive mais pose un problème de justification théorique: celle-ci a été abondamment (et favorablement) discutée notamment dans les références 1 et 16-20.

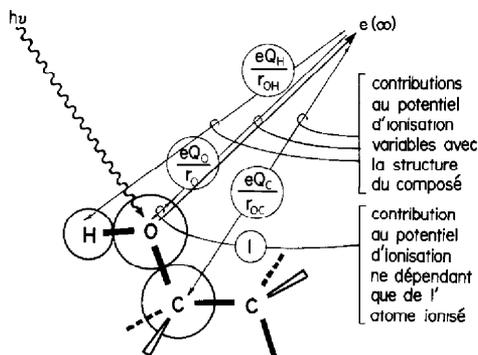


Fig. 1. Illustration partielle du modèle Silberstein-Siegbahn dans le cas d'un alcool

par la charge de celle-ci supposée sphérique et supportée par la sphère de Silberstein; tout se passe ensuite comme si cette charge était localisée au centre de la sphère; ce qui conduit à l'expression (en uescgs): $E = 1 + (Q_i/r_i)e + V_i e$ (expression 1) dans laquelle Q_i est la charge de la ceinture de valence supposée sphérique de l'atome ionisé i ; r_i est le rayon de cette ceinture de valence; I est une constante pour un niveau donné de l'atome i qui mesure l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son orbitale initiale jusqu'au niveau de la couche de valence; e est la charge de l'électron; V est le potentiel coulombien dû aux charges portées par les autres atomes de la molécule. Pour ce dernier potentiel nous avons utilisé l'expression approchée (en uescgs): $V = \sum_j (Q_j/r_{ij})$ (expression 2) dans laquelle Q_j est la charge portée par l'atome j de la molécule et r_{ij} la distance séparant cet atome j de l'atome ionisé i . La somme est étendue, pour cette première exploration, aux seuls atomes de la molécule qui, compte tenu des différentes conformations possibles, restent à une distance fixe de l'atome ionisé; c'est à dire pratiquement à ceux qui sont séparés de l'atome i par une ou deux liaisons dans les produits saturés, une, deux et parfois trois liaisons dans les produits éthyléniques. Les charges Q_i et Q_j ont été calculées ici par la méthode proposée par Smith, Ree, Magee et Eyring.^{25,26}

Résultats

Obtenus par application des indications précédentes ils sont condensés dans les Tableaux 1 et 2.

Il résulte des expressions 1 et 2 que le déplacement chimique d'un atome par rapport à une référence quelconque est égal à:

$$\Delta E_i = (Q_i/r_i)e + e\sum_j(Q_j/r_{ij}) - C_0$$

avec

$$C_0 = (Q_i/r_i)_{ref}e + e\sum_j(Q_j/r_{ij})_{ref}$$

d'où:

$$\Delta E_i - e\sum_j(Q_j/r_{ij}) = kQ_i - C_0.$$

Les résultats expérimentaux montrent que la corrélation linéaire prévue est assez bien vérifiée; ce qui

†Nous n'en donnons pas une critique ici. Parmi ses avantages décisifs:—elle prolonge la définition de l'électronégativité de Allred et Rochow (27); —elle traite au mieux les moments dipolaires.

permet de dégager, par la méthode des moindres carrés, les constantes k et C_0 . Toutefois, dans le cas du carbone pour lequel nous disposons de nombreuses données, le faible coefficient de corrélation nous a conduit à déterminer des constantes k et C_0 distinctes pour les carbones tétra- et tricoordonnés; la corrélation est ainsi nettement améliorée.

On notera que les constantes k obtenues d'après l'expression 2 sont liées aux rayons des sphères électrostatiques équivalentes par $k = e/r$. Les rayons obtenus à partir des constantes k sont tabulés et comparés aux rayons covalents: on voit que les ordres de grandeur sont les mêmes.

