

## Recherches théoriques sur la structure électronique de molécules contenant des atomes hybridés en $sp$

V. L'allène

ALAIN PELLÉGATTI

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Reçu le 4 avril, 1967

La structure de la molécule d'allène est étudiée à l'aide de la méthode LCAO améliorée. On met en évidence la nécessité d'introduire d'une part l'interaction des systèmes  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  avec les liaisons C-H et d'autre part un déplacement d'électrons dans les liaisons C-H. La distance interatomique  $C_1-C_2$  est alors bien retrouvée et les charges nettes, presque nulles, sont en accord avec ce que suggère la réactivité chimique de la molécule. La transition permise  $A_1 \rightarrow B_2$  est trouvée en bonne place; les trois autres étant un peu basses. Le problème de la réduction des intégrales faisant intervenir la couche  $1s$  est abordé.

The improved LCAO theory is used to study the structure of the allene molecule. We show that we must introduce on the one hand the interaction of the  $\pi$  and  $\bar{\pi}$  systems with the C-H bonds and on the other hand an electrons displacement in the C-H bonds. The bond distance  $C_1-C_2$  is then found in good agreement with the experimental value and the net charges, almost null, are in agreement with what suggests the chemical reactivity of the molecule. The allowed transition  $A_1 \rightarrow B_2$  is found at the right place; the other three being a little low. The problem of the integrals reduction, making to intervene the  $1s$  shell, is approached.

Die Struktur von Allen wird mit Hilfe der verbesserten LCAO-Methode untersucht. Es wird gezeigt, daß eine Wechselwirkung zwischen  $\pi$ - und  $\bar{\pi}$ -System mit den C-H-Bindungen und eine Elektronenverschiebung längs der C-H-Bindungen eingeführt werden müssen. Der  $C_1-C_2$ -Bindungsabstand stimmt mit der Erfahrung überein. Die Nettoladungen sind fast Null, wie die chemische Reaktivität zeigt. Der erlaubte Übergang  $A_1 \rightarrow B_2$  wird gut plaziert angegeben; aber die drei anderen liegen ein wenig zu tief. Das Problem der Integralreduktion mit  $1s$ -Atomorbitalen wird behandelt.

Jusqu'à présent, nos recherches portant sur les molécules contenant des atomes hybridés en  $sp$  ont été dirigées vers deux types de molécules: celles, linéaires, comme l'acétylène, qui possèdent deux systèmes insaturés équivalents  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  se déduisant l'un de l'autre par une rotation de  $90^\circ$  autour de l'axe principal de la molécule et celles, planes, comme le vinylacétylène, qui, bien que possédant une «triple liaison», peuvent être traitées comme des molécules «éthyléniques» à cause de la séparation des fonctions d'onde en deux classes:  $\sigma$  et  $\pi$  (en ce qui concerne, tout au moins, les caractéristiques électroniques  $\pi$  de l'état fondamental et des premiers états excités), orthogonales et d'énergie différente [8]. Dans cet article nous aborderons un troisième type de molécules: celles possédant deux systèmes insaturés  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  équivalents mais ne se déduisant pas l'un de l'autre par une simple rotation. C'est le cas des cumulènes à nombre impair d'atomes de carbone, dont le premier terme est l'allène.

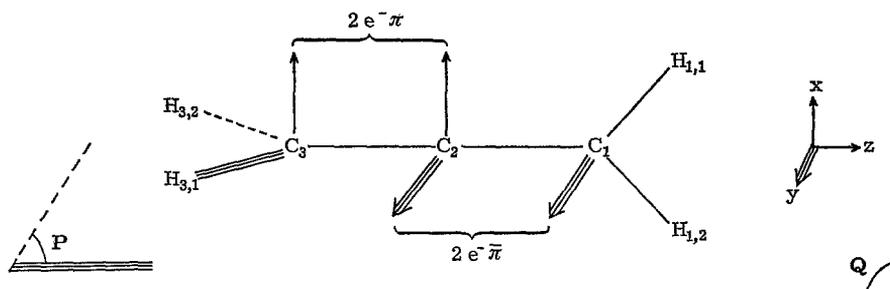


Fig. 1. Structure de l'allène

### Structure de la molécule d'allène

La molécule appartient au groupe de symétrie  $D_{2d}$ . L'atome central hybridé en  $sp$  est relié à deux groupements méthylènes situés dans des plans perpendiculaires  $P$  et  $Q$ . Les notations sont précisées sur la Fig. 1; les caractéristiques géométriques sont les suivantes [12, 15]:

$$d_{C_1C_2} = 1,309 \text{ \AA} ; d_{C_1H_{1,1}} = 1,067 \text{ \AA} ; \sphericalangle H_{1,1}C_1H_{1,2} = 116,6^\circ .$$

