

Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Biologie Physico-chimique,  
13, rue P. Curie, Paris Vè

## Etude semiempirique de la configuration moléculaire stable des molécules ionisées ou excitées

Par

**J. P. MALRIEU**

Les déformations stabilisatrices des molécules ionisées ou excitées sont étudiées en supposant connues les coordonnées normales et les constantes de force de l'état fondamental et en calculant les variations de l'énergie d'ionisation ou d'excitation dans les déformations. On en déduit les coordonnées des minimas, les énergies de stabilisation, et les intersections des surfaces potentielles. Cette méthode est appliquée aux anions de la pyrazine calculés par les méthodes SCF et UHF dans les approximations de Pariser et Parr: les variations des longueurs de liaison sont de l'ordre de 0.15 Å, celle de l'affinité électronique de 1 eV, et celle des densités de spin de 0.05 e. Ce phénomène peut jouer un rôle dans l'«effet de charge». En méthode de Hückel des formules générales sont déduites, donnant l'énergie de stabilisation par déformation des ions et des états excités des polyènes.

The stabilizing deformations of ionized or excited molecules are studied using experimental normal modes and force-constants, and calculating the variations of ionization or excitation energies in the deformations. We deduce new minimas, stabilizing deformations, crossing lines of potential surfaces. This method is applied to negative ions of pyrazine by SCF and UHF (Unrestricted Hartree-Fock) methods in the Pariser-Parr approximations: the variations of bond lengths could reach 0.15 Å, the electroaffinity could increase of 1 eV, and the spin densities change about 0.05 e. This phenomenon may play a role on the so-called "charge-effect". In that scheme, general formulas giving the stabilizing deformation energies for ions and excited states of polyens are deduced from Hückel method.

Die stabilisierenden Deformationen ionisierter oder angeregter Moleküle werden bei bekannten Normalkoordinaten und Kraftkonstanten des Grundzustandes studiert und die Änderungen der Ionisations- und Anregungsenergie bei den Deformationen berechnet. Hieraus werden die Minimumskordinaten, Stabilisierungsenergien und Schnitte der Potentialflächen hergeleitet. Diese Methode wird auf die Anionen von Pyrazin mittels der SCF- und UHF-Methode im Rahmen der Pariser-Parr-Näherung angewandt. Die Änderungen der Bindungslängen betragen größenordnungsmäßig 0,15 Å, die der Elektronenaffinitäten 1 eV und die der Spindichten 0,05 e. Dieses Phänomen spielt beim sogenannten „Ladungseffekt“ eine Rolle. Mit der Hückel-Methode werden allgemeine Formeln abgeleitet, die die Stabilisierungsenergie der Deformation der Ionen und angeregten Zustände von Polyenen angeben.

### I. Introduction: intérêt du problème

La plupart des calculs de chimie quantique sont fondés sur l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet la séparation des fonctions d'ondes électroniques et nucléaires. Cette approximation est en général suffisante, sauf pour les problèmes vibroniques ou les phénomènes adiabatiques et elle convient aussi bien pour des états électroniques excités que pour l'état fondamental. Il faut cependant garder en mémoire que les configurations les plus stables du squelette nucléaire

dans les états électroniques excités de la molécule n'ont aucune raison d'être identiques à celle de l'état fondamental. Les études expérimentales et théoriques des variations de longueur de liaison dans les états excités sont trop nombreuses pour être citées ici.

Ce phénomène n'est pas important pour la reproduction des énergies de transitions verticales mais il nous a semblé que le sens qualitatif et l'ordre de grandeur de l'amplitude de la déformation stabilisatrice du squelette nucléaire dans un état ionisé ou excité devait être étudié lorsque l'on s'intéresse à certaines des questions suivantes :

**a) Les affinités électroniques:** on sait que les affinités électroniques calculées à l'aide des orbitales moléculaires self consistantes pour l'état fondamental dans la systématique semi-empirique de PARISER et PARR [16] et POPLE [17] sont en général trop faibles [9]. Ce désaccord de l'ordre de 1 eV ne peut être comblé par l'adoption d'une méthode Hartree-Fock sans contrainte de spin [1, 18] qui n'élève généralement l'affinité électronique que de 0,3 à 0,5 eV.

**b) Les énergies des états excités:** dans certains cas (phénomènes d'émission ou de désexcitation) il convient de connaître l'énergie de l'état excité compte tenu de cette déformation stabilisatrice.

**c) La configuration d'équilibre du squelette moléculaire dans l'état excité** doit être connue lorsque l'on veut expliquer des réactions photochimiques ou ioniques impliquant des changements de géométrie: ainsi les cyclisations internes, les réarrangements, les ruptures de liaison et de façon générale les réactions photochimiques monomoléculaires se produisent lorsque la configuration d'équilibre de l'état excité correspond à une géométrie nucléaire suffisamment proche de celle du photoproduit pour permettre la désactivation dans le puits de potentiel de ce dernier, ainsi que nous l'avons montré ailleurs [15].

**d) Dans le cas des ions, négatifs ou positifs,** leur probabilité de création ainsi que leur durée de vie dépendront sans doute des positions relatives et des formes des hypersurfaces caractéristiques de ces états.

## II. Méthode de calcul

La méthode que nous avons utilisées est une méthode semi-empirique, qui vise à calculer la position et la forme de l'hypersurface de l'énergie potentielle relative à l'état excité ou ionisé, à partir de la connaissance empirique exacte ou approchée de l'hypersurface de l'état fondamental, par le calcul de l'énergie complémentaire (Energie de l'état ionisé ou excité moins énergie de l'état fondamental) et de ses variations dans l'espace des coordonnées internes de l'état fondamental. En effet l'énergie totale d'un système polyatomique est difficile à évaluer avec précision, et l'on se contente le plus souvent d'évaluer dans les molécules conjuguées l'énergie du système  $\pi$  dans le champ d'un système  $\sigma$  supposé. Dans le cadre de cette approximation de séparation  $\sigma$ - $\pi$ , une évaluation satisfaisante des énergies des états excités est possible par les méthodes du champ self-consistant, en particulier dans la systématique d'évaluation semi-empirique des intégrales de PARISER et PARR [16]. Pour les molécules de ce type, on peut donc songer à calculer, à l'aide de ces méthodes, l'énergie complémentaire relative à un état excité  $\pi\pi^*$  ou à un état ionisé  $\pi$  et ses variations autour de la région d'équilibre du fondamental.

Dans le cadre de l'approximation de séparabilité  $\sigma$ - $\pi$ , l'énergie totale  $E_\tau$  peut s'écrire :

$$E_\tau = E_\pi + E_\sigma^0 + E_v$$

où  $E_\sigma^0$  représente l'énergie des électrons  $\sigma$  dans le champ des noyaux,  $E_\pi$  représente l'énergie des électrons  $\pi$  dans le champ des noyaux et des électrons  $\sigma$ ,  $E_v$  représente l'énergie de la répulsion des noyaux [11, 12]. L'énergie d'interaction  $\sigma$   $\pi$  est ici incluse dans l'énergie calculée du système  $\pi$ .

Usuellement les énergies de transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont calculées en supposant que le système  $\sigma$  ne subit pas de modification. En admettant cette hypothèse supplémentaire on peut écrire que

$$E_\tau^* - E_\tau = E_\pi^* - E_\pi = E_c \quad (1)$$

où  $E_c$  est l'énergie complémentaire dans l'ionisation ou la transition\*. La quantité  $E_c$  est comme  $E_\tau$  une fonction des positions des atomes et si l'on connaît *empiriquement* la forme de la fonction  $E_\tau$  dans l'espace des coordonnées internes, et *théoriquement* la forme de la fonction  $E_c$ , on peut songer à calculer la forme de la fonction  $E_\tau^*$ , et par conséquent la configuration d'équilibre de l'état excité ou ionisé et ses caractéristiques vibratoires.