Critique des évaluations précédentes des déplacements chimiques ESCA

On voit que dans 75% des cas l'écart entre déplacement chimique calculé et expérimental est inférieur à 1 eV. Quatre facteurs peuvent expliquer l'importance de certains de ces écarts: (a) assimiler l'environnement électronique d'un atome à une sphère et supposer son rayon constant d'une molécule à l'autre est approximatif comme le montre le cas de C_{1s} ; ce rayon varie, comme le rayon covalent, notamment avec la multiplicité de la liaison; (b) l'influence des atomes situés à plus de deux liaisons, négligée ici par suite de l'impossibilité d'apprécier avec précision la situation conformationnelle, n'est certainement pas toujours négligeable: si dans C_2F_6 on néglige l'influence de ces atomes le calcul donne $E = 3.85$ eV alors qu'il fournit +0.50 eV avec leur intervention; et ce dernier résultat est en bien meilleur accord avec l'expérience -0.25 eV;¹² (c) le modèle utilisé ne tient pas compte d'une modification possible du "caractère non liant" des paires libres lorsqu'on passe d'une molécule à l'autre: or la spectroscopie photoelectronique a montré que, notamment pour N, cette modification est importante.³⁵ Une trace de cette difficulté apparaît dès le calcul des charges (CH_3NH_2 : moment dipolaire calculé 1.6 D; expérience de 0.9 à 1.17 D³⁶); précisément c'est dans le cas des amines que l'on observe les plus grands écarts entre calcul et expérience: écart quadratique moyen ± 1.6 eV contre ± 1.1 eV pour C, ± 0.8 eV pour O et ± 0.7 eV pour F; (d) les variations éventuelles de l'énergie de réorganisation de l'ion sont complètement négligées.

Malgré ces difficultés notre méthode nous paraît la plus intéressante pour des molécules qui ne sont pas très simples; nous développons un de ses aspects intéressants dans la section suivante. Nous précisons en outre ici qu'elle est utilisable même lorsque la molécule contient des atomes lourds comme Br ou I, inaccessibles aux méthodes utilisant les f.o. CNDO: ainsi nous pouvons prévoir que les déplacements chimiques de C_{1s} par rapport à CH_4 dans CH_3I , CH_2I_2 et CHI_3 gazeux sont respectivement 1.48, 2.54 et 3.20 eV, prévisions voisines de résultats expérimentaux dont la précision n'est pas donnée.³⁷

Origine des déplacements chimiques ESCA et description des contributions

Décomposer une grandeur mesurable en plusieurs contributions non-mesurables peut comporter une part d'arbitraire et par là de danger pour le progrès des connaissances. Mais peut également clarifier une situation expérimentale compliquée et avoir un caractère euristique. C'est, nous semble-t-il, le cas ici.

En effet, il résulte de ce qui précède que le déplacement observé doit être envisagé comme un bilan entre deux contributions de signes opposés: celle de l'atome ionisé,

Tableau 3. Contributions de l'atome ionisé (C_i) et des atomes voisins (C_v) aux déplacements chimiques de O_{1s} pour les molécules indiquées

	Q_0 (ch.élem.)	C_i (eV)	C_v (eV)	E_{cal} (eV)	E_{exp} (eV)
OH ₂	-0.662	-14.297	9.953	-4.77	-3.4
HCO(OH)	-0.373	-8.056	3.358	-5.13	-4.79
HCO(OH)	-0.519	-11.210	8.466	-3.17	-3.17
CH ₃ OH	-0.554	-11.915	7.657	-4.69	-4.2
CH ₃ CHO	-0.445	-9.615	6.050	-4.00	-5.5
CH ₃ CO(OH)	-0.404	-8.730	4.164	-5.00	-4.9
CH ₃ CO(OH)	-0.534	-11.515	9.126	-2.82	-3.1
CH ₃ CH ₂ OH	-0.573	-12.378	8.631	-4.18	-4.5
(H ₃ C) ₂ O	-0.506	-10.931	5.921	-5.44	-5.05
(H ₃ C) ₂ CO	-0.468	-10.109	6.985	-3.55	-4.1