#### 1. Etude des systèmes insaturés supposés isolés

En premier lieu, nous avons étudié le système formé par les quatre orbitales:  $x_3, x_2, y_2$  et  $y_1$  en supposant toutes les autres liaisons localisées. Cette étude a été effectuée, comme les travaux antérieurs, à l'aide de la méthode LCAO améliorée [2, 3]. A la cohérence des charges électroniques, nous obtenons les fonctions d'onde avec leurs énergies associées:

$$\begin{cases} \varphi_1 = 0,643 x_3 + 0,766 x_2 & e_1 = e_2 = -14,182 \text{ eV} \\ \varphi_2 = 0,643 y_1 + 0,766 y_2 & \\ \varphi_3 = 0,766 x_3 - 0,643 x_2 & e_3 = e_4 = - 0,025 \text{ eV} \\ \varphi_4 = 0,766 y_1 - 0,643 y_2 & \end{cases}$$

$x_i$  et  $y_i$  représentant les orbitales atomiques orthogonalisées. Les charges nettes portées par les atomes de carbone valent:  $Q_1 = Q_3 = +0,180$  et  $Q_2 = -0,360$ , correspondant aux charges effectives:  $Z_1 = Z_3 = 3,313$  et  $Z_2 = 3,124$ . L'indice de liaison  $l_{12}$  vaut 0,985; ce qui entraîne pour la distance  $d_{12}$  une valeur de 1,319 Å en appliquant la formule:  $d_{pq} (\text{Å}) = \sqrt{\frac{3,25}{Z}} (1,48 - 0,17 l_{pq})$  [8], où  $\bar{Z} = \frac{1}{2} (Z_p + Z_q)$ .

Les niveaux excités monoélectroniques  $B_2, B_1, A_2$  et  $A_1$  sont respectivement situés au-dessus de l'état fondamental  $A_1$  à: 8,73 - 7,58 - 7,33 et 7,14 eV. Le spectre ultraviolet de l'allène a été très peu étudié; les travaux les plus importants, auxquels nous nous référerons, sont ceux de L. H. SUTCLIFFE et A. D. WALSH [16]. Le spectre comprend une région de faible intensité comprise entre 2030 et 1770 Å (soit: 6,10 et 7,00 eV); dans cette région, de faibles maximums sont visibles 1860—1830 et 1810 Å (soit respectivement: 6,67 - 6,77 et 6,85 eV). Suit un domaine de plus forte absorption s'étendant de 1770 à 1600 Å (7,00 à 7,75 eV), présentant un maximum d'intensité vers 1710 Å (7,25 eV). Ensuite, à partir de 1550 Å (8,0 eV) débutent deux séries de RYDBERG qui convergent vers 1220 Å (10,19 eV). Seule la transition  $A_1 \rightarrow B_2$  est permise et elle doit donc correspondre

au maximum situé à 7,25 eV. Nous voyons donc qu'il y a des écarts importants entre les résultats théoriques et expérimentaux. D'autre part, les fortes charges nettes électroniques observées sont *a priori* assez surprenantes pour une molécule comme l'allène. Ces écarts sont sans doute dus à une trop grande simplification des systèmes insaturés étudiés.

## 2. Extension des systèmes conjugués aux groupements $\text{CH}_2$

Dans la molécule d'allène, il n'y a pas séparation entre les fonctions d'onde décrivant les électrons mobiles des liaisons « doubles » et celles décrivant les électrons des liaisons C-H supposées localisées. En effet, les fonctions d'onde des orbitales atomiques  $2p_x$  des atomes de carbone 2 et 3, par exemple, ne sont pas orthogonales aux fonctions d'onde décrivant les électrons des liaisons  $\text{C}_1\text{-H}_{1,1}$  et  $\text{C}_1\text{-H}_{1,2}$ ; si bien que nous n'avons pas le droit de restreindre le problème à celui des seuls électrons provenant des quatre orbitales  $2p$  pures des trois atomes de carbone:  $y_1, y_2, x_2, x_3$ , placées dans le squelette formé par les deux liaisons « simples » C-C et les quatre liaisons C-H. Cependant, sans introduire tous les électrons de la molécule, nous pouvons extraire deux systèmes équivalents  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  possédant chacun un plan d'antisymétrie (respectivement  $P$  et  $Q$ ) et un système de symétrie différente orthogonal à chacun des systèmes  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  qui constituera le squelette.