Nous nous placerons ici dans les hypothèses simplificatrices suivantes :

a) les vibrations de l'état fondamental sont *harmoniques*.

b) On connaît les coordonnées normales, qui ramènent l'équation de l'énergie à une somme de carrés sans termes croisés

$$E_\tau = E_\tau^0 + \frac{1}{2} \sum_i k_i Q_i^2 \quad (2)$$

où  $Q_i$  représente les élongations des noyaux sur les directions orthogonales. Ces directions représentent les axes principaux du parabolôïde elliptique.

c) les constantes  $k_i$  de l'équation précédente, c'est à dire que les constantes de forces relatives aux coordonnées normales sont connues.

d) nous connaissons, par un calcul de perturbation ou une étude point par point, la forme de la fonction  $E_c$  dans l'espace des coordonnées précédemment définies. Dans cette étude, nous supposerons successivement que cette énergie est une fonction du 1er et du 2è degré des coordonnées  $Q_i$ .

Nous nous placerons d'abord dans un espace tridimensionnel (à deux coordonnées normales) pour des raisons de simplicité évidente, et parceque ce cas fait intervenir la famille géométrique des quadriques dont la classification et les propriétés sont connues. Le cas à  $N$  dimensions s'obtient immédiatement.

### 1. L'énergie complémentaire est une fonction linéaire des coordonnées internes

L'énergie totale est un parabolôïde elliptique d'équation

$$E_\tau^* = E_\tau^0 + E_c^0 + a_1 Q_1 + a_2 Q_2 + \frac{k_1}{2} Q_1^2 + \frac{k_2}{2} Q_2^2. \quad (3)$$

\* En fait tout le développement qui suit s'applique tout aussi bien si  $E_c$  représente la modification d'énergie exacte (système  $\sigma$  compris), lorsque l'on possède des calculs  $\sigma$ - $\pi$  complets ou une évaluation de la modification du système  $\sigma$  par la variation des propriétés électroniques du système  $\pi$  dans l'excitation ou l'ionisation.

Son minimum est donné par les relations

$$\frac{\delta E_{\tau}^*}{\delta Q_i} = 0 \rightarrow Q_i^e = -\frac{a_i}{k_i} . \quad (4)$$

Rapporté au point  $(Q_1^e, Q_2^e, 0)$  l'équation du paraboloidé de l'état excité devient

$$E_{\tau}^* = E_{\tau}^0 + E_c^0 - \frac{a_1^2}{2k_1} - \frac{a_2^2}{2k_2} + \frac{k_1}{2} (Q_1')^2 + \frac{k_2}{2} (Q_2')^2 .$$

L'altitude du nouveau minimum par rapport à celle du minimum de l'état fondamental s'obtient pour  $Q_i' = 0$  dans l'équation précédente, et vaut :

$$E_{\tau}^* \text{ min} - E_{\tau}^0 = E_c^0 - \sum_i \frac{a_i^2}{2k_i} \quad (5)$$

$-\sum_i \frac{a_i^2}{2k_i}$  représente l'énergie de stabilisation de la déformation. Le paraboloidé représentant l'énergie de l'état ionisé ou excité a donc mêmes directions principales et mêmes constantes de forces que le paraboloidé elliptique de l'état fondamental. L'introduction d'un terme complémentaire fonction linéaire des déplacements des atomes n'introduit donc qu'une translation du paraboloidé elliptique de l'état fondamental, mais l'énergie de stabilisation due à la déformation peut être considérable.

## 2. L'énergie complémentaire est une fonction du second degré des coordonnées internes

Nous supposons que la surface  $E_c$  peut être approchée de façon satisfaisante autour du point d'équilibre de l'état fondamental par un paraboloidé d'axe parallèle à  $O_z$ . Cette hypothèse est nécessaire si l'on veut retrouver un paraboloidé pour surface de l'énergie potentielle  $E_{\tau}^*$ .

Mais le paraboloidé  $E_c$  n'est pas entièrement déterminé par les deux sections selon les plans  $O_z Q_1$  et  $O_z Q_2$ , car ses propres plans principaux peuvent être différents des précédents et l'équation du paraboloidé est alors du type.

$$E_c = \alpha_1 Q_1^2 + \alpha_2 Q_2^2 + 2\beta_{12} Q_1 Q_2 + a_1 Q_1 + a_2 Q_2 + E_c^0 .$$

Une section supplémentaire doit être pratiquée pour la détermination du coefficient  $\beta_{12}$ , et dans le cas général d'une molécule à  $N$  coordonnées internes normales, on doit pratiquer  $N + C_N^2$  sections planes.

Le paraboloidé final a pour équation

$$E_{\tau}^* = \left(\frac{k_1}{2} + \alpha_1\right) Q_1^2 + \left(\frac{k_2}{2} + \alpha_2\right) Q_2^2 + 2\beta_{12} Q_1 Q_2 + a_1 Q_1 + a_2 Q_2 + E_c^0 + E_{\tau}^0 .$$

Les coordonnées du nouveau minimum sont les racines du problème matriciel

$$\mathbf{BQ} = \mathbf{A} \quad \mathbf{Q} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{A} \quad (6)$$

où  $\mathbf{B}$  est la matrice ayant pour éléments diagonaux les termes  $2\left(\frac{k_i}{2} + \alpha_i\right)$  et pour éléments non diagonaux les termes  $\beta_{ij}$ .  $\mathbf{A}$  est une matrice colonne de composantes  $-a_i$ .

*Coordonnées normales de la molécule excitée ou ionisée*

Les coordonnées normales de la molécule excitée ou ionisée sont données par les directions principales du nouveau parabolöide. Celles-ci sont définies par l'équation en  $s$  de la quadrique:

$$\det \begin{bmatrix} \frac{k_1}{2} + \alpha_1 - s, \beta_{12} & 0 \\ \beta_{12}, \frac{k_2}{2} + \alpha_2 - s, 0 \\ 0 & 0 & -s \end{bmatrix} = 0.$$

Et plus généralement par les racines de l'équation séculaire

$$\det \begin{bmatrix} \frac{k_1}{2} + \alpha_1 - s, \beta_{12} \dots \beta_{1j} \dots 0 \\ \beta_{i1} \dots \frac{k_i}{2} + \alpha_i - s, \beta_{ij} \dots \\ 0 \dots \dots \dots s \end{bmatrix} = 0. \quad (7)$$

Ces équations admettent la racine  $s = 0$  qui nous donne la direction de l'axe  $O'_z$  parallèle à  $O_z$ . Dans le cas des deux coordonnées normales, les deux autres racines sont données par l'équation:

$$s = \frac{\frac{k_1}{2} + \frac{k_2}{2} + \alpha_1 + \alpha_2 \pm \sqrt{\left(\frac{k_1}{2} + \alpha_1 - \frac{k_2}{2} - \alpha_2\right)^2 + 4\beta_{12}^2}}{2}.$$

Ces racines de l'équation en  $s$  donnent immédiatement les nouvelles directions principales par rapport à celles de l'ancien parabolöide. Ces coordonnées  $\mathbf{Q}'$  sont les solutions de l'équation matricielle aux valeurs et vecteurs propres:

$$\mathbf{B} \mathbf{Q}' = s \mathbf{Q}' \quad (8)$$

où la matrice  $\mathbf{B}$  est définie comme plus haut et où  $\mathbf{Q}$  représente la matrice des nouvelles coordonnées normales.

