

Institut de Biologie Physico-Chimique, 13, rue Pierre Curie, Paris Vè.

## Étude théorique des densités de spin dans des ions négatifs pouvant présenter des phénomènes de quasi-dégénérescence

Par

J. P. MALRIEU, A. PULLMAN et M. ROSSI\*

Des calculs sans contrainte de spin (avec projection) sont effectués dans la systématique de Pariser et Parr sur l'ion négatif du toluène dans les deux cas de symétrie possibles (antisymétrique et symétrique), dans un modèle inductif et dans un modèle hyperconjugué. Le modèle inductif paraît plus convenable pour rendre compte de l'ordre des densités de spin en position ortho-meta, et de la différence d'énergie entre les deux états quasidégénérés, telle qu'elle a été évaluée par TUTTLE par étude de l'influence de la température sur les couplages R.P.E. Un tel mélange des configurations permettrait d'expliquer les faibles densités positives sur l'axe de symétrie. Les calculs similaires pour l'ion négatif de la pyrazine conduisent à l'idée qu'un phénomène analogue et de sens inverse pourrait intervenir pour cette molécule.

Unrestricted Hartree-Fock calculations have been made in the Pariser and Parr's approximations for the symmetrical and antisymmetrical negative ion of toluene. Purely inductive and purely hyperconjugative models are compared. The inductive model seems to be more convenient to reproduce the relative order of ortho-meta spin densities, and the energetical gap between the two nearly-degenerated states, as evaluated by TUTTLE from the thermal dependence of E.S.R. splittings. Such a mixing of states would explain the weak positive spin densities on the axis of symmetry. Similar calculations on the negative ion of pyrazine suggest that an analogous phenomenon, but with reversed sign, could occur in that molecule.

Wir wandten das uneingeschränkte Hartree-Fock-Verfahren (mit Projektion) in Pariser-Parr-Näherung auf die beiden energieärmsten Zustände (antimetrisch und symmetrisch) des Toluol-Anions an und verglichen ein induktives mit einem hyperkonjugierten Modell. Das induktive Modell scheint sowohl das Verhältnis der Spindichten in ortho- und meta-Stellung als auch die Energiedifferenz zwischen den beiden quasientarteten Zuständen besser wiederzugeben, wie sie von TUTTLE aus der Temperaturabhängigkeit der ESR-Aufspaltung bestimmt worden ist. Eine Kombination der beiden Zustände würde die schwach positiven Dichten auf der Symmetrieachse erklären. Entsprechende Rechnungen für das Pyrazin-Anion deuten auf ein analoges Phänomen, mit umgekehrter Termfolge.

On sait que les mesures de résonance paramagnétique électronique conduisent à une équi-répartition des densités de spins dans l'ion négatif du benzène [32]. Ce résultat est interprété couramment\*\* dans la théorie de Hückel en admettant que l'électron célibataire utilise également les deux plus basses orbitales libres dégénérées du benzène, soit :

\* Adresse permanente: Università di Padova, Istituto di Chimica Fisica, Via Loredan 4, Padova, Italie.

\*\* Il est bien connu qu'en toute rigueur, d'après le théorème de Jahn-Teller, l'anion du benzène n'a pas la symétrie  $D_{6h}$  mais une symétrie inférieure. L'équipartition des densités de spin s'interprète alors en faisant appel à l'existence d'un phénomène vibronique entre deux configurations d'égale énergie et de symétries différentes [McCONNELL, HOBEY et McLACHLAN: J. chem. Physics 33, 1695 (1960); 34, 1, 13 (1961)].