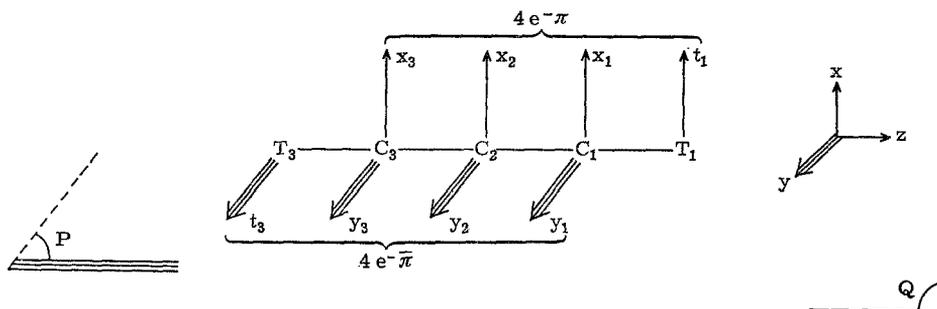


Fig. 2. Orbitales de base pour le calcul théorique

Pour cela, il suffit de construire les orbitales moléculaires non pas sur les orbitales atomiques que suggère la notion de liaisons localisées, c'est-à-dire sur des atomes  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_3$  hybridés en  $sp_2$  et sur des atomes d'hydrogène isolés, mais sur des atomes de carbone  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_3$  hybridés en  $sp$  comme l'atome central et en remplaçant les orbitales atomiques des atomes d'hydrogène par des combinaisons linéaires de symétrie convenable. Par exemple, à la place des orbitales  $h$  des atomes  $\text{H}_{1,1}$  et  $\text{H}_{1,2}$ ,

nous prendrons:  $t_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(h_{1,1} - h_{1,2})$  et  $u_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(h_{1,1} + h_{1,2})$ ,  $s$  désignant l'intégrale de recouvrement entre les orbitales  $h_{1,1}$  et  $h_{1,2}$ . L'orbitale  $t_1$  a la même symétrie que les orbitales  $2p_x$  des atomes de carbone. L'orbitale  $u_1$  a une symétrie convenable pour se combiner avec les orbitales  $2s$  et  $2p_z$  des atomes de carbone.

De même, pour les orbitales des atomes  $\text{H}_{3,1}$  et  $\text{H}_{3,2}$ , nous avons:  $t_3 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(h_{3,1} - h_{3,2})$  et  $u_3 = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(h_{3,1} + h_{3,2})$ .

Le problème de l'allène se ramène donc à celui de deux systèmes  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  équivalents, possédant chacun quatre électrons, construits respectivement sur les orbitales :  $t_1, x_1, x_2, x_3$  et  $t_3, y_3, y_2, y_1$ , placées dans le squelette formé par les noyaux des sept atomes de la molécule, les électrons  $1s$  des atomes de carbone, les électrons des liaisons «simples»  $C_1-C_2, C_2-C_3$  et ceux des liaisons fictives entre l'atome  $C_1$  et l'atome fictif  $T_1 = (H_{1,1}, H_{1,2})$  d'une part, l'atome  $C_3$  et l'atome fictif  $T_3 = (H_{3,1}, H_{3,2})$  d'autre part. Le symbole  $(H_{1,1}, H_{1,2})$ , par exemple, signifie simplement que les deux atomes d'hydrogène interviennent dans l'atome fictif correspondant. La Fig. 2 schématise les orbitales atomiques de base.

### 3. Problèmes posés par le calcul des intégrales électroniques

La structure des orbitales atomiques de base complique légèrement le calcul des intégrales électroniques par rapport aux problèmes que nous avons traités jusqu'à présent. Une première difficulté apparaît pour expliciter l'opérateur potentiel créé par le coeur  $T^+$  correspondant au départ d'un électron porté par l'orbitale fictive  $t$  ainsi que pour évaluer l'intégrale  $W_{tt}$  qui représente l'énergie d'un électron dans le coeur de cet atome fictif. Le calcul de ces termes nécessite la connaissance des fonctions d'onde moléculaires décrivant le squelette. Dans l'ignorance où nous sommes de celles-ci, si nous supposons que les diverses liaisons *ne sont pas polaires* et que les orbitales atomiques de la molécule ne sont pas déformées (c'est-à-dire, par exemple, si nous prenons pour  $h$  des orbitales  $1s$ ), alors, le coeur correspondant à une orbitale  $t$  est constitué par les deux noyaux d'hydrogène qui lui sont associés, entourés chacun par un «demi-électron». Les orbitales  $h$  étant de même nature, la formule de MULLIKEN s'applique avec une précision suffisante; il en résulte les relations:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_a^+ = -\frac{1}{r_{a,1}} - \frac{1}{r_{a,2}} + \frac{1}{2} (h_{a,1}^2 + h_{a,2}^2) \\ W_{t_a t_a} = W_H - \left( \frac{1}{r_{a,1}}, h_{a,2}^2 \right) + \left( \frac{1}{4} - \frac{s^2}{8} \right) (h_{a,1}^2, h_{a,1}^2) + \left( \frac{1}{2} - \frac{s^2}{8} \right) (h_{a,1}^2, h_{a,2}^2), \end{array} \right.$$