*Constantes de forces de l'ion ou de l'état excité*

L'équation du parabolöide après rotation des axes est du type:

$$E_{\tau}^* = s_1 Q_1^2 + s_2 Q_2^2 + \text{termes de degré un et zéro.}$$

Les constantes de forces de la molécule ionisée ou excitée sont donc données en fonction des constantes de forces de l'état fondamental et des caractéristiques de la surface  $E_c$  par les valeurs propres de la matrice  $\mathbf{B}$ .

Pour que le parabolöide ainsi obtenu ait une signification physique, il faut qu'il soit elliptique, c'est à dire que toutes les constantes  $s$  soient positives. Cette condition d'ellipticité s'exprime aisément dans le cas de deux coordonnées normales:

$$\begin{cases} \left(\frac{k_1}{2} + \alpha_1\right)\left(\frac{k_2}{2} + \alpha_2\right) > \beta_{12}^2 \\ \frac{k_1}{2} + \frac{k_2}{2} + \alpha_1 + \alpha_2 > 0. \end{cases}$$

*3. Positions relatives des deux parabolöides*

Il peut être intéressant pour certains problèmes physiques (stabilité d'ions ou d'états excités) de préciser si la configuration d'équilibre de l'état excité ou ionisé

se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur du paraboloïde elliptique de l'état fondamental. Dans le cas où la variation de l'énergie complémentaire est linéaire nous aboutissons au résultat suivant: pour que le minimum de l'état excité ou ionisé soit extérieur au paraboloïde de l'état fondamental, il faut et il suffit que l'on ait

$$E_c^0 - \sum_i \frac{a_i^2}{k_i} < 0$$

si  $E_c^0$  est négatif (ion positif ou négatif plus stable que l'état fondamental) ce résultat est toujours obtenu. Si  $E_c^0$  est positif (ions négatifs à affinité électronique négative ou états excités), la condition peut s'exprimer ainsi: l'état ionisé ou excité admet une configuration d'équilibre extérieure au paraboloïde de l'état fondamental si l'énergie de stabilisation due à la déformation du squelette est supérieure à la moitié de la différence d'énergie entre l'état ionisé ou excité et l'état fondamental dans la configuration d'équilibre de ce dernier, et à la moitié de l'affinité électronique ou de l'énergie d'excitation verticales.

On peut alors songer à calculer la hauteur de la barrière de potentiel qui sépare les deux états stables. La «crête» qui sépare les deux états est définie par les deux équations.

$$\begin{cases} \sum_i \frac{k_i}{2} Q_i^2 = E \\ \sum_i a_i Q_i + E_c^0 = 0 . \end{cases}$$

Les coordonnées du «col» sont obtenues par la méthode de recherche d'un extrémum lié. Si  $g$  désigne  $\sum_i a_i Q_i + E_c^0 = g$ , au minimum tous les rapports

$$\frac{\frac{\delta E}{\delta Q_i}}{\frac{\delta g}{\delta Q_i}}$$

sont égaux entre eux et égaux à une inconnue auxiliaire  $u$ .

Les coordonnées du col sont alors données par l'équation matricielle d'ordre  $N + 1$

$$\mathbf{L} \mathbf{Q} = \mathbf{T} \tag{9}$$

où la matrice  $\mathbf{L}$  est une matrice carrée symétrique

$$\begin{bmatrix} k_1 & 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & -a_1 \\ 0 & k_2 & & & & & -a_2 \\ \vdots & & \ddots & & & & \\ 0 & & & k_i & & & -a_i \\ \vdots & & & & \ddots & & \\ \vdots & & & & & k_n & -a_n \\ -a_1 & -a_2 & & -a_i & -a_n & 0 \end{bmatrix}$$

$\mathbf{Q}$  est la matrice colonne des coordonnées et de l'inconnue auxiliaire  $u$ .

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_n \\ u \end{bmatrix} \text{ et } \mathbf{T} \text{ est un vecteur colonne de composantes } \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ E_c^0 \end{bmatrix}.$$

La substitution des valeurs de  $\mathbf{Q}$  ainsi obtenues dans l'équation du paraboloïde fondamental donne alors l'altitude du col.

Ce traitement est aisément généralisable à l'étude de la position relative de deux états excités ou ionisés. Ces deux états sont supposés représentables par les équations

$$E_\tau^* - E_\tau = \sum_i \frac{k_i}{2} Q_i^2 + \sum_i a_i Q_i + E_c^0$$

$$E_\tau'^* - E_\tau' = \sum_i \frac{k_i}{2} Q_i^2 + \sum_i a_i' Q_i + E_c'^0.$$

Ces deux paraboloïdes se coupent suivant un plan vertical d'équation.

$$\sum_i (a_i - a_i') Q_i + E_c^0 - E_c'^0 = 0.$$

La condition d'extériorité s'obtient en écrivant que les minimas des deux paraboloïdes sont de part et d'autre de ce plan:

$$\sum_i \frac{a_i a_i' (a_i' - a_i)^2}{k_i^2} + 2 \sum_{j \neq i} \frac{a_i - a_j'}{k_i k_j} (a_i' - a_i) (a_j' - a_j) + \Delta E_c^0 \left[ \sum_i \frac{(a_i' - a_i) (a_i' + a_i)}{k_i} \right] + (\Delta E_c^0)^2 < 0$$

où

$$\Delta E_c^0 = E_c^0 - E_c'^0.$$

Les coordonnées du «col» entre les deux paraboloïdes sont données par l'équation  $\mathbf{LQ} = \mathbf{T}$  où les éléments non diagonaux  $a_i$  de  $\mathbf{L}$  sont remplacés par  $a_i - a_i'$  et le terme  $E_c^0$  de  $\mathbf{T}$  par  $\Delta E_c^0$ .

La question de la position relative de deux états ionisés ou excités peut être particulièrement importante pour toute une série de problèmes physiques en particulier pour les problèmes de dégénérescence ou de quasi dégénérescence entre états excités, et leur étude vibronique, ainsi que pour des problèmes de désexcitation par étapes.

### III. Application partielle aux ions négatifs de la pyrazine

Nous avons voulu étudier les résultats de cette méthode sur un cas particulier dans une méthode self-consistante. Nous avons étudié par ailleurs l'intervention possible d'un phénomène de quasidégénérescence dans certains ions négatifs de composés aromatiques [14]; la quasidégénérescence peut se manifester par des phénomènes vibroniques faisant intervenir l'état fondamental et le plus proche état excité de l'ion. Il est donc nécessaire de connaître les formes des surfaces de l'énergie potentielle de ces deux états et leurs positions par rapport à la surface de l'énergie potentielle de l'état fondamental. C'est la raison pour laquelle nous avons pris pour exemple l'ion négatif de la pyrazine qui pourrait présenter un phénomène de quasi-dégénérescence [14]. Ce problème est lié à l'étude de l'effet Jahn-Teller

dans les molécules dégénérées: c'est ainsi que la déformation stabilisante des ions négatifs du benzène a été évaluée à l'aide de la méthode de Hückel par COULSON et GOLEBIEWSKI [4] et celle des triplets les plus bas du benzène par VAN DER WAALS et de GROOT [5].