EVALUATION DE LA REPARTITION
DES CHARGES A PARTIR DES
DEPLACEMENTS ESCA

L'expression 1 permet en principe de déterminer les n charges des n atomes non équivalents d'une molécule. La difficulté provient de l'absence de données pour les atomes d'hydrogène. La méthode de Smith, Ree, Magee et Eyring qui, en l'état, ne s'applique pas à l'ensemble d'une molécule aromatique permet toutefois ici de lever cette difficulté. En effet selon cette approche la charge d'un atome A lié à un seul voisin B est influencée par la polarisation d'une seule liaison ce qui entraîne $Q_A =$

$a + bQ_B$. Ici la charge d'un hydrogène dépendra donc linéairement de celle du carbone qui le porte; en première approximation nous supposons en outre que b ne dépend pas du degré de coordination du carbone. Nous avons utilisé $b = 0.125$ comme déjà indiqué.²⁵ Par contre pour ne pas paramétrer abusivement nous avons gardé a comme inconnue et utilisé comme équation supplémentaire l'électronneutralité de la molécule. Dans ces conditions cette équation écrite pour chacun des H non équivalents de la molécule jointe à la condition d'électronneutralité permet de déterminer l'ensemble des charges d'une molécule quelconque si l'on connaît les

Tableau 4. Déplacements chimiques des potentiels ESCA et charges pour les molécules indiquées

Molécule	Position	ΔE_{mes} (eV) ^a			Q_i (ch.élem.)		
		C_{1s}	F_{1s}	C	H	F	
C ₆ H ₆		0.0		0.055	-0.055		
1-F, C ₆ H ₅	1	2.9	-1.3	0.266		-0.266	
	2,6	0.5		0.027	-0.058		
	3,5	1.0		0.093	-0.050		
	4	0.3		0.034	-0.057		
1,2-F, C ₆ H ₄	1,2	3.3	-1.1	0.240		-0.258	
	3,6	0.9		0.032	-0.038		
1,3-F, C ₆ H ₄	4,5	0.9		0.058	-0.034		
	1,3	3.5	-1.1	0.281		-0.276	
C ₆ H ₄	2	1.1		0.023	-0.050		
	4,6	1.1		0.032	-0.050		
	5	1.6		0.096	-0.042		
1,4-F, C ₆ H ₄	1,4	3.4	-1.1	0.190		-0.194	
C ₆ H ₄	2,3,5,6	1.3		0.077	-0.075		
	1,3	3.5	-0.6	0.244		-0.232	
1,2,3-F, C ₆ H ₃	2	3.0	-0.6	0.166		-0.210	
	4,6	0.9		0.011	-0.032		
	5	1.5		0.086	-0.024		
1,2,4-F, C ₆ H ₃	1	3.3	-0.8	0.206		-0.243	
	2	3.9	-0.8	0.264		-0.252	
C ₆ H ₃	3	1.2		-0.007	-0.023		
	4	3.7	-0.8	0.279		-0.262	
	5	1.2		0.015	-0.021		
	6	1.7		0.059	-0.015		
	1,3,5-F, C ₆ H ₃	1,3,5	3.9	-0.6	0.284		-0.252
	2,4,6	1.4		0.002	-0.003		
1,2,3,4-F, C ₆ H ₂	1,4	4.1	-0.4	0.241		-0.237	
	2,3	4.1	-0.4	0.210		-0.225	
C ₆ H ₂	5,6	1.8		0.046	-0.036		
	1,3	4.4	-0.4	0.257		-0.242	
	2	4.0	-0.4	0.191		-0.224	
1,2,3,5-F, C ₆ H ₂	4,6	2.0		0.035	-0.047		
	5	4.4	-0.4	0.281		-0.254	
C ₆ F ₆		4.6	0.0	0.232		-0.232	