$W_H$  étant l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. De même, le potentiel créé par la répartition  $t_a^2$  est égal à celui créé par:

$$\frac{1}{2} (h_{a,1}^2 + h_{a,2}^2).$$

Une autre difficulté apparaît pour évaluer certaines intégrales. C'est par exemple le cas des intégrales hybrides où d'un même coté de l'opérateur  $\frac{1}{r_{ij}}$  se mélangent des fonctions atomiques  $1s$  et  $2p\pi$ . Nous avons admis que la formule de MULLIKEN pouvait s'appliquer à de telles distributions électroniques. Afin de réduire le plus possible l'erreur introduite, chaque fois qu'il a été possible de le faire, nous avons appliqué cette formule à une répartition  $t\pi$  plutôt que  $h\pi$  puisque l'orbitale  $t$ , par sa symétrie, s'apparente à une orbitale  $\pi$  et que l'approximation de MULLIKEN est d'autant meilleure que les orbitales sont de nature plus voisine. Voici à titre d'exemple l'expression d'une intégrale de coeur portant sur une orbitale  $t$  et une orbitale d'un atome de carbone quelconque  $\pi_C$ :

$$\begin{aligned}
(T_1^+, t_1 \pi_C) &= \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} \left[ -2 \left( \frac{1}{r_{1,1}}, h_{1,1} \pi_C \right) - S_{h_{1,1} \pi_C} \left( \frac{1}{r_{1,1}}, h_{1,2}^2 \right) - S_{h_{1,1} \pi_C} \left( \frac{1}{r_{1,1}}, \pi_C^2 \right) \right] \\
&\quad + \frac{1}{4} S_{t_1 \pi_C} [(h_{1,1}^2, h_{1,1}^2) + 2(h_{1,1}^2, \pi_C^2) + (h_{1,1}^2, h_{1,2}^2)] \\
&\quad - \frac{S_{h_{1,1} \pi_C}}{4\sqrt{2(1-s)}} [(h_{1,1}^2, h_{1,1}^2) + (h_{1,1}^2, \pi_C^2)] \\
&\quad + \frac{s \cdot S_{h_{1,1} \pi_C}}{8\sqrt{2(1-s)}} [(h_{1,1}^2, h_{1,1}^2) + 2(h_{1,1}^2, \pi_C^2) + (h_{1,1}^2, h_{1,2}^2)].
\end{aligned}$$

Rappelons que l'on ne peut pas appliquer directement l'approximation de MULLIKEN à des intégrales dicentriques du type:  $(A^+, ab)$  ou  $\left(\frac{1}{r_a}, ab\right)$  [2]. Les diverses intégrales qui apparaissent, portant sur des orbitales atomiques ne pointant pas nécessairement l'une vers l'autre ou n'ayant pas leurs axes perpendiculaires ou parallèles, doivent être à leur tour décomposées en intégrales portant sur des orbitales d'orientation convenable, c'est-à-dire:  $s, \sigma, \pi, \bar{\pi}$  d'après les notations de Roothaan [13], par exemple.

#### 4. Remarques sur l'orthogonalisation des orbitales atomiques

L'orbitale  $t$  étant assimilable à une orbitale  $\pi$ , son orthogonalisation se fera avec celle des autres orbitales  $\pi$  et les propriétés qui en découlent lui seront également applicables. Pour les intégrales de coeur  $I_{pq}$  il n'y a aucun problème nouveau; c'est toujours la matrice  $(1 + S_{pq})^{-1/2}$  qui sert à les orthogonaliser. En ce qui concerne les intégrales biélectroniques, à part les intégrales du type  $(p^2, q^2)$ ,  $(p^2, \bar{q}^2)$  ou  $(p\bar{p}, q\bar{q})$ , toutes les autres sont nulles au nom de l'approximation de MULLIKEN (dans notre notation  $p$  représente  $\pi_p$ ). Mais alors que l'on avait déjà donné une formule d'orthogonalisation pour les intégrales  $(p^2, q^2)$  [2], qui s'appliquait également aux intégrales  $(p^2, \bar{q}^2)$  dans le cas des carbures acétyléniques [7], ici ce n'est plus le cas et chaque type d'intégrale ci-dessus doit être orthogonalisé suivant sa propre formule. Ceci est dû au fait que les deux systèmes insaturés  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  ne portent pas sur les mêmes atomes, ce qui supprime certaines simplifications. Ces propriétés se retrouvaient déjà dans l'allène, lorsque nous n'introduisons pas les groupements  $\text{CH}_2$ . Nous avons abouti aux formules suivantes:

