

Recherches complémentaires sur la théorie L.C.A.O. améliorée

III. Réduction des intégrales de coeur (A^+ , ab). Application au pyrrole et à la formamide

ANDRÉ JULG et PIERRE CARLES

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Reçu le 29 Novembre, 1966

Les résultats obtenus dans les deux premiers articles précédents sont utilisés pour l'étude de la réduction des intégrales de coeur du type (A^+ , ab). Une différence faible mais sensible avec le facteur de réduction des coulombiennes apparaît lorsque les atomes A et B sont de nature différente. Ces conclusions ont été appliquées à l'étude des molécules de pyrrole et de formamide.

The results obtained in the two last papers are used to study the reduction of core integrals such as (A^+ , ab). A weak but sensible difference with the reduction factor for coulomb-integrals appears when A and B atoms are of different kind. These conclusions have been used to study the pyrrole and formamid molecules.

Die in den beiden früheren Arbeiten erhaltenen Ergebnisse werden zur Reduktion der Rumpfindegrale (A^+ , ab) benützt. Es tritt eine schwache, aber bestimmbare Differenz gegenüber dem Reduktionsfaktor der Coulombintegrale auf, wenn A und B verschiedenartige Atome sind. Mit den erhaltenen Ergebnissen werden Pyrrol und Formamid behandelt.

Dans les deux premiers articles [10, 11] de cette série de recherches théoriques sur la méthode L.C.A.O. améliorée, ont été successivement examinés le problème de l'évaluation des termes W et la réduction des intégrales de coeur du type (A^+ , b^2), puis celle des intégrales ioniques et d'échange. Le but de cet article est d'utiliser les résultats obtenus dans ces premiers mémoires à l'étude de la réduction des intégrales de coeur du type (A^+ , ab). Les conclusions obtenues seront ensuite appliquées à l'étude des molécules de pyrrole et de formamide.

La réduction des intégrales (A^+ , ab)

Rappelons brièvement l'origine du problème. Deux électrons ne pouvant se trouver simultanément au même point, la valeur des termes d'interaction coulombienne entre deux électrons est inférieure à celle que l'on calcule classiquement dans les méthodes non empiriques [8]. Il en est de même pour les intégrales de coeur (A^+ , ab), puisque le coeur A^+ n'est pas ponctuel mais est formé d'un noyau autour auquel gravitent un certain nombre d'électrons (électrons internes et électrons du squelette σ) dont la densité n'est pas nulle hors du plan nodal des électrons π .

Désignons par μ'' le facteur de réduction des intégrales (A^+, ab) et par $(A^+, ab)_0$ la valeur brute de cette intégrale. La valeur réduite que l'on utilise dans les calculs est:

$$(A^+, ab) = \mu''(A^+, ab)_0.$$

Le problème est d'évaluer le facteur μ'' introduit. Dans une première approche [8], ce facteur a été pris égal au facteur λ de réduction des intégrales coulombiennes dicentriques correspondantes. Les résultats obtenus dans les articles précédents vont nous permettre d'envisager un calcul du facteur μ'' .

En supposant les deux électrons (1s) localisés sur le noyau de charge N , l'intégrale de coeur $(A^+, ab)_0$ s'écrit:

$$(A^+, ab)_0 = (\pi_a | A^+ | \pi_b) = - \left(\pi_a \frac{N-2}{r_a} \pi_b \right) + (s_a s_a \pi_a \pi_b) + (x_a x_a \pi_a \pi_b) + (y_a y_a \pi_a \pi_b) - \frac{1}{2} (s_a \pi_a, s_a \pi_b) - \frac{1}{2} (x_a \pi_a, x_a \pi_b) - \frac{1}{2} (y_a \pi_a, y_a \pi_b).$$

Soit d'une façon plus condensée:

$$(A^+, ab)_0 = - (N-2) \left(\frac{1}{r_a}, ab \right) + L.$$

Désignons par λ' [11] le facteur de réduction du terme L , μ celui du terme en $1/r_a$. On obtient:

$$\mu'' = \frac{- (N-2) \left(\frac{1}{r_a}, ab \right) \mu + L \lambda'}{- (N-2) \left(\frac{1}{r_a}, ab \right) + L}.$$

Quand la distance A—B tend vers zéro, nous devons retrouver la valeur μ'_0 du facteur de réduction de l'intégrale (A^+, b^2) à l'origine, valeur qui est de l'ordre de 0,40 pour les atomes habituellement rencontrés. Les valeurs usuelles du paramètre $\rho(Z \cdot R)$ sont toujours égales ou supérieures à 4. Pour calculer μ'' pour une valeur de ρ différente de zéro nous poserons comme dans le cas des intégrales (A^+, b^2) que le facteur μ de réduction du terme en $1/r_a$ est de la forme $\alpha \mu_0$ soit d'après [10]: 0,49 α .