ΔE_{mes} : par rapport à C₆H₆ pour C_{1s} et à C₆F₆ pour F_{1s}. a: ref. 8.

déplacements chimiques ESCA pour tous les atomes autres que l'hydrogène. (Dans le cas de $C_6H_5CCl_3$ cependant, les données k et C_0 étant encore inconnues, nous avons utilisés $Q_{Cl} = a' + b'Q_C$ c'est à dire: $Q_{Cl} = -2.40 + 0.705 Q_C$.²³)

Résultats

Pour tester cette démarche les charges ont été calculées pour le benzène, pour neuf de ses dérivés diversement fluorés, pour le toluène, les tri-, F- et tri-, Cl-toluène à

partir des données ESCA rassemblées et référencées dans les colonnes 3 et 4 du Tableau 4 et 3 du Tableau 5. Les charges calculées se trouvent dans les trois dernières colonnes de ces Tableaux.

Les moments dipolaires qui résultent de ces charges ainsi calculées et de la géométrie connue des molécules sont donnés dans la deuxième colonne du Tableau 6. L'accord est bon avec les moments dipolaires expérimentaux reportés et référencés dans la première colonne du même Tableau, sauf dans deux cas discutés ci-dessous.

Tableau 5. Déplacements chimiques des potentiels ESCA et charges calculées pour les molécules indiquées

	Position	ΔE_{mes}^c (eV)	Q_i (ch. élém.)		
			C	H	X
$C_6H_5CH_3$	CH_3	-0.2	1.047		
	1	2.82	-0.164		
	2,6	0.2	0.389	-0.316	
	3,5	0.3	0.112	-0.350	
	4	-0.4	0.597	-0.290	
	H				-0.287
$C_6H_5CF_3$	CF_3	8.9	3.722		
	1	2.0	-0.068		
	2,6	1.6	0.451	-0.257	
	3,5	1.1	0.368	-0.267	
	4	0.6	0.238	-0.284	
	F				-1.399
$C_6H_5CCl_3$	CCl_3	5.1	2.198		
	1	1.7	0.081		
	2,6	0.9	0.307	-0.249	
	3,5	0.8	0.365	-0.242	
	4	0.3	0.191	-0.263	
	Cl				

c, 6; d, donnée retenue à la limite de l'erreur indiquée.⁶

Discussion des résultats précédents

Dans deux cas, 1,2-difluorobenzène et toluène, où la différence entre moment dipolaire expérimental et moment dipolaire calculé excède 0.4 D, il faut noter que l'on obtient un bien meilleur accord en modifiant les attributions antérieurement proposées. C'est également le cas pour le monofluorobenzène. Les résultats rassemblés dans le Tableau 7 mettent en évidence ces améliorations.

Les moments dipolaires calculés par la méthode CNDO₂ ont également été portés dans la 5^{ème} colonne du Tableau 6. Ils apparaissent comme la somme de deux contributions μ_q et μ_{hyb} ⁴¹ qui ont été indiquées dans les colonnes 6 et 7 du Tableau. La première contribution (μ_q) est obtenue en supposant les charges nettes atomiques centrées sur les noyaux; la seconde (μ_{hyb}) est une estimation de la contribution au moment dipolaire du déplacement des centres de gravité des charges électroniques par rapport aux noyaux. On constate que cette contribution est en général loin d'être négligeable: on peut donc penser que les charges CNDO ne sont pas les mieux adaptées à une utilisation dans le cadre d'un modèle sphérique centré sur les noyaux; et que corrélativement il n'est pas possible de tester une répartition de charges

Tableau 6. Comparaison des moments dipolaires calculés à partir de charges obtenues par différentes méthodes et des moments dipolaires expérimentaux