$$\begin{aligned}
(p'^2, q'^2) &= (p^2, q^2) - \frac{1}{4} S_{pq}^2 [(p^2, p^2) + (q^2, q^2) - 2(p^2, q^2)] + \\
&\quad + \frac{1}{4} \sum_{k \neq p, q} S_{pk}^2 [(p^2, q^2) - (k^2, q^2)] + \frac{1}{4} \sum_{k \neq p, q} S_{qk}^2 [(p^2, q^2) - (k^2, p^2)]. \\
(p'^2, \bar{q}'^2) &= (p^2, \bar{q}^2) + \frac{1}{4} \sum_{k \neq p} S_{pk}^2 [(p^2, \bar{q}^2) - (k^2, \bar{q}^2)] + \frac{1}{4} \sum_{\bar{k} \neq \bar{q}} S_{\bar{q}\bar{k}}^2 [(p^2, \bar{q}^2) - (p^2, \bar{k}^2)]. \\
(p'\bar{p}', q'\bar{q}') &= (p\bar{p}, q\bar{q}) - \frac{1}{4} S_{pq}^2 [(p\bar{p}, p\bar{p}) + (q\bar{q}, q\bar{q}) - 2(p\bar{p}, q\bar{q})] + \\
&\quad + \frac{1}{8} \sum_{k \neq p, q} S_{pk}^2 [(p\bar{p}, q\bar{q}) - (q\bar{q}, k\bar{k})] + \frac{1}{8} \sum_{k \neq p, q} S_{qk}^2 [(p\bar{p}, q\bar{q}) - (p\bar{p}, k\bar{k})] + \\
&\quad + \frac{1}{8} \sum_{\bar{k} \neq \bar{p}, \bar{q}} S_{\bar{p}\bar{k}}^2 [(p\bar{p}, q\bar{q}) - (q\bar{q}, k\bar{k})] + \frac{1}{8} \sum_{\bar{k} \neq \bar{p}, \bar{q}} S_{\bar{q}\bar{k}}^2 [(p\bar{p}, q\bar{q}) - (p\bar{p}, k\bar{k})].
\end{aligned}$$

Par la suite, nous noterons  $t, x$  et  $y$  les orbitales atomiques orthogonalisées.

#### Etude théorique de l'interaction avec les liaisons C—H

Le traitement par la méthode LCAO améliorée de la molécule d'allène, telle que nous l'avons envisagée, nécessite entre autres la connaissance des facteurs de

réduction correspondant à des orbitales  $1s$ . Nous savons que le facteur de réduction relatif à l'intégrale monocentrique ( $1s_a^2, 1s_b^2$ ) est voisin de 0,50 [4], mais nous n'avons aucun renseignement sur celui relatif aux intégrales dicentriques ( $1s_a^2, 1s_b^2$ ) ni sur celui des intégrales où interviennent à la fois des orbitales  $1s$  et  $2p$ . Par analogie avec le procédé utilisé pour déterminer le facteur de réduction des intégrales coulombiennes ne portant que sur des orbitales  $2p\pi$ , qui consiste à utiliser des orbitales avec une charge effective  $Z$  réduite (1,85 pour le carbone), nous procéderons de même pour les intégrales portant exclusivement sur des orbitales  $1s$ . Pratiquement, nous utiliserons pour ces orbitales  $Z'_H = 0,50$ . Plus délicat est le problème de la réduction des intégrales où interviennent d'un côté de l'opérateur  $\frac{1}{r_{ij}}$  des orbitales  $1s$  et de l'autre côté des orbitales  $2p\pi$ . Dans l'ignorance absolue où nous sommes pour évaluer ce facteur, nous avons *postulé* qu'il était égal à la demi-somme des facteurs de réduction correspondants:  $\lambda_{(1s)(2p\pi)} = \frac{1}{2} [\lambda_{(1s)(1s)} + \lambda_{(2p\pi)(2p\pi)}]$ , en prenant pour paramètre variationnel la valeur moyenne du paramètre  $\rho = \zeta$ .  $R$  de l'intégrale ( $1s_a^2, 2p\pi_b^2$ ). Nous avons ensuite admis que ce facteur s'appliquait aux intégrales de coeur correspondantes.

D'autre part, de récents perfectionnements de la théorie ont été appliqués ici. Nous avons en particulier utilisé la loi de variation linéaire de l'intégrale  $W_{\pi p \pi p}$  en fonction de la charge effective  $Z_p$  [5]. Nous avons également utilisé le fait, mis en évidence soit à propos de l'étude des carbures acétyléniques [10] soit à propos de l'étude de la réduction des intégrales de coeur [5, 6], que le facteur de réduction d'une intégrale du type ( $A^{++}, ab$ ) doit être inférieur au facteur de réduction de l'intégrale coulombienne correspondante ( $a^2, b^2$ ), pour des valeurs du paramètre  $\rho$  inférieures à 4,0 approximativement. Ici, seules les intégrales: ( $T_1^+, t_1\pi_1$ ) et ( $C_1^{++}, \pi_1 t_1$ ) sont touchées par cette propriété; nous avons admis, étant donné l'incertitude régnant sur cette réduction, que l'orbitale  $t$  pouvait être assimilée dans ce cas à une orbitale  $\pi$  et avons alors utilisé le facteur de réduction correspondant; pour cela nous avons pris pour  $\rho = 0$  la valeur 0,41 pour ce facteur [5] et avons tracé une courbe affine de la courbe de réduction des intégrales coulombiennes qui la rejoint à  $\rho = 4$ . Cette courbe représente la variation du facteur de réduction de ces types d'intégrales de coeur en fonction du paramètre  $\rho$ .