$$\varphi_A = \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$$

$$\varphi_S = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6)$$

où les  $\chi_i$  sont les orbitales atomiques des carbones. Cette représentation a l'avantage de permettre de prévoir qualitativement l'effet de l'introduction d'un substituant faiblement perturbateur sur la répartition des densités de spin: au premier ordre, la variation d'énergie d'une orbitale [11] est égale au produit de la variation de l'intégrale coulombienne de l'atome perturbé, par le carré du coefficient de l'orbitale atomique correspondante dans la molécule initiale. Pour un substituant introduit en position 1 ou 4 du benzène, l'énergie de l'orbitale  $\varphi_A$  (antisymétrique par rapport au plan de symétrie orthogonal au plan de la molécule) n'est donc pas modifiée, mais l'orbitale  $\varphi_S$  (symétrique) monte ou descend dans l'échelle des énergies selon que le substituant est du type répulsif ou attractif vis à vis des électrons. Ainsi, l'électron célibataire de l'ion négatif le plus stable de la molécule substituée utilise selon le cas, soit l'orbitale  $\varphi_A$  non modifiée, soit une orbitale  $\varphi_S$  légèrement modifiée. Dans le premier cas l'ion devrait présenter des densités de spin nulles ou faiblement négatives sur l'axe  $C_1 C_4$  et fortes ailleurs, dans le second cas au contraire les densités de spin sur l'axe sont les plus fortes.

*Grosso modo*, ce modèle simple rend effectivement compte des faits expérimentaux connus pour l'ion négatif du toluène [5] (premier cas) et pour celui de la pyrazine [8, 30] (second cas). Le calcul effectif par la méthode de Hückel confirme ces considérations lorsque des paramètres raisonnables sont utilisés pour l'azote hétérocyclique [8] et pour le substituant méthyle [5, 15]\*. Des calculs de densités de spin par la méthode «open-shell» de ROOTHAN [26] tant pour l'anion du toluène [12] que pour celui de la pyrazine [21] confirment également ce modèle orbital.

Dans le cas du toluène, toutefois, en raison de la faiblesse de la perturbation due au méthyle, les deux orbitales symétrique et anti-symétrique sont relativement proches et il a été suggéré [7] qu'un mélange de l'état fondamental et de l'état excité pouvait exister dans l'ion par l'intervention de phénomènes vibroniques ou thermiques, ceci permettant d'expliquer que les densités de spin observées sur l'axe de symétrie de la molécule ne sont pas nulles comme le prévoit la théorie de Hückel ni négatives comme une méthode sans contrainte de spin les donne généralement, mais faiblement positives. L'existence d'un phénomène de ce genre semble confirmé par l'observation récente [31] que le spectre de résonance paramagnétique électronique de l'anion du toluène dépend légèrement de la température: en admettant une loi statistique, la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux états de l'ion a été estimée de l'ordre de 1,5 à 2 kcal/mole soit 0,07 à 0,09 eV. Le seul calcul perfectionné de l'anion du toluène portant sur l'état fondamental,

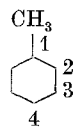
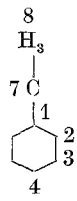

\* Lors d'une discussion des effets hypsochromes naturels par substitution méthylique [2, 3, 25], il a été montré que l'évolution appropriée de l'ordre des orbitales ne pouvait être obtenue dans un modèle hyperconjugué raisonnable ne comportant pas de paramètre inductif sur le carbone substitué. L'attention a été récemment attirée de nouveau sur ce fait par LADZINS et KARPLUS [15], soulignant que l'ordre approprié de  $\varphi_A$  et  $\varphi_S$  pour le toluène ne pouvait être obtenu avec les paramètres de COULSON et CRAWFORD pour le méthyle [10]. Nous avons vérifié que les résultats peu satisfaisants obtenus par le modèle hyperconjugué dans le calcul d'anions de pyrazine substitués [18] sont liés à l'emploi de ces mêmes paramètres.

il nous a paru intéressant de faire une étude théorique des deux états possibles tant au point de vue de leurs énergies relatives que des densités de spin.

D'autre part, en ce qui concerne l'anion de la pyrazine, une dégénérescence analogue (mais inverse) ne peut pas être exclue *a priori*: en effet, bien que le modèle de Hückel habituel semble indiquer ici un écart des deux orbitales libres plus grand que pour le toluène, la représentation de l'anion à l'aide des orbitales self-consistantes virtuelles de la molécule-mère indique l'existence de deux états d'énergies très voisines (voir tableau). Nous avons donc fait pour la pyrazine, la même étude que pour le toluène.