	Moment dipolaire expérimental	Moments dipolaires calculés					
		Ce travail	(A) ^b	(A) ^a	μ_T	μ_q	μ_{hyb}
$F-C_6H_5$	1.6 D ^c	1.78 D	1.42 D	1.1 D	1.69	1.39	0.30
1,2- $F_2C_6H_4$	2.62 D ^e	3.09 D	1.79 D	2.24 D	2.90	2.33	0.57
1,3- $F_2C_6H_4$	1.58 D ^d	1.91 D	1.15 D	1.22 D	1.66	1.37	0.29
1,2,3- $F_3C_6H_3$		3.01 D					
1,2,4- $F_3C_6H_3$		1.79 D					
1,2,3,4- $F_4C_6H_2$	2.46 D ^e	2.44 D	2.32 D	1.93 D	1.73	1.38	0.35
1,2,3,5- $F_4C_6H_2$	1.41 D ^e	1.32 D	0.42 D	0.98 D	2.90	2.35	0.55
$C_6H_5CH_3$	0.37 D ^f	0.99 D			0.23 ^h	0.28	-0.05
$C_6H_5CF_3$	2.86 D ^e	2.81 D			2.56 ^h	2.52	0.04
$C_6H_5CCl_3$	2.1 D ^f	2.17 D					

a, (8); b, (9); c, (36); d, (38); e, ce travail; f, (39); g, (40); h: moment dipolaire pour la conformation ayant une liaison C-H dans le plan perpendiculaire au cycle; la conformation ayant une liaison C-H dans le plan du cycle correspond à un moment dipolaire plus faible. i: valeur commune du moment dipolaire pour les deux conformations ayant respectivement une liaison C-F dans le - et perpendiculaire au plan du cycle. (A), Moments dipolaires calculés à partir de charges "expérimentales", c'est à dire déduites de données ESCA par des méthodes, différentes de celle que nous venons de proposer et, résumées ci-dessous: (A)^a, (8); $E = E_0 + k(q_i/r_i)e + e\sum_j(q_j/r_{ij})$ avec $E_0 = 284.6$ eV pour C, 693.2 eV pour F; $k_C = 25$ eV/e et $k_F = 30$ eV/e (valeurs déduites d'une corrélation données-ESCA-charges-CNDO pour une série de molécules non conjuguées); $k_H = 25$ eV/e et $E_H - E_0 = 1$ eV quelque soit le H considéré. (A)^b, (9); $\Delta E = C + k(q_i/r_i)e + e\sum_j(q_j/r_{ij})$ avec $C = 0$ eV pour C_{1s} de C_6H_6 etc., ce qui suppose une charge nulle pour tous les C de cette molécule; $C = 2.43$ pour F_{1s} par rapport à C_6F_6 ; $k_C = 22.0$ eV/e et $k_F = 32.5$ eV/e; valeurs déterminées pour avoir le meilleur accord d'en semble entre charges "expérimentales" et charges théoriques CNDO dans une série de molécules aromatiques fluorées; charges des hydrogènes égales sur tous les atomes d'une molécule.

Tableau 7. Nouvelles attributions, charges et moments dipolaires calculés (Debyes)

Molécule	Position	$\Delta E_{mes}(eV)$		Q, (ch. élém.)			Moments dipolaires	
		C_{1s}	F_{1s}	C	H	F	calc.	exp.
1-FC ₆ H ₅	1	2.9	-1.3	0.251		-0.269	1.51	1.6
	2,6	1.0		0.062	-0.054			
	3,5	0.5		0.058	-0.054			
	4	0.3		0.050	-0.055			
1,3-FC ₆ H ₄	1,3	3.5	-1.1	0.273		-0.278	1.60	1.58
	2	1.6		0.051	-0.047			
	4,6	1.1		0.040	-0.048			
	5	1.1		0.068	-0.045			
H ₃ CC ₆ H ₅	1	-0.2		0.218	-0.060		0.36	0.37
	C _{H₃}	-0.4		-0.034				
	2,6	0.2		0.081	-0.066			
	3,5	0.3		0.023	-0.073			
	4	2.82		0.124	-0.060			

déduites de l'expérience en utilisant un modèle sphérique centré sur les noyaux par comparaison avec des charges CNDO, si on n'introduit pas le terme correctif μ_{hyb} .