### 1. Structure électronique du système

Un premier essai fait en adoptant pour charge effective des atomes celles des atomes neutres nous a conduit à des charges très différentes. Après plusieurs essais pour obtenir la cohérence des charges, nous avons abouti aux charges effectives:  $Z_H = 0,941$ ;  $Z_{C_1} = 3,376$  et  $Z_{C_2} = 3,264$  correspondant aux charges nettes:  $Q_T = -0,380$ ;  $Q_1 = +0,360$  et  $Q_2 = +0,040$  (rappelons que  $Q_H = \frac{1}{2} Q_T$ ). Nous obtenons les fonctions d'onde avec leurs énergies associées:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varphi_1 = 0,672t_1 + 0,608x_1 + 0,380x_2 + 0,188x_3 & e_1 = -20,006 \text{ eV} \\ \varphi_3 = -0,477t_1 - 0,046x_1 + 0,602x_2 + 0,638x_3 & e_3 = -16,579 \text{ eV} \\ \varphi_5 = 0,481t_1 - 0,525x_1 - 0,321x_2 + 0,625x_3 & e_5 = -5,464 \text{ eV} \\ \varphi_7 = -0,299t_1 + 0,594x_1 - 0,625x_2 + 0,409x_3 & e_7 = +2,177 \text{ eV} \end{array} \right.$$

$\varphi_2, \varphi_4, \varphi_6, \varphi_8$ , sont les fonctions moléculaires correspondant à l'autre système.

Ces fonctions fournissent les nouvelles charges nettes atomiques :

$$Q_T = -0,428; \quad Q_1 = +0,448; \quad Q_2 = -0,039 .$$

L'indice de liaison  $l_{12}$  est égal à 1,317; ce qui nous donne pour distance interatomique, en utilisant la formule:  $d_{pq}(\text{Å}) = \sqrt{\frac{3,25}{Z}} (1,46 - 0,13 l_{pq})$  relative aux atomes hybridés en  $sp$  [10]:  $d_{12} = 1,275 \text{ Å}$ . Les charges électroniques sont pratiquement cohérentes, et par analogie avec un phénomène souvent observé, nous pouvons dire que les charges nettes finales seront approximativement situées à la moitié des valeurs des charges postulées et obtenues. Ce qui nous donne environ :

$$Q_{T_1} = Q_{T_3} = -0,40; \quad Q_1 = Q_3 = +0,40; \quad Q_2 = 0,00 .$$

Les transitions monoélectroniques  $A_1 \rightarrow B_2 - A_1 \rightarrow B_1 - A_1 \rightarrow A_2$  et  $A_1 \rightarrow A_1$  placées par ordre d'énergie décroissante, valent alors respectivement: 7,53 - - 4,80 - 4,61 et 4,59 eV.

Ces résultats montrent que l'introduction des liaisons C-H ramène les énergies de transition électroniques à des valeurs très acceptables; la distance interatomique  $C_1-C_2$ , par contre, n'est pas très bonne. D'autre part, nous obtenons toujours des charges élevées; surtout entre les hydrogènes et les carbones terminaux. Il est logique de penser que le squelette  $\sigma$  va réagir sous l'influence de cette dissymétrie de charges; il s'en suivra donc un déplacement des électrons du squelette tendant à contrecarrer l'excès de charge apparu sur les atomes d'hydrogène. Nous pouvons donc espérer améliorer la description du système en introduisant un tel déplacement.

## 2. Introduction de la polarité des liaisons C-H

Dans l'incertitude où nous sommes pour évaluer le déplacement exact des électrons, nous avons admis arbitrairement que l'écoulement de charge de l'orbitale  $u$  de l'atome fictif T vers l'orbitale atomique  $sp$  du carbone pointant vers celui-ci était de 0,2 électron. Cette valeur a été choisie égale à la moitié de la charge nette de l'atome T obtenue dans l'essai précédent et ceci dans le but d'obtenir une charge nette sur les atomes d'hydrogène voisine de zéro, comme semble le suggérer l'expérience chimique. Aucun autre déplacement le long des liaisons localisées n'a été introduit. Seules les intégrales de coeur vont être modifiées par ce déplacement. Voici donc les divers facteurs de réduction utilisés dans ce cas :

$$\begin{array}{lll} \lambda_{h_{1,1}h_{1,1}} & = 0,500; & \lambda_{h_{1,1}h_{1,2}} = 0,812; & \lambda_{h_{1,1}h_{3,1}} = 0,986 \\ \lambda_{T_1\pi_1} & = 0,716; & \lambda_{T_1\pi_2} = 0,893; & \lambda_{T_1\pi_3} = 0,962 \\ \lambda_{\pi_1\pi_1} & = 0,569; & \lambda_{\pi_1\pi_2} = 0,794; & \lambda_{\pi_1\pi_3} = 0,930 \\ \lambda_{(T_1^+, t_{1\pi_1})} & = \lambda_{(1^{++}; \pi_1 t_1)} & = 0,590 . \end{array}$$