Considérons d'abord un coeur A^+ de structure sxy . Pour $\rho = 4$ nous avons en remplaçant les intégrales entrant dans l'expression de μ'' par leur valeur numérique et λ' par la valeur déduite de l'article précédent [11]:

$$\mu'' = \frac{-0,023184 (N-2) \alpha + 0,073523}{-0,047315 (N-2) + 0,115602}.$$

Pour pouvoir exploiter cette relation, nous *supposerons* que dans le coeur $C^+(N-2=4)$, μ'' est égal au facteur de réduction λ des coulombiennes pour $\rho = 4$. Cette hypothèse n'a d'autre justification pour l'instant que les bons résultats obtenus pour nombreux carbures conjugués qui ont été traités en l'admettant. L'expression précédente nous fournit alors la valeur de α : 1,42 pour $\rho = 4$.

Pour un coeur sxy correspondant à une charge $(N-2)$ différente de 4, la valeur de α reste celle précédemment calculée, si bien que nous pouvons déterminer μ'' . Par exemple pour un atome d'azote A, de coeur N^{++} , sxy et un atome B de carbone, pour $\rho = \frac{1}{2}(\bar{\alpha} + \bar{\beta}) = 4$ et $\tau = \frac{\bar{\alpha} + \bar{\beta}}{\bar{\alpha} - \bar{\beta}} = 0,1$ [13], on obtient $\mu'' = 0,93 \lambda$. Pour la

même valeur de ρ et la valeur opposée de τ qui correspond au cas symétrique, A étant l'atome de carbone et B celui d'azote, μ'' vaut $0,98 \lambda$.

De même se traite le cas d'un coeur oxygène O^+ . Supposons cet atome hybridé en sp_2 symétrique. Le potentiel créé par celui-ci n'est plus de révolution autour de l'axe de l'orbitale π_O . Tenant compte de la remarque faite dans le cas d'un atome porteur d'un doublet libre [14], nous décomposerons le coeur O^+ en une partie de révolution que nous noterons O^{3+} et la répartition $t_2^2 + t_3^2$, t_2 et t_3 étant les orbitales hybrides décrivant les doublets. Dans ces conditions l'intégrale réduite s'écrit :

$$(O^+, oc) = (O^{3+}, oc)_0 \mu_1'' + \lambda_D' \{ (t_2^2, \pi_O \pi_C) + (t_3^2, \pi_O \pi_C) - \frac{1}{2} (t_2 \pi_O, t_2 \pi_C) - \frac{1}{2} (t_3 \pi_O, t_3 \pi_C) \} .$$

Le facteur λ_D' , relatif à la partie disymétrique se détermine en tenant compte du fait que le centre de gravité des répartitions t_2^2 et t_3^2 n'est plus sur le noyau. On en déduit :

$$\mu'' = \frac{(O^{3+}, oc)_0 \mu_1''}{(O^+, oc)_0} + \lambda_D' \frac{L_D}{(O^+, oc)_0} .$$

Or avec les mêmes notations que précédemment on a :

$$\mu_1'' = \frac{-6 \left(\frac{1}{r_o}, \pi_O \pi_C \right) \alpha \mu_0 + \lambda_R' L_R}{(O^{3+}, oc)_0} .$$

En explicitant les termes relatifs à la répartition O^{3+} de révolution. D'où :

$$\mu'' = \frac{-6 \left(\frac{1}{r_o}, \pi_O \pi_C \right) \alpha \mu_0 + \lambda_R' L_R + \lambda_D' L_D}{-6 \left(\frac{1}{r_o}, \pi_O \pi_C \right) + L_R L_D} .$$

Le Tab. 1 résume les valeurs obtenues pour μ'' pour deux valeurs du paramètre ρ et diverses valeurs du paramètre τ .

Tableau 1

ρ	α	$N - 2$	$\tau = 0$	$\tau = 0,1$	$\tau = -0,1$
4	1,42	4	λ	—	$0,98 \lambda$
		5	λ	$0,93 \lambda$	
		6	λ	$0,96 \lambda$	
5	1,49	4	λ	—	λ
		5	λ	$0,94 \lambda$	
		6	λ	$0,98 \lambda$	

En conclusion, si l'on admet que le facteur μ'' de réduction des intégrales (A^+, ab) pour des atomes de carbone de même charges effectives, s'identifie au facteur λ de réduction des coulombiennes, une différence faible mais sensible apparait lorsque les atomes A et B sont de nature différente. La seconde partie de cet article a pour but de préciser numériquement l'incidence sur les caractéristiques électroniques de la modification de ce facteur qui jusqu'ici avait été confondu avec λ .

Application au pyrrole et à la formamide

Dans les deux exemples qui vont suivre, non seulement nous introduisons le calcul proposé pour le facteur μ'' des intégrales de coeur entre atomes de nature différente, évaluées selon une formule d'approximation déduite de celle de Mulligan, mais nous utilisons aussi le nouveau procédé de calcul des termes W proposé dans la Réf. [10]. Les charges nettes étant assez faibles, la modification apportée n'est pas importante mais cependant nécessaire du point de vue de la méthode. Nous avons aussi jugé préférable d'utiliser l'approximation de ČÍŽEK plutôt que celle de MULLIKEN pour les intégrales de coeur tricentriques (A^+ , bc) [2].