On peut se demander également si la déduction de charges à partir du matériel expérimental fourni par l'ESCA ne peut pas encore être simplifiée par rapport à la méthode que nous avons proposée. Les colonnes (A)^a et (A)^b du Tableau 6 suggèrent que non; les deux méthodes qui ont été proposées par ailleurs dans ce sens, et qui sont résumées au bas du Tableau, donnent manifestement des résultats moins satisfaisants.

On peut enfin constater que les charges obtenues précisent et traitent quantitativement les "effets inductifs et mésomères" introduits qualitativement à partir d'études sur la réactivité, la polarisabilité et le moment dipolaire: par exemple la charge positive du C_F de F-C₆H₅ (+1.206) est supérieure à celles des 1,2-F₂C₆H₄ o- (+1.152) et p-(+0.913) pour lesquels l'"effet C:F¹" peut intervenir; mais inférieure à celle de l'isomère m-(+1.311) pour lequel cet "effet" ne peut se manifester. Et, évidemment, cette charge du C_F de FC₆H₅ est supérieure à celle du C_H de C₆H₆ pour lequel n'intervient pas l'"effet I→F"² (respectivement +1.206 et +0.266).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les moments dipolaires ont été déterminés en solution benzénique à 20°C par la méthode de Guggenheim⁴³ simplifiée par Smith⁴⁴; on est ainsi conduit, à partir de la relation de Debye-Clausius-Mosotti, à la formule suivante:

$$\mu_0^2 = 27 kT(a_+ - a_-)M/4\pi N\rho_1(\epsilon_1 + 2)^2$$

où: $-\rho_1$ et ϵ_1 sont la masse spécifique et la constante diélectrique du solvant pur; $-\alpha_+$ la pente de la droite obtenue en portant la différence $\epsilon_{21} - \epsilon_1$ entre la constante diélectrique de la solution et celle du solvant pur en fonction de la fraction pondérale de soluté dans la solution $W_2 = m_2/(m_1 + m_2)$; $-a_+$ la pente de la droite obtenue en portant la différence $n_{21}^2 - n_1^2$ entre l'indice de la solution et l'indice du solvant pur en fonction de w_2 .

Les constantes diélectriques ont été mesurées à l'aide d'un dipolomètre type DMOI. Les indices à l'aide d'un réfractomètre à immersion Zeiss. Les produits utilisés proviennent de Fluka AG pour les 1,2-F₂C₆H₄ et 1,2,3,5-F₄C₆H₂ et de Aldrich-Europe pour le 1,2,3,4-F₄C₆H₂. Leur pureté a été estimée à au moins 98%. L'incertitude expérimentale sur les moments dipolaires mesurés est au plus de 0.1 D (pour 1,2-F₂C₆H₄).

†Sur le principe de parcimonie et la règle d'économie des hypothèses, l'intérêt et les limites de leurs applications, voir par exemple Larder⁴² à propos du "Rasoir d'Occam".