### 1. Méthodes de calcul et choix des paramètres

Nous avons utilisé deux méthodes pour calculer l'énergie des ions négatifs: 1) la généralisation du théorème de Koopmans au calcul de l'affinité électronique [9] sur les orbitales self-consistantes de l'état fondamental. 2) l'utilisation d'une méthode sans contrainte de spin [1, 18] sans projection qui conduit à une meilleure évaluation de l'affinité électronique. Cette seconde méthode est supérieure pour l'évaluation des densités de spin. On verra sur les Tab. 1, 2 et Fig. 1, 2, 3 que la

Tableau 1. Evolution des Hamiltoniens SCF dans les déformations moléculaires (calcul I) en eV

$L_{pq}$	$\delta_{CN} = -0,1 \text{ \AA}$	$\delta_{CC} = -0,1 \text{ \AA}$	Equilibre fond.	$\delta_{CC} = +0,1 \text{ \AA}$	$\delta_{CN} = +0,1 \text{ \AA}$
$C_1C_1$	-3,956	-3,959	-3,942	-3,922	-3,922
$N_2N_2$	-5,119	-5,107	-5,133	-5,158	-5,153
$C_1N_2$	-6,550	-4,999	-5,153	-5,158	-3,645
$C_1C_6$	-4,621	-6,221	-4,768	-3,280	-5,080
$C_1C_3$	+0,094	+0,096	+0,108	+0,122	+0,128
$C_1C_4$	+1,002	+0,715	+0,853	+0,984	-0,620
$C_1N_5$	-0,029	-0,067	-0,050	-0,032	+0,103
$N_2N_5$	+0,575	+1,112	+0,762	+0,445	+1,142
Affinités électroniques (changées de signe)					
Ion symétrique	3,278	0,902	1,493	1,966	-0,412
Ion anti- symétrique	1,596	2,882	1,572	0,208	1,639

différence des énergies des ions, calculées selon ces deux méthodes, est faible par rapport aux affinités électroniques elles-mêmes et que, moyennant l'utilisation des mêmes intégrales, les variations des affinités électroniques dans les déformations moléculaires étudiées sont très parallèles.

Pour le calcul SCF de l'état fondamental nous avons utilisé les approximations usuelles de la méthode de PARISER et PARR [16], complétées par l'évaluation empirique des  $W_{2p}$  [19]. La difficulté principale provient de l'évaluation des variations des intégrales pour les modifications de distances. Les intégrales coulombiennes ( $pp/qq$ ) entre atomes  $p$  et  $q$  sont réduites aux courtes distances par rapport aux valeurs théoriques. Deux processus peuvent en général être suivis. Le premier consiste à prendre pour ( $pp/qq$ ) en fonction de  $r$  une courbe régulière, par exemple parabolique [16] ou affine de la courbe théorique. L'autre méthode fixe empiriquement les valeurs de ( $pp/qq$ ) entre atomes liés afin de reproduire les énergies de transition expérimentales, les valeurs ainsi obtenues conduisent à une courbe irrégulière (voir par exemple [21]), présentant un épaulement prononcé entre 1,5 et 2,3 Å, donc des variations considérables de la dérivée  $\frac{\delta (pp/qq)}{\delta r_{pq}}$  dans les



Tableau 2. Evolution des Hamiltoniens SCF dans les déformations moléculaires (calcul II, en eV)

$L_{pq}$	$\delta\hat{c} = -5^0$	$\delta_{CN} = -0,1 \text{ \AA}$	$\delta_{CC} = -0,1 \text{ \AA}$	Equilibre fondamental	$\delta_{CN} = +0,1 \text{ \AA}$	$\delta_{CC} = +0,1 \text{ \AA}$	$\delta\hat{c} = +5^0$
$C_1C_1$	-4,024	-3,983	-3,951	-3,960	-3,966	-3,946	-4,018
$N_2N_2$	-4,459	-5,088	-5,117	-5,111	-5,105	-5,124	-4,984
$C_1N_2$	-5,064	-5,725	-5,004	-5,057	-5,098	-4,479	-5,065
$C_1C_5$	-4,818	-4,733	-5,409	-4,818	-4,296	-4,913	-4,813
$C_1C_3$	-0,284	-0,474	-0,283	-0,291	-0,297	-0,159	-0,457
$C_1C_4$	+0,663	+0,691	+0,582	+0,651	+0,711	+0,602	0,649
$C_1N_5$	-0,336	-0,360	-0,395	-0,321	-0,257	-0,290	-0,262
$N_2N_5$	+0,790	+0,661	+0,916	+0,768	+0,646	+0,877	+0,736
		Affinités Electroniques (Theoreme de Koopmans)					
Ion symétrique	1,937	2,381	1,382	1,493	1,607	0,728	1,403
Ion anti-symétrique	1,741	1,915	2,323	1,800	1,338	1,728	1,902
		Affinités Electroniques (sans contrainte de spin, sans projection de spin)					
Ion symétrique		2,283	1,239	1,364	1,477	0,548	
Ion anti-symétrique		1,852	2,230	1,701	1,237	1,593	

régions qui nous intéressent. Il nous a paru plus raisonnable ici d'utiliser une variation régulière de  $(pp/qq)$ . Le même problème se rencontre pour le mode de variation des intégrales de coeur  $\beta_{pq}$ . On peut songer à utiliser soit les variations exponentielles obtenues à partir des valeurs obtenues par ajustement de  $\beta_{pq}$  aux résultats expérimentaux pour des molécules différentes [16], soit utiliser systéma-

tiquement une variation proportionnelle à celle des intégrales de recouvrement :

$$\beta_{pq}(r) = S_{pq}(r) k_{pq}$$

où  $k_{pq}$  est une constante ne dépendant que de  $p$  et  $q$ , prise de façon à redonner les valeurs usuelles de  $\beta_{pq}$  à l'état d'équilibre du fondamental. Les deux méthodes ont été utilisées. Un des buts que nous poursuivions était de comparer l'évolution de l'Hamiltonian self-consistant  $L_{pq}$  avec celui de Hückel, tel qu'on peut le prévoir par variation des intégrales  $\beta_{pq}$ . Comme nous avons dû étudier, pour certaines photocyclisations, par exemple des variations de distances entre atomes non liés, il

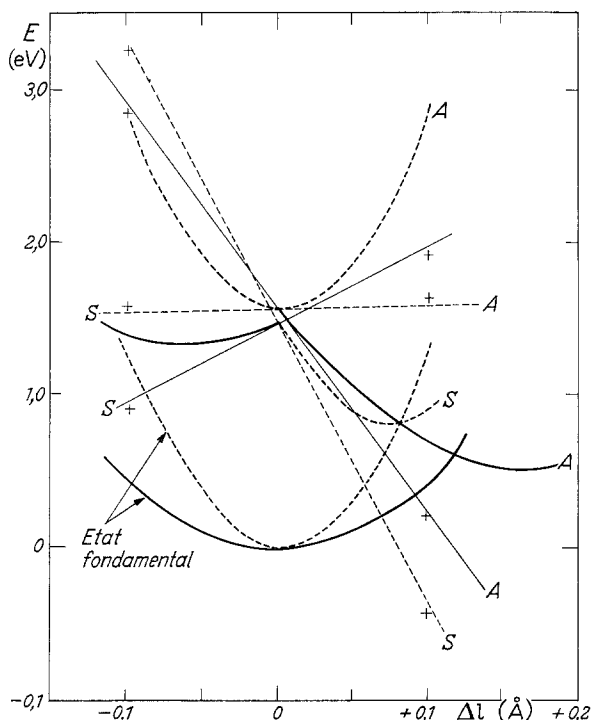


Fig. 1. Evolutions de l'affinité électronique et de l'énergie des ions négatifs de la pyrazine (calcul I). Les droites représentent les affinités électroniques, les paraboles les énergies des états par rapport à l'état fondamental. En pointillé..... déformation des liaisons CN, en trait plein ——— déformation des liaisons CC. A : ion Antisymétrique, S : ion symétrique