I. Le pyrrole

Nous avons utilisé la géométrie suivante:

$$\begin{array}{ll} d_{12} = 1,362 \text{ \AA} & \sphericalangle \text{C}_2\text{NC}_5 = 111^\circ 27' \\ d_{23} = 1,371 \text{ \AA} & \sphericalangle \text{NC}_2\text{C}_3 = 106^\circ 50' \\ d_{34} = 1,429 \text{ \AA} & \sphericalangle \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4 = 107^\circ 27' \end{array}$$

1 désigne l'atome d'azote, 2 et 5 les atomes de carbone en α et 3 et 4 ceux en β .

On notera que cette géométrie est légèrement différente de celle proposée par BAK et al. [1] en ce qui concerne la distance C—N.

Cette molécule est de symétrie C_{2v} . Nous avons considéré l'axe des z comme axe principal de la molécule, orienté vers l'atome d'azote et x l'axe perpendiculaire au plan de la molécule.

Les coefficients de proportionnalité entre les termes W et les charges effectives de Slater sont respectivement 6,86 et 3,55 pour l'atome d'azote et ceux de carbone.

Les fonctions d'onde moléculaires portant sur les orbitales atomiques orthogonalisées et les énergies associées sont rassemblées dans le Tab. 2.

Tableau 2

Symétrie	Orbitales moléculaires	e (eV)
a_1	$0,8566\chi'_1 + 0,3332(\chi'_2 + \chi'_5) + 0,1487(\chi'_3 + \chi'_4)$	-18,212
a_1	$-0,3891\chi'_1 + 0,2280(\chi'_2 + \chi'_5) + 0,6102(\chi'_3 + \chi'_4)$	-13,242
b_1	$0,6025(\chi'_2 - \chi'_5) + 0,3702(\chi'_3 - \chi'_4)$	-12,256
a_1	$0,3388\chi'_1 - 0,5805(\chi'_2 + \chi'_5) + 0,3249(\chi'_3 + \chi'_4)$	- 0,997
b_1	$0,3702(\chi'_2 - \chi'_5) - 0,6025(\chi'_3 - \chi'_4)$	1,051

Les charges π des divers atomes sont:

$$q_1 = 1,784, \quad q_2 = q_5 = 1,045, \quad q_3 = q_4 = 1,063.$$

Le moment π est $\mu = 1,6$ D. Les charges électroniques ne sont pas très différentes de celles trouvées précédemment [6]; toutefois comme on devait s'y attendre les charges nettes sont légèrement plus élevées. La discussion que nous avons faite à propos de ces valeurs en essayant d'interpréter les résultats expérimentaux reste valable. Nous ajouterons cependant un résultat de RIDD [15] publié après la parution de notre premier article sur le pyrrole qui estime que bien que la position α soit la plus réactive, les sommets α et β diffèrent peu du point de vue réactionnel. Ce qui s'accorderait avec les valeurs assez voisines des charges électroniques de ces sommets.

Quant au moment dipolaire π , il doit être assez voisin du moment total, les liaisons σ étant peu polaires. La valeur trouvée ici pour le moment π est très vraisemblable puisque la valeur expérimentale du moment total est de 1,8 D environ.

Les indices de liaison π sont :

$$l_{12} = l_{15} = 0,393, \quad l_{23} = l_{45} = 0,823, \quad l_{34} = 0,515$$

qui correspondent aux distances interatomiques :

$$d_{12} = d_{15} = 1,37 \text{ \AA}, \quad d_{23} = d_{45} = 1,37 \text{ \AA}, \quad d_{34} = 1,43 \text{ \AA},$$

valeurs qui sont en excellent accord avec la géométrie postulée.

Les premières configurations construites à partir des orbitales moléculaires obtenues sont par ordre d'énergie croissante indiquées dans le Tab. 3.

Tableau 3

Configuration	Symétrie	Energie d'excitation en eV	f théorique cgs	Energie exp. [13]	f ^{exp.}
$\Phi_3 \rightarrow 4$	B_2	5,81	0,38	5,87	faible
$\Phi_2 \rightarrow 4$	A_1	6,71	0,46	6,77	moy.
$\Phi_3 \rightarrow 5$	A_1	7,71	0,46	7,22	moy.
$\Phi_2 \rightarrow 5$	B_2	7,96	0,16	—	—

L'accord est réalisé pour les deux premières transitions tant en ce qui concerne l'énergie que l'intensité. Quant à la troisième transition, nous nous trouvons en désaccord avec les assignations faites par d'autres auteurs [3, 16, 5] qui lui attribuent une symétrie B_