En partant de charges nettes nulles, nous aboutissons aux fonctions d'onde avec leurs énergies associées :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varphi_1 = 0,616t_1 + 0,657x_1 + 0,388x_2 + 0,196x_3 & e_1 = -19,926 \text{ eV} \\ \varphi_3 = -0,428t_1 - 0,133x_1 + 0,549x_2 + 0,705x_3 & e_3 = -16,207 \text{ eV} \\ \varphi_5 = 0,561t_1 - 0,459x_1 - 0,397x_2 + 0,563x_3 & e_5 = -4,947 \text{ eV} \\ \varphi_7 = -0,350t_1 + 0,583x_1 - 0,625x_2 + 0,383x_3 & e_7 = +2,740 \text{ eV} . \end{array} \right.$$

D'où les charges nettes, l'indice de liaison et la distance interatomique :

$$Q_T = +0,05; \quad Q_1 = -0,15; \quad Q_2 = +0,20$$

$$l_{12} = 1,291; \quad d_{12} = 1,291 \text{ \AA}.$$

Si on admet ici aussi une moyenne entre les charges nettes postulées et obtenues, nous aurons finalement :

$$Q_T = +0,025; \quad Q_1 = -0,075; \quad Q_2 = +0,100,$$

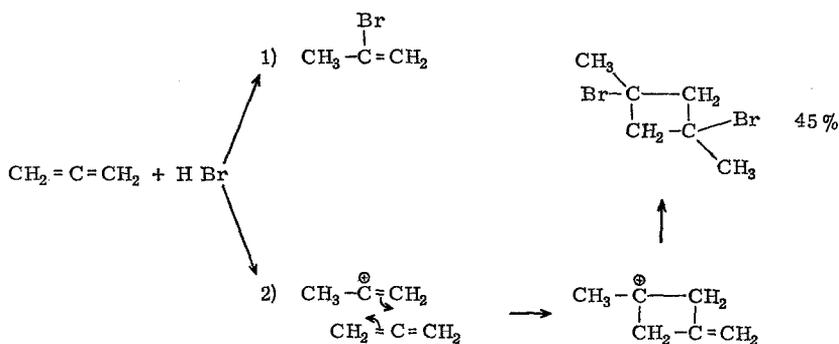
si bien que la valeur de 0,2 électron pour le déplacement est très acceptable, vu la presque neutralité obtenue. Les transitions monoélectroniques valent respectivement :

$$A_1 \rightarrow B_2: 7,40 \text{ eV}; \quad A_1 \rightarrow B_1: 4,86 \text{ eV}; \quad A_1 \rightarrow A_1: 4,73 \text{ eV}; \quad A_1 \rightarrow A_2: 4,64 \text{ eV}.$$

### Discussion des résultats

La valeur calculée de la distance interatomique  $C_1-C_2$  ne diffère de la valeur expérimentale que par 0,018 Å. Nous pouvons donc voir que la formule reliant la distance interatomique à l'indice de liaison pour des atomes hybridés en  $sp$  est restée très valable malgré l'introduction de l'interaction  $\sigma-\pi$  et de la polarité des liaisons C-H. Il est remarquable de constater que lorsque nous ne traitons que les électrons  $\pi$  et  $\bar{\pi}$ , nous obtenions déjà une bonne distance interatomique avec la formule relative à une liaison du type  $C_{sp}-C_{sp2}$ ; ces formules apparaissent donc comme étant très générales et très stables.

En ce qui concerne les charges électroniques, il est à remarquer que l'on obtient un atome de carbone central plus positif que ses voisins. Le résultat obtenu paraît être en accord avec ce que nous apprend la chimie de l'allène. Citons par exemple la suite de réactions mises en évidence par GRIESBAUM [I], conduisant à la formation de dérivés cyclobutaniques :



PETROV et FEDOROVA [II] donnent également un diagramme de charges avec un carbone central positif, ainsi que des réactions le confirmant. Toutefois, cette concordance ne constitue pas une justification absolue de notre résultat, car l'écart entre les valeurs des charges nettes des atomes de carbone central et terminaux est trop faible pour être le facteur prépondérant qui impose l'orientation des réactifs ioniques. C'est plutôt à l'énergie de polarisation qu'il faudrait s'adresser pour étudier convenablement toute la réactivité.

Pour les transitions électroniques, nous trouvons la transition permise  $A_1 \rightarrow B_2$  en excellente place. SUTCLIFFE et WALSH n'ont pas étudié le spectre en dessous de 6,1 eV, mais ils signalent par contre des travaux antérieurs sur l'éthylallène où on observe un premier pic très faible ( $\epsilon \sim 1$ ) à 2560 Å ( $\sim 4,84$  eV) et une bande vers 2300 Å ( $\sim 5,40$  eV) plus intense mais encore faible ( $\epsilon \sim 1000$ ), devant correspondre pour l'allène lui-même à une bande vers 5,4—5,5 eV. Nous suggérons que les trois transitions interdites calculées plus haut, bien que trouvées un peu basses, peuvent être responsables de cette absorption. En réalité, aucune conclusion rigoureuse n'est vraiment permise, étant donné le caractère malgré tout assez rudimentaire du procédé utilisé ici et des arbitraires qui subsistent en ce qui concerne d'une part les facteurs de réduction des intégrales lorsque la couche 1s intervient et d'autre part l'hypothèse simplifiée qui construit les orbitales atomiques des liaisons C-H sur des orbitales atomiques non déformées, hypothèse qui est certainement inexacte [2].