nous a paru souhaitable d'abandonner l'approximation des  $\beta_{pq}$  sur les seules liaisons chimiques. Dans les élongations de liaisons sans modifications angulaires, les états d'hybridation atomique sont inchangés et les paramètres  $(pp|pp)$  et  $W_{2p}$  restent constants. Au contraire les variations angulaires modifient les états d'hybridation et par conséquent les quantités  $(pp|pp)$  et  $W_{2p}$ . Les tables de HINZE [8] donnent les valeurs de  $I-A = (pp|pp)$  pour différents états d'hybridation : nous avons reporté ces valeurs en fonction de l'angle des liaisons principales et pratiqué une interpolation parabolique, qui donne des variations de sens contraire pour l'azote et pour le carbone lors d'une variation de même sens de l'angle de liaison. Les potentiels d'ionisation atomiques, à l'aide desquels sont évalués les  $W_{2p}$ , ne

varient pratiquement pas et les  $W_{2p}$  empiriques utilisés peuvent être gardés constants.

Il est bien évident, étant donné l'incertitude qui pèse sur les valeurs des paramètres et plus encore sur leurs variations dans la méthode de Pariser et Parr, qu'on ne saurait attribuer trop de crédit aux résultats obtenus. S'il est intéressant de calculer l'ordre de grandeur de la pente des sections autour de la configuration d'équilibre du fondamental, c'est-à-dire les coefficients  $a_i$  de l'approximation linéaire, il paraît difficile de spéculer sur la courbure (lorsqu'elle est faible) des

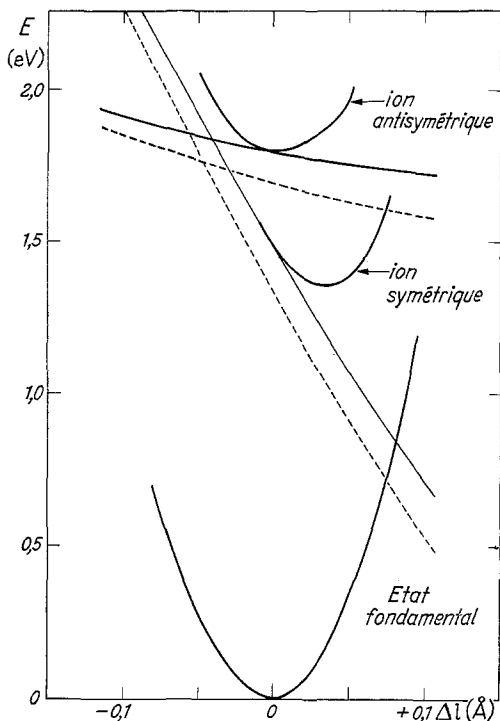


Fig. 2

Fig. 2. Evolution de l'affinité électronique et de l'énergie des ions négatifs de la pyrazine pour des variations des longueurs C-N (calcul II), ..... calcul sans contrainte de spin, — application du théorème de Koopmans

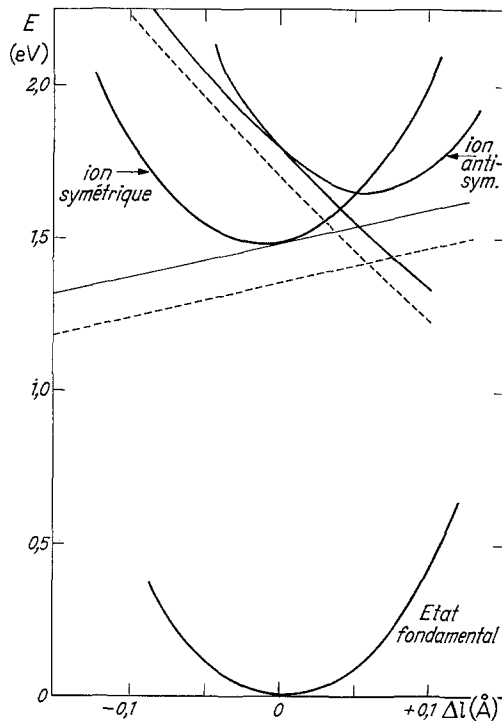


Fig. 3

Fig. 3. Evolution de l'affinité électronique et de l'énergie des ions négatifs de la pyrazine pour des variations des longueurs C-C (calcul II), ..... calcul sans contrainte de spin, — application du théorème de Koopmans

courbes obtenues pour en déduire les modifications des constantes de forces. En effet si les dérivés premières de l'énergie par rapport aux distances ne fait intervenir que les dérivés premières de l'énergie par rapport aux paramètres et des paramètres par rapport aux distances,

$$\frac{\delta E}{\delta r} = \frac{\delta E_{SCF}}{\delta (pp|qq)} \times \frac{\delta (pp|qq)}{\delta r} + \dots$$

il n'en est pas de même pour la dérivée seconde qui fait intervenir, à côté de termes en  $\frac{\delta^2 E_{SCF}}{\delta (pp|qq)^2} \times \frac{\delta (pp|qq)^2}{\delta r^2}$  des termes en  $\frac{\delta E_{SCF}}{\delta (pp|qq)} \times \frac{\delta^2 (pp|qq)}{\delta r^2}$ . Si les quan-

tités  $\frac{\delta (pp/qq)}{\delta r}$  que nous introduisons ont certainement une valeur approchée significative, ce n'est pas le cas pour les dérivées secondes  $\frac{\delta^2 (pp/qq)}{\delta r^2}$ . Il semble donc plus prudent de se limiter à l'approximation selon laquelle l'énergie complémentaire est représentée par une fonction linéaire des coordonnées, sauf lorsqu'une courbure intrinsèque importante résulte des termes en  $\frac{\delta^2 E}{\delta (pp/qq)^2}$ .

Nous avons procédé par une étude des propriétés électroniques statiques point par point, en opérant un certain nombre de sections de l'hypersurface par des plans définis. Comme nous ne connaissions pas les coordonnées normales du système, nous nous sommes limités à des variations de longueurs de liaisons sans changement d'angles et à des variations d'angles sans changement des longueurs de liaisons. Nous nous sommes restreints à chercher quelle serait la configuration *symétrique plane* de la pyrazine qui donnerait l'énergie minima pour les ions, ce qui donne seulement 3 coordonnées indépendantes: variation des longueurs C-C, variations des longueurs C-N, variation des angles N (ou C).

## 2. Résultats

Nous désignerons par calcul I, le calcul effectué en prenant des  $\beta_{pq}$  entre atomes liés à variations exponentielles ajustées empiriquement [16], et par calcul II, le calcul effectué en prenant des  $\beta_{pq}$  entre tous les atomes, proportionnels aux intégrales de recouvrement. Cette deuxième variation est beaucoup plus douce que la première et les variations d'énergies sont en conséquence moins marquées que dans le calcul I. Dans la systématique I nous n'avons pas étudié l'effet des variations angulaires, et nous ne reporterons pas pour cette systématique les résultats du calcul sans contrainte de spin. Le pas de variation des distances était de 0,05 Å et nous avons pris 5 points par section pour le calcul I. Nous avons constaté que les variations d'énergie étaient bien linéaires; (pour les variations de longueurs) et nous avons donc pris un pas de variation de 0,1 Å pour le calcul II.