Les calculs des anions ont été faits par la méthode self-consistante sans contrainte de spin [4, 24] avec introduction des approximations usuelles de PARISER et PARR [23] complétées par la réduction empirique des  $W_{2p}$  particulièrement nécessaire dans le cas de molécules non purement hydrocarbonées [29, 28]. Deux modèles ont été employés pour représenter l'effet du méthyle, l'un seulement inductif, analogue à celui de FLURRY et LYKOS [12], l'autre seulement hyperconjugué. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles (Pariser — Parr) hyperconjugués pour le méthyle [20, 14, 22]. Nous avons vérifié que les trois modèles

Tableau

méthode symétrie de l'ion	$\mathcal{A}$	SCF fondamental		SCF sans contrainte de spin (d)				$Q_{\text{exp}}$	
		A	S	A		S			
(a) 	$\mathcal{A}$	1,66*	1,75	1,57*		1,67		(e)	
	$\Delta E$	0,09		0,10					
	1	0	0,316	-0,098	-0,030	0,358	0,315	0,030	
	2	0,250	0,078	0,299	0,265	0,041	0,061	0,228	
	3	0,250	0,091	0,309	0,270	0,043	0,066	0,242	
	4	0	0,346	-0,121	-0,041	0,469	0,430	0,026	
(b) 	$\mathcal{A}$	1,89	1,63*	1,69		1,43*			
	$\Delta E$	0,25		0,26					
	1	0,000	0,290	-0,106		0,343			
	2	0,250	0,089	0,307		0,084			
	3	0,250	0,064	0,302		-0,008			
	4	0	0,284	-0,106		0,386			
	7	0	0,025	0,003		0,000			
	8	0	0,095	-0,013		0,116			
(c) 	$\mathcal{A}$	1,57	1,49*	1,48		1,37*			
	$\Delta E$	0,08		0,11					
	C	0,250	0,097	0,307	0,268	0,041	0,066	0,107	0,125
	N	0	0,305	-0,114	-0,036	0,418	0,369	0,288	0,250

$\mathcal{A}$  désigne les deux premières affinités électroniques de la molécule (eV),  $\Delta E$  est la valeur absolue de la différence d'énergie des ions symétrique et antisymétrique (eV), (a) modèle inductif pur, (b) modèle hyperconjugué pur, (c) pyrazine, (\*) anion le plus stable, (d) quand deux valeurs des densités sont données, la seconde correspond au calcul après projection de spin, (e) référence [5] avec  $Q = 22,5$ , (f) référence [8], (g) évaluées par STONE et MAKI [30].

essentiels donnaient des résultats très voisins. Les valeurs reportées ici correspondent au modèle hyperconjugué de MORITA [20]. Les paramètres utilisés pour l'azote sont les paramètres habituels de la littérature, ( $\beta_{\text{CN}} = -2,5 \text{ eV}$ ,  $(\text{NN}, \text{NN}) = -12,27 \text{ eV}$ ) à la différence toutefois du  $W_{2p}$ . Les valeurs des  $W_{2p}$  utilisées sont respectivement pour C, H et N:  $-9,5$ ,  $-8$  et  $-11,1 \text{ eV}$  au lieu des valeurs non réduites  $-11,5$ ,  $-10,26$  et  $-14,1 \text{ eV}$  [28]. La technique variationnelle utilisée a été la méthode des combinaisons linéaires récemment développée par l'un de nous [27]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau à côté des quantités correspondantes obtenues lorsque l'on représente l'ion à l'aide des orbitales virtuelles d'un calcul self-consistant de l'état fondamental de la molécule-mère dans les mêmes approximations.

En ce qui concerne les ions calculés par la méthode sans contrainte de spin il est bien connu [16] que la fonction d'onde obtenue n'est pas fonction propre de  $S^2$  et que l'annihilation des composantes superflues est nécessaire. La projection complète pour des molécules de ce genre présente toutefois des difficultés pratiques et on se borne généralement à annihiler la composante de la multiplicité immédiatement supérieure [1]. Les valeurs des densités de spin après cette projection sont indiquées dans le tableau pour les deux cas où celle-ci présente un intérêt (voir la discussion).