Les paramètres utilisés dans le calcul des charges selon Refs. 25 et 26 sont les suivants: $\alpha(O-C)^c = -2.923$; $\alpha(N-C)^f = -1.357$; $\beta\left(\begin{smallmatrix} C \\ -C \end{smallmatrix}\right)^a = 0.430$; $\beta\left(\begin{smallmatrix} =C \\ C= \end{smallmatrix}\right)^b = 1.700$; $\beta\left(\begin{smallmatrix} -C \\ O- \end{smallmatrix}\right)^c = 0.455$; $\beta\left(\begin{smallmatrix} -C \\ N- \end{smallmatrix}\right)^f = 0.277$; $\beta\left(\begin{smallmatrix} -O \\ -C \end{smallmatrix}\right)^c = 0.334$; $\beta\left(\begin{smallmatrix} -N \\ -C \end{smallmatrix}\right)^f = 0.229$; $\beta(F-C)^b = 0.254$; $\beta(Cl-C)^b = 0.705$; $\beta(Br-C)^b = 0.906$; $\beta(I-C)^b = 1.288$; $\beta(H-C)^b = 0.125$; $\beta(H-O)^c = 0.185$; $\beta(H-N)^g = 0.134$; $\beta(O=C)^c = 0.449$; $\gamma(F-C)^b = -1.930$; $\gamma(F-C)^d = -1.159$; $\gamma(Cl-C)^b = -2.400$; $\gamma(Cl-C)^d = -1.459$; $\gamma(Br-C)^b = -2.530$; $\gamma(I-C)^b = -2.820$; $\gamma(H-C)^b = -0.418$; $\gamma(H-C)^d = -0.317$; $\gamma(H-O)^c = 2.085$; $\gamma(H-N)^g = 1.804$; $\gamma(O=C)^c = -3.023$. Ces valeurs sont valables pour des résultats exprimés en 10^{-10} uescgs. a: (26); b: (25); C: (45); d: (46); f: (47); g: ce travail.

CONCLUSION

Justifiée par les limites actuelles des traitements théoriques, l'utilisation du modèle de Silberstein convenablement précisé pour interpréter, discuter et prévoir les déplacements chimiques ESCA et les moments dipolaires s'impose.

L'intérêt principal de cette approche est de montrer qu'il existe, pour des molécules saturées ou non, une répartition de charges supposées centrées sur les noyaux des atomes qu'il est facile de calculer; que cette répartition est capable de rendre compte avec une bonne approximation à la fois des potentiels ESCA et des moments dipolaires; qu'elle est probablement susceptible de justifier et de prévoir de nombreuses autres propriétés des molécules.

Un autre intérêt, qui apparaît avec l'étude critique des écarts résiduels par rapport aux prévisions, est d'attirer l'attention sur les points encore à clarifier: (a) variation du "rayon" de l'atome avec ses substituants; (b) rôle des atomes situés au-delà de deux liaisons; (c) caractère "non-liant" des électrons libres d'un atome variant avec ses substituants et avec les conditions géométriques d'opération des déplacements conjuguatifs; (d) énergie de réorganisation de l'ion.

Un dernier aspect intéressant de ce modèle est sa simplicité† et sa bonne adaptation à l'étude d'autres phénomènes que l'ESCA et les moments dipolaires, c'est à dire son caractère de modèle unifié.