### *Evolution des Hamiltoniens self-consistants*

Les Tab. 1 et 2 reproduisent les variations de tous les termes des Hamiltoniens self-consistants de l'état fondamental, dans les deux systématiques. On constatera que

1. les termes diagonaux ne présentent que de très faibles variations tant que les paramètres correspondants ne sont pas changés (cas des variations angulaires),
2. que les termes correspondant aux liaisons modifiées subissent les variations les plus fortes et suivent de près les variations des  $\beta_{pq}$ . En particulier les variations du calcul II sont beaucoup plus faibles.

3. les termes correspondant aux liaisons chimiques non modifiées subissent eux aussi une variation notable mais de sens inverse; d'où un effet cumulatif de ces deux variations, pouvant donner une perturbation stabilisatrice plus grande qu'on ne s'y attendrait dans le modèle de Hückel,

4. les termes entre atomes non liés subissent en général l'évolution que l'on pourrait prévoir dans une méthode de Hückel avec  $\beta_{pq}$  entre tous les atomes proportionnels aux intégrales de recouvrement  $S_{pq}$ , ils diminuent en valeur algébrique quand les atomes se rapprochent.

*Evolution des affinités électroniques et des énergies*

Les Fig. 1, 2, 3 donnent les variations des électroaffinités (définies comme  $E_i^* - E_i$ ) des ions symétrique et antisymétrique autour de la configuration d'équilibre du fondamental, l'énergie potentielle du fondamental et des ions. Dans les Fig. 2 — 3 nous donnons en traits pleins les résultats des calculs SCF et en traits pointillés les résultats des calculs Hartree-Fock sans contrainte de spin.

Il est aisé de voir que ces deux modes de calculs donnent des résultats très parallèles. Les variations d'énergie les plus stabilisatrices apparaissent l'allongement de la liaison C-N pour l'ion symétrique et celle de la liaison C-C pour l'ion antisymétrique. Les variations angulaires ne donnent pratiquement pas de variation d'énergie, mais pourraient modifier les constantes de forces des vibrations correspondantes. Les courbes  $E_c$  de la Fig. 1 ont été assimilées à des droites mais les points reportés pour  $\delta_{CN}$  et  $\delta_{CC} = + 0,1 \text{ \AA}$  permettent d'évaluer la courbure possible.

Les paraboles de l'état fondamental sont établies à l'aide des valeurs suivantes des constantes de forces des liaisons  $k(\text{C-C}) = 0,7 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2$   $k(\text{C-N}) = 1 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2$ , compte tenu du nombre de liaisons équivalentes dans les déformations étudiées.

Les deux types de variation des  $\beta_{pq}$  donnent des résultats généralement de même sens: la seule exception concerne l'influence de la variation de longueur CN sur l'orbitale antisymétrique. Si les variations des affinités électroniques en fonction des distances sont presque affines dans les deux cas, les caractéristiques énergétiques sont très différentes. Dans le calcul I des déformations stabilisatrices sont très importantes, (allongement de  $0,154 \text{ \AA}$  de la liaison CC pour l'ion antisymétrique), ainsi que les abaissements d'énergie ( $1,1 \text{ eV}$  dans ce même cas); les deux types d'ions, qui étaient alors dans un état quasi dégénéré, se retrouvent dans le même état après déformation stabilisatrice. Ceci montre que dans les cas de quasidégénérescence, il est hasardeux d'assigner les niveaux énergétiques des orbitales pour la configuration du fondamental, au seul vu de la répartition des densités de spin de l'ion, la déformation stabilisatrice pouvant fort bien inverser l'ordre des orbitales. Le second modèle donne des déformations d'amplitude environ moitié moindre et des abaissements énergétiques de l'ordre du quart des déformations précédentes. Etant donné que ces différences proviennent essentiellement du choix de la valeur de  $\frac{\delta\beta_{ij}}{\delta l_{ij}}$  entre atomes liés, il apparaît primordial de déterminer un ordre de grandeur correct pour cette quantité, éventuellement par un calcul non-empirique de  $\beta_{pq}$ .

Nous reportons dans la Fig. 4 l'évolution des densités de spin calculées par une méthode sans contrainte de spin sans projection de spin dans les déformations correspondantes; il apparaît que dans le cas ici étudié, les densités de spin les plus fortes augmentent dans les déformations stabilisatrices, et que le rapport entre densités de spin sur les atomes d'azote et sur les atomes de carbone augmente dans les déformations stabilisatrices pour l'ion symétrique (où il est plus grand que 1) et diminue dans les déformations stabilisatrices pour l'ion antisymétrique (où il est plus petit que 1): autrement dit la déformation stabilisatrice, accroît, comme la levée de la contrainte de spin, le contraste entre les densités de spin. Ce phénomène n'est pas absolument général (voir Partie III) mais il peut rendre illusoire la

recherche théorique des densités de spin précises par des méthodes perfectionnées (sans contrainte de spin avec projection de spin) si les variations de géométrie ne sont pas prises en considération; là peut résider une cause du désaccord persistant entre la théorie et l'expérience [22].

Par ailleurs ce phénomène peut intervenir dans «l'effet de charge» qui donne dans les hydrocarbures aromatiques alternants des constantes de couplage différentes pour les ions positifs et négatifs. COLPA et BOLTON [3] et HIGUCHI [7] ont mis en évidence des effets qui vont en sens contraire du phénomène observé.

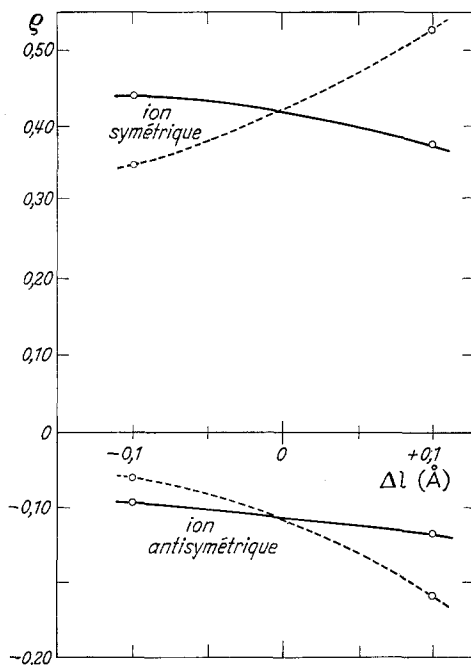


Fig. 4. Variation des densités de spin des atomes d'azote dans les déformations des ions négatifs de la pyrazine (symétrique et antisymétrique). Calcul II, sans contrainte de spin, ····· déformation des liaisons CN, ——— déformation des liaisons CC

BOLTON [2] a récemment suggéré une explication qui fait intervenir la «dilatation» de l'orbitale  $\pi$  sur le carbone considéré, due à la modification de la charge. Mais antérieurement GIACOMETTI, NORDIO et PAVAN [6] avaient observé une bonne corrélation avec la variation de l'indice des liaisons voisines. La justification du terme additif à la formule de MCCONNELL [13]  $Q_i c_{0i} c_{0j}$  provient du développement de l'orbitale moléculaire simplement occupée en orbitales atomiques. Cependant aucune évaluation théorique de  $Q_2$  n'a été faite: or la valeur de  $Q_2$  ajustée empiriquement sur les résultats expérimentaux est importante ( $Q_2 = 7$  à 15). On peut remarquer que les variations de distance, qui sont en première approximation proportionnelles à  $c_{0i} c_{0j}$  modifieront les orbitales  $\pi$  et  $\sigma$ , qui sont plus ou moins délocalisées. Dans ces conditions les charges relatives sur les orbitales  $1s$  et  $2\sigma$  peuvent changer, ainsi que la valeur de la somme

$$\sum_{\sigma, \sigma^*} \frac{\langle \sigma\pi | \pi\sigma^* \rangle}{E_{\sigma^*} - E_{\sigma}}$$

Des calculs sont en cours pour étudier le sens et l'ordre de grandeur de cette contribution à la constante  $Q_2$ .