Un calcul fait par PARR et TAYLOR sans aucune réduction d'intégrales [9] conduit à un spectre électronique n'ayant aucun rapport avec l'expérience; mais dans certains essais, en utilisant une valeur de l'intégrale  $\beta_{12}$  ajustée sur l'éthylène ainsi qu'en introduisant l'hyperconjugaison, SERRÉ [14] obtient des résultats meilleurs, mais pas encore entièrement satisfaisants. Une nouvelle fois, la réduction des intégrales électroniques selon le procédé utilisé par la théorie LCAO améliorée, accompagnée de ses perfectionnements, paraît donc devoir donner des résultats assez proches de l'expérience et s'imposer dans ce genre de calculs.

Nous tenons à remercier ici M. le Professeur André JULG (Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille) pour les nombreuses discussions que nous avons eues avec lui sur ce sujet, et qui a bien voulu relire le manuscrit.

Les calculs numériques ont été effectués par nos soins sur l'ordinateur PB 250 du Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Marseille.

*Note ajoutée aux épreuves:* Après l'achèvement de notre travail est paru un article de B. LÉVY et G. BERTHIER [J. Chim. physique, **63**, 1375 (1966)], sur la molécule de propène, qui utilise une idée identique pour introduire les groupements  $\text{CH}_2$ . Une différence apparaît cependant dans l'évaluation des intégrales de coeur.

### Bibliographie

1. GRIESBAUM, K.: J. Amer. chem. Soc. **86**, 2301 (1964). — Angew. Chem. Int. **1964**, 697.
2. JULG, A.: J. Chim. physique **57**, 19 (1960).
3. — Tetrahedron **19** suppl. **2**, 25 (1963).
4. — Theoret. chim. Acta **2**, 134 (1964).
5. — Theoret. chim. Acta **6**, 26 (1966).
6. —, u. P. CARLES: Theoret. chim. Acta **7**, 103 (1967).
7. —, u. A. PELLÉGATTI: Theoret. chim. Acta **2**, 202 (1964).
8. — — Theoret. chim. Acta **2**, 396 (1964).
9. PARR, R. G., and G. R. TAYLOR: J. chem. Physics **19**, 497 (1951).
10. PELLÉGATTI, A., J. C. LIAUTARD et A. JULG: J. Chim. physique **62**, 1311 (1965).
11. PETROV, A. A., and A. V. FEDOROVA: Usp. Khim. **33** (1), 3 (1964).
12. RAO, K. N.: Symposium on molecular structure and spectroscopy, Ohio (1955).
13. ROTHAAAN, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
14. SERRÉ, J.: J. Chim. physique **53**, 284 (1956).
15. STOICHEFF, B. P.: Canad. J. Physics **33**, 811 (1955).
16. SUTCLIFFE, L. H., and A. D. WALSH: J. chem. Physics **19**, 1210 (1951). — J. chem. Soc. **1952**, 899.

Cet article recouvre en partie le travail d'une thèse de doctorat d'Etat ès-sciences physiques. Elle a été enregistrée au Centre National de la Recherche Scientifique sous le No.: A.O. 1378 à paraître; la soutenance aura lieu à la Faculté des Sciences de Marseille au mois de juillet 1967. Les autres articles entrant dans la composition de cette thèse sont les suivants:

1. JULG, A., u. A. PELLÉGATTI: Theoret. chim. Acta **2**, 202 (1964).
2. — — Theoret. chim. Acta **2**, 210 (1964).
3. — — Theoret. chim. Acta **2**, 396 (1964).
4. PELLÉGATTI, A.: C.R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris **259**, 2235 (1964).
5. —, J. C. LIAUTARD et A. JULG: J. Chim. physique **62**, 1311 (1965).
6. — Theoret. chim. Acta **6**, 109 (1966).
7. ČÍŽEK, J., et A. PELLÉGATTI: Intern. J. Quant. Chem. (Sous presse, 1967).
8. BÉNARD, M., J. ČÍŽEK, A. PELLÉGATTI et R. POLÁK: Ann. Fac. Sc. Marseille (Sous presse, 1967).
9. JULG, A., et A. PELLÉGATTI: J. Chim. physique (Suos presse, 1967).

DR. ANDRÉ PELLÉGATTI  
Laboratoire de Chimie Théorique  
Faculté des Sciences  
F 13 Marseille, France