Remerciements—Les auteurs remercient le Docteur Nguyen Trong Anh, Maître de Recherches au CNRS, pour d'utiles et intéressantes suggestions à l'occasion de la mise au point de ce texte.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. G. Hall *Far. Dis. Chem. Soc.* **54**, 7 (1972).
²S. Green, *Adv. Chem. Phys.* **25**, 179 (1974).
³J. Hinze, *Ibid.* **26**, 213 (1974).
⁴B. Levy, Ph. Millie, J. Ridard et J. Vinh, *J. Elect. Spect. and Relat. Phen.* **4**, 13 (1974).
⁵K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne et Y. Baer, E.S.C.A. *Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam, 1968; (a) p. 108; (b) p. 109; (c) p. 126; (d) p. 119.
⁶D. T. Clark, D. Kilcast et W. K. R. Musgrave, *Chem. Comm.* 516 (1971).
⁷D. T. Clark et D. Kilcast, *J. Chem. Soc. (A)* 3286 (1971).
⁸D. T. Clark, D. Kilcast, D. B. Adams, W. K. R. Musgrave, *J. Elect. Spect. and Relat. Phenom.* **1**, 227 (1972/73).
⁹D. W. Davis, D. A. Shirley et T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6565 (1972).
¹⁰C. Nordling, *Angew. Chem. int. Ed.* **11**, 83 (1972).
¹¹M. E. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6899 (1972).
¹²W. L. Jolly and W. B. Perry, *Ibid.* **95**, 5442 (1973).
¹³D. A. Shirley, *Adv. Chem. Phys.*, **23**, 85 (1973).
¹⁴D. W. Davis, M. S. Banna et D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **60**, 237 (1974).
¹⁵D. A. Shirley, *J. Elect. Spect. and Relat. Phen.* **5**, 135 (1974).
¹⁶K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lingren et B. Lindberg, E.S.C.A. *Atomic Molecular and Solid State Structure studied by Means of Elect. Spectroscopy*, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Uppsaliensis, Sect. IV, Vol. 20, 1967.
¹⁷F. O. Ellison et L. L. Larcum, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 580 (1971).
¹⁸D. T. Clark, *Far. Dis. Chem. Soc.* **54**, 43 (1972).
¹⁹R. M. Friedman, *J. Elect. Spect. and Relat. Phen.* **5**, 501 (1974).
²⁰H. Basch, *Ibid.* **5**, 501 (1974).
²¹L. Silberstein, *Phil. Mag.* **33**, 92, 215, 521 (1917).
²²J. Applequist, J. R. Carl et K. K. Fung, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2952 (1972).
²³J. Jullien et H. Stahl-Lariviere, *Tetrahedron* **29**, 1023 (1973).
²⁴P. Coppens, *Acta Cryst.* **B27**, 1931 (1971).
²⁵R. P. Smith, T. K. Ree, J. L. Magee et H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2263 (1951).
²⁶R. P. Smith et E. M. Mortenson, *Ibid.* **78**, 3932 (1956).
²⁷A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264 (1958).
²⁸J. S. Jen et T. D. Thomas, *J. Elect. Spect. and Rel. Phen.* **4**, 43 (1974).
²⁹T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4184 (1970).
³⁰D. W. Davis, J. M. Hollander, D. A. Shirley et T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.* **52**, 3295 (1970).
³¹T. D. Thomas, *Ibid.* **52**, 1373 (1970).
³²D. W. Davis, D. A. Shirley, T. D. Thomas, *Electron Spectroscopy*, D. A. Shirley Ed., North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 707.
³³P. Finn, R. K. Pearson, J. M. Hollander et W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **10**, 378 (1971).
³⁴K. B. Harvey et G. B. Porter, *Introduction à la Chimie Physique Minérale*, Dunod, Paris, 1967, p. 146.
³⁵D. A. Schweigart et D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5599 (1972).
³⁶A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, San Francisco et London, 1963.
³⁷D. A. Allison, G. Johansson, C. J. Allan, U. Gelius, H. Siegbahn, J. Allison et K. Siegbahn, *J. Elect. Spect. and Relat. Phen.* **1**, 269 (1972/73).
³⁸E. M. Moore et M. E. Hobbs, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 411 (1949).
³⁹J. W. Baker et L. G. Groves, *J. Chem. Soc.* 1144 (1939).
⁴⁰J. J. Conradi et W. C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1785 (1953).
⁴¹J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* McGraw-Hill, New York, pp. 85–88 (1970).
⁴²D. F. Larder, *J. Chem. Educ.* **43**, 490 (1966).
⁴³E. A. Guggenheim, *Trans. Far. Soc.* **45**, 714 (1949).
⁴⁴J. W. Smith, *Trans. Far. Soc.* **46**, 394 (1950).
⁴⁵Y. Gounelle et J. Jullien, *Bull. Soc. Chim.* 4835 (1968).
⁴⁶H. Bodot et J. Jullien, *J. Chim. Phys.* **56**, 820 (1959).
⁴⁷H. Bodot et J. Jullien, *Bull. Soc. Chim.* 1488 (1962).