#### IV. Evaluation d'une borne inférieure de la déformation stabilisatrice en méthode de Hückel. Application aux polyenes

##### 1. Méthode

Si nous considérons les liaisons comme des vibrateurs indépendants affectés d'une constante de force particulière, nous négligeons les couplages vibrationnels, diminuons le nombre des coordonnées internes et l'application de la méthode précédente conduit alors à une borne inférieure (ou égale pour les molécules diatomiques) de l'amplitude de la déformation stabilisatrice.

En méthode de Hückel les variations au premier ordre de l'énergie d'une orbitale par changement des paramètres  $\alpha_r$  et  $\beta_{rs}$  sont données par

$$dE_i = \sum_r c_{ri}^2 d\alpha_r + 2 \sum_{r,s} c_{ri} c_{si} d\beta_{rs} + \dots \quad (10)$$

Supposons ici que les états d'hybridation des atomes ne varient pas, ou que les variations  $d\alpha_r$  soient petites (ce qui serait le cas, ainsi qu'on peut le vérifier sur les tables de HINZE [8], si l'on ajustait  $\alpha_r$  sur les potentiels d'ionisation ou les électronégativités des atomes dans leurs états d'hybridation. On a alors

$$\left( \frac{\partial E_i}{\partial l_{rs}} \right)_0 = 2 c_{ri} c_{si} \left( \frac{\partial \beta_{rs}}{\partial l_{rs}} \right)_0 + \dots \quad (11)$$

Supposons une ionisation à partir (ou sur) l'orbitale  $E_i$ . Dans ce modèle à particules indépendantes

$$E_c = E_i = E_i^0 + \sum_{r,s} a_{r,s}^i (dl_{rs}) + \dots \quad (12)$$

$$\text{avec } a_{rs}^i = \left( \frac{\partial E_i}{\partial l_{rs}} \right)_0 = 2 c_{ri} c_{si} \left( \frac{\partial \beta_{rs}}{\partial l_{rs}} \right)_0 \quad (13)$$

la sommation sur  $r$  et  $s$  se limitant aux liaisons effectives. Posons  $\left( \frac{\partial \beta_{rs}}{\partial l_{rs}} \right) = k_{rs}$  et appelons  $k_{rs}$  la constante de force de la liaison  $rs$ .

On peut alors écrire à l'aide des eq. (5) (13) une relation donnant une borne inférieure de l'énergie de stabilisation de l'ion par déformation

$$\Delta E_i \geq \sum_{r,s} 2 c_{ri}^2 c_{si}^2 \frac{t_{rs}^2}{k_{rs}} \quad (14)$$

Pour une transition électronique d'un électron d'une orbitale  $i$  sur l'orbitale  $j$  la relation devient

$$\Delta E_{ij} \geq \sum_{r,s} 2 (c_{ri} c_{si} - c_{rj} c_{sj})^2 \frac{t_{rs}^2}{k_{rs}} \quad (15)$$

Si  $dl_{rs} = 2 c_{ri} c_{si} \frac{t_{rs}}{k_{rs}}$  pour une ionisation (voir eq. (4), (13)), les éléments de l'Hamiltonien seront modifiés par la relation

$$d\beta_{rs} = 2 c_{ri} c_{si} \frac{t_{rs}^2}{k_{rs}} \quad (16)$$

Et les orbitales moléculaires perturbées au premier ordre sont données par

$$\varphi_k = \varphi_k^0 + 4 \sum_{j \neq k} \left[ \sum_{r,s} c_{ri} c_{si} (c_{rj} c_{sk} + c_{rk} c_{sj}) \frac{t_{rs}^2}{k_{rs}} \right] \times \frac{\varphi_j}{E_j - E_k} \quad (17)$$

Les densités de spin perturbées au premier ordre seront fournies en posant  $k = i$

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + 8 \sum_{j \neq i} \left[ \sum_{r>s} c_{ri} c_{si} (c_{rj} c_{sj} + c_{ri} c_{sj}) \frac{t_{rs}^2}{k_{rs}} \right] \times \frac{\varphi_j}{E_j - E_i} . \quad (18)$$

En développant en orbitales atomiques on obtient la variation au premier ordre de densité de spin pour l'atome  $t$

$$\Delta Q_t = 16 \sum_{i \neq t} c_{ti}^0 \sum_{r>s} \left[ \sum c_{ri} c_{si} (c_{rj} c_{sj} + c_{ri} c_{sj}) \frac{t_{rs}^2}{k_{rs}} \right] \frac{c_{rj}}{E_j - E_i} . \quad (19)$$

L'effet d'une déformation de la liaison  $rs$  sera proportionnel à

$$\Delta Q_t \propto c_{ti}^0 \left( c_{ri}^2 c_{si} \sum_j' \frac{c_{sj} c_{tj}}{E_j - E_i} \times c_{si}^2 c_{ri} \sum_j' \frac{c_{rj} c_{tj}}{E_j - E_i} \right) . \quad (20)$$

Alternativement il est possible d'obtenir un système linéaire donnant  $\Delta Q_t$  en écrivant  $(H^0 + dH) (\varphi_i^0 + d\varphi_i) = (E_i^0 + dE_i) (\varphi_i^0 + d\varphi_i)$  sachant qu'au premier ordre  $dE_i = \sum_{r \neq i} 2 c_{ri} c_{si} d\beta_{rs}$  [eq. (10)].

Ce système linéaire ne fait intervenir que les caractéristiques de l'orbitale  $i$  concernée, et l'Hamiltonien  $H^0$ . La modification des coefficients  $c_{ri}$  est donnée par les équations

$$(\alpha_r - E_i) dc_{ri} + \sum_{s \neq r} \beta_{rs} d c_{si} = dE_i c_{ri} - \sum_{s \neq r} d\beta_{rs} c_{si} . \quad (21)$$

### 2. Application aux polyènes linéaires

Nous avons appliqué ces développements aux polyènes linéaires, en partant des Hamiltoniens idéaux (éléments de matrices 0 et 1), donc en négligeant la perturbation apportée par l'alternance effective des longueurs de liaisons dans l'état fondamental de ces molécules [10].

$$c_{rj} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{rj\pi}{n+1} \quad \begin{matrix} j = 1, \dots, n \\ r = 1, \dots, n \end{matrix} \quad (22)$$

Le coefficient de l'atome  $r$  dans l'orbitale  $j$  est donné par où  $n$  est le nombre d'atomes de la molécule (ici supposé pair). L'indice de liaison  $r, r+1$  pour l'orbitale  $j$  est donné par

$$P_{r,r+1}^j = \frac{2}{n+1} \sin \frac{rj\pi}{n+1} \sin \frac{(r+1)j\pi}{n+1}$$

et en admettant que toutes les liaisons aient des constantes de forces équivalentes, la borne inférieure de l'énergie de stabilisation d'un ion obtenu par fixation ou arrachement d'un électron sur l'orbitale  $j$  sera proportionnelle à

$$B = \frac{4}{(n+1)^2} \sum_{r=1}^{n-1} \sin^2 \frac{rj\pi}{n+1} \sin^2 \frac{(r+1)j\pi}{n+1} \quad (23)$$

en vertu de l'eq. (14).