### Résultats et discussion

Le tableau rassemble les résultats de calculs obtenus pour les différents modèles. Leur examen appelle quelques remarques générales. Tout d'abord, la méthode sans contrainte de spin ne modifie pas les tendances essentielles obtenues en utilisant les orbitales virtuelles d'un état fondamental self-consistant: en particulier, les affinités électroniques pour les états  $A$  et  $S$  sont dans le même ordre pour les trois cas et leurs valeurs numériques sont relativement peu modifiées. Qui plus est, les valeurs de la différence d'énergie entre les deux formes des ions sont manifestement très peu sensibles à la levée de la restriction de spin. Enfin la tendance générale de la répartition des densités de spin n'est pas modifiée bien que, naturellement, les valeurs numériques le soient fortement et que des densités de spins négatives apparaissent sur les positions où l'on pouvait raisonnablement les attendre. En ce qui concerne plus particulièrement le problème envisagé ici, les résultats concernant le toluène semblent d'une part indiquer la supériorité d'un modèle purement inductif sur le modèle purement hyperconjugué, d'autre part, confirmer la possibilité d'intervention du phénomène de quasi-dégénérescence dans l'ion.

En effet, l'insuffisance du modèle purement hyperconjugué apparaît clairement dès l'examen de la stabilité relative des ions: dans ce modèle l'ion symétrique apparaît nettement plus stable que l'ion antisymétrique avec une différence énergétique probablement trop élevée pour permettre un mélange thermique des deux états. D'autre part, les densités de spin calculées dans les deux types d'ions sont irréconciliables, même dans l'éventualité d'un mélange, avec les résultats expérimentaux qui indiquent une densité plus importante sur les carbones en *méta* que sur les carbones en *ortho* (cette conclusion ne serait pas modifiée par l'annihilation des composants du quadruplet).

Le modèle inductif pur ne présente aucun de ces inconvénients. L'ordre des énergies des orbitales et celle des ions est satisfaisant. D'autre part, l'ordre de

grandeur du  $\Delta E$  calculé est tout à fait compatible avec l'évaluation de TUTTLE [31]. De plus la répartition des densités de spin dans les deux formes de l'ion est telle qu'un mélange des deux états avec une intervention de l'état excité pour 10 à 15% permettrait de reproduire les résultats expérimentaux de façon remarquablement satisfaisante.

Ajoutons une remarque à propos des méthodes et des modèles: nos conclusions obtenues par une méthode perfectionnée sont identiques à celles obtenues par la méthode de Hückel [15] en ce qui concerne les possibilités d'un modèle purement hyperconjugué du méthyle\*. Le fait que le modèle inductif pur rende compte des faits expérimentaux ne peut toutefois être considéré comme déniait toute existence au phénomène d'hyperconjugaison dont l'importance possible pour l'explication des constantes de couplage des protons du groupement méthyle a été invoquée [6]. En fait, en combinant les deux modèles précédemment utilisés nous avons vérifié que l'on peut, comme en méthode de Hückel, ramener les orbitales dans l'ordre approprié ( $\Delta E = 0,13$  eV). En ce qui concerne la stabilité des ions et les densités sur le noyau aromatique ceci rejoint les conclusions annoncées par COLPA et DE BOER [9].

En ce qui concerne l'anion de la pyrazine, les résultats concernant les énergies tendraient à suggérer la possibilité d'un phénomène comparable, l'écart des états étant du même ordre de grandeur que dans le toluène. Quant aux densités de spin calculées, l'écart entre  $\rho_C$  et  $\rho_N$  dans l'anion le plus stable (symétrique) est trop élevé par rapport aux valeurs expérimentales, et l'intervention de l'état anti-symétrique pour environ 20% donnerait des valeurs satisfaisantes. Il est évident, toutefois, que ces résultats n'ont qu'une valeur indicative. Le problème de la pyrazine sera repris par l'un de nous dans une étude plus générale des déformations stabilisatrices du squelette des molécules ionisées par rapport aux configurations nucléaires d'équilibre de l'état fondamental [19].

### Bibliographie

- [1] AMOS, T., and L. C. SNYDER: J. chem. Physics **41**, 1773 (1964).
- [2] BERGMANN, E. D., G. BERTHIER, Y. HIRSBERG, E. LOEWENTHAL, A. PULLMAN, et B. PULLMAN: Bull. Soc. chim. **18**, 669 (1951).
- [3] BERTHIER, G.: Thèse, Paris (1951).
- [4] — J. Chim. physique **51**, 363 (1954).
- [5] BOLTON, J. R., and A. CARRINGTON: Mol. Physics **4**, 497 (1961).
- [6] — —, and A. D. McLACHLAN: Mol. Physics **5**, 31 (1962).
- [7] — —, A. FORMAN, and L. E. ORGEL: Mol. Physics **5**, 43 (1962).
- [8] CARRINGTON, A., and J. DOS SANTOS-VEIGA: Mol. Physics **5**, 20 (1962).