Il est possible de calculer explicitement cette somme en développant le produit de sinus et en utilisant les sommations de séries géométriques imaginaires. On obtient alors, au terme d'un calcul facile mais fastidieux:

$$B = \frac{1}{n+1} \left( 1 + \frac{1}{2} \cos \frac{2j\pi}{n+1} \right) . \quad (24)$$



Comme le coefficient  $m_j$  de l'orbitale  $j$  est donné par

$$m_j = 2 \cos \frac{j\pi}{n+1}$$

$$B = \frac{1}{2(n+1)} \left(1 + \frac{1}{2} m_j^2\right). \quad (25)$$

Nous avons aussi calculé une quantité analogue pour les transitions électroniques de l'orbitale  $j$  vers l'orbitale  $k$ . Il faut cette fois effectuer la sommation suivante

$$\frac{4}{(n+1)^2} \sum_{r=1}^{n-1} \left( \sin \frac{jr\pi}{n+1} \sin \frac{j(r+1)\pi}{n+1} - \sin \frac{kr\pi}{n+1} \sin \frac{k(r+1)\pi}{n+1} \right)^2$$

qui conduit à l'expression très simple

$$B = \frac{1}{n+1} \left[1 + \frac{1}{4} (m_j - m_k)^2\right] \text{ si } k + j \neq n + 1. \quad (26)$$

Si  $j + k = n + 1$ , c'est à dire si  $m_j = -m_k$  (énergies symétriques par rapport au zéro conventionnel)

$$\Delta B = \frac{2}{n+1} \left[2 - \cos \left(\frac{k-j}{n+1} \pi\right)\right]. \quad (27)$$

L'énergie de transition la plus basse correspondrait alors à  $k - j = 1$ , soit pour l'énergie de stabilisation:

$$B = \frac{2}{n+1} \left[2 - \cos \left(\frac{\pi}{n+1}\right)\right]. \quad (28)$$

Ainsi l'énergie de stabilisation serait inversement proportionnelle au nombre d'atomes. Si cette loi n'est pas exacte, cela peut tenir à l'imperfection de la méthode de Hückel et aux excessives simplifications que nous avons introduites (suppression des couplages, équivalence des liaisons, abandon des vibrations angulaires).

### 3. Application aux polyènes cycliques

Nous pourrions de même calculer les modifications des densités de spin dans les ions ou les états triplets de ces molécules en appliquant la formule de perturbation de l'éq. (19). Un traitement analogue est possible pour les polyènes cycliques alternants ne présentant pas de dégénérescence fondamentale ( $n = 4\nu + 2$ ). Les ions et les états excités présentent cependant des dégénérescences justifiables de l'effet Jahn-Teller, et abandonnent la configuration la plus symétrique. Il est donc intéressant d'examiner l'amplitude des déformations stabilisatrices correspondantes, pour les fonctions d'onde symétrique et antisymétrique par rapport aux nouveaux éléments de symétrie: ainsi les anions du benzène adoptent une symétrie  $C_{2v}$ . Dans nos hypothèses l'énergie de déformation stabilisatrice de l'ion à fonction d'onde symétrique sera proportionnelle à

$$B_s = \frac{1}{8} \left(1 + \frac{1}{8}\right)$$

tandis que l'énergie de déformation pour l'ion à fonction d'onde antisymétrique vaudrait en unité conventionnelle  $\left(U = \frac{\partial \beta}{\partial l} \times \frac{1}{k_{cc}}\right)$

$$B_A = \frac{1}{8}.$$

Le gap énergétique entre ces deux états serait donc de l'ordre de  $\frac{1}{64} U$ , (expérimentalement de l'ordre de 0,09 eV [23]). Si nous appelons 2 et 3 les orbitales moléculaires occupées symétrique et antisymétrique, et 4 et 5 les orbitales moléculaires vides symétrique et antisymétrique, les énergies de stabilisation des états excités seraient respectivement proportionnelles à

$$B_{35} = \frac{1}{2}, B_{24} = \frac{9}{16}, B_{25} = B_{34} = \frac{1}{6}.$$

On peut vérifier de même que dans notre méthode les énergies de stabilisation par déformation seraient proportionnelles à

.119 pour  $C_5 H_5$  antisymétrique

.103 pour  $C_5 H_5$  symétrique

(la différence étant alors de 0,016 entre les deux états)

.078 pour  $C_7 H_7$  antisymétrique

.074 pour  $C_7 H_7$  symétrique.

(soit une différence de .004 entre les deux états).

Dans un article récent, ROSSI et GIACOMETTI [20] suggèrent que la variation de la largeur totale du spectre de ces polyènes cycliques avec la température peut s'interpréter par un effet Boltzmann entre les deux formes d'énergie différentes. Les simples calculs précédents montrent que la déformation stabilisatrice peut conduire suivant les cas à des différences d'énergies très variables, et que leur hypothèse ne peut être vérifiée qu'en calculant les énergies des deux représentations, compte tenu de la déformation.

*Remerciements:* L'auteur remercie S. DINER pour de nombreuses discussions, et les Dr. A. PULLMAN et G. BERTHIER pour leurs conseils.

### Bibliographie

- [1] BERTHIER, G.: J. Chim. physique **51**, 363 (1954).
- [2] BOLTON, J. R.: J. chem. Physics **43**, 309 (1965).
- [3] COLPA, J. P., and J. R. BOLTON: Molecular Physics **6**, 273 (1963).
- [4] COULSON, C. A., and A. GOLEBIEWSKI: Molecular Physics **5**, 71 (1962).
- [5] DE GROOT, M. S., and J. H. VAN DER WAALS: Molecular Physics **6**, 545 (1963).
- [6] GIACOMETTI, G., P. L. NORDIO und M. V. PAVAN: Theoret. chim. Acta **1**, 404 (1963).
- [7] HIGUCHI, J.: J. chem. Physics **39**, 3455 (1963).
- [8] HINZE, J.: Thèse, Université de Cincinnati 1964.
- [9] HUSH, N. S., and J. A. POPLÉ: Trans. Faraday Soc. **50**, 901 (1954).
- [10] KUTZELNIGG, W.: Theoret. chim. Acta, Sous presse.
- [11] LYKOS, P. G., and R. G. PARR: J. chem. Physics **24**, 1166; **25**, 1301 (1956).
- [12] — In Advances in quantum chemistry, p. 171. New York: Acad. Press 1964.
- [13] McCONNELL, H. M., and D. B. CHESNUT: J. chem. Physics **28**, 107 (1958).
- [14] MALRIEU, J. P., A. PULLMAN und M. ROSSI: Theoret. Chim. Acta **3**, 261 (1965).
- [15] — J. Photochemistry-Photobiology. (Sous presse).
- [16] PARISER, R., and R. P. PARR: J. chem. Physics **21**, 466 (1953).
- [17] POPLÉ, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- [18] —, and R. K. NESBET: J. chem. Physics **22**, 57 (1954).
- [19] ROSSI, M., and A. PULLMAN: Biochim. Biophys. Acta **88**, 211 (1964).
- [20] —, et G. GIACOMETTI: Sous presse.
- [21] SIMMONS, N. E.: J. chem. Physics **40**, 3556 (1964).
- [22] SNYDER, L. C., and T. AMOS: J. chem. Physics **42**, 3670 (1965).
- [23] TOWNSEND, M. G., and S. I. WEISSMAN: J. chem. Physics **32**, 309 (1960).

(Reçu Janvier 17, 1966)