\* Nous avons par ailleurs comparé les potentiels d'ionisation et les moments dipolaires obtenus dans ces deux modèles. Le potentiel d'ionisation du benzène est de 9,25 d'après WATANABE [33] (par photoionisation) et WILKINSON [34] (par spectroscopie). Par ces mêmes méthodes HAMMOND *et al.* [13] d'une part, WATANABE [33] de l'autre, obtiennent 8,82 eV comme potentiel d'ionisation du toluène. Les calculs théoriques donnent généralement des résultats excessifs par applications du théorème de Koopmans aux calculs SCF dans la méthode de Pariser et Parr. Compte tenu de la correction empirique des  $W_{2p}$  [23] nous obtenons 9,74 eV pour potentiel d'ionisation du benzène, 9,61 eV pour le modèle inductif et 9,29 eV pour le modèle hyperconjugué du toluène. Les deux modèles conduisent donc, comme dans le schéma de Hückel, à un abaissement du potentiel d'ionisation.

Le moment dipolaire du toluène est 0,37 Debye [17]. Le modèle inductif donne un moment dipolaire négligeable (0,02 D), tandis que le modèle hyperconjugué donne 0,47 D.

- [9] COLPA, J. P., and E. DE BOER: *Mol. Physics* **7**, 333 (1963 - 64).
- [10] COULSON, C. A., and V. A. CRAWFORD: *J. chem. Soc.* **1953**, 2052.
- [11] —, and H. C. LONGUET-HIGGINS: *Proc. Roy. Soc., A* **191**, 39 (1947).
- [12] FLURRY, R. L. Jr., and P. G. LYKOS: *Mol. Physics* **6**, 283 (1963).
- [13] HAMMOND, V. J., W. C. PRICE, J. P. TEEGANS, and A. D. WALSH: *Disc. Farad. Soc.* **9**, 52 (1950).
- [14] INUZUDA, K.: *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 1045 (1963).
- [15] LADZINS, D., and M. KARPLUS: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 920 (1965).
- [16] LÖWDIN, P. O.: *Physic. Rev.* **97**, 1509 (1955).
- [17] MCALPINE, K. B., and C. P. SMYTH: *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 453 (1933).
- [18] MCDOWELL, C. A., and K. F. G. PAULUS: *Mol. Physics* **7**, 541 (1963 - 64).
- [19] MALRIEU, J. P.: à paraître.
- [20] MORITA, T.: *Bull. chem. Soc. Japan* **33**, 1486 (1960).
- [21] MUCCI, J. F., M. K. ORLOFF, and D. D. FITTS: *J. chem. Physics* **42**, 1841 (1965).
- [22] NORDIO, P., M. V. PAVAN and G. GIACOMETTI: *Theoret. chim. Acta* **1**, 302 (1963).
- [23] PARISER, R., and R. G. PARR: *J. chem. Physics* **21**, 466 (1953).
- [24] POPE, J. A., and R. K. NESBET: *J. chem. Physics* **22**, 57 (1954).
- [25] PULLMAN, B., M. MAYOT, and G. BERTHIER: *J. chem. Physics* **18**, 257 (1950).
- [26] ROTHMAN, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **32**, 179 (1960).
- [27] ROSSI, M.: *J. chem. Physics*, sous presse.
- [28] —, and A. PULLMAN: *Biochim. biophys. Acta* **88**, 211 (1964).
- [29] SIDMAN, J. W.: *J. chem. Physics* **27**, 429 (1957).
- [30] STONE, E. W., and A. H. MAKI: *J. chem. Physics* **39**, 1635 (1963).
- [31] TUTTLE, T. R.: *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1492 (1962).
- [32] —, and S. I. WEISSMAN: *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5342 (1958).
- [33] WATANABE, K.: *J. chem. Physics* **26**, 542 (1957) (Photoionisation).
- [34] WILKINSON, P. G.: *Can. J. Physics* **34**, 350 (1961) (Spectroscopie).

*(Manuscrit reçu le 3 juin, 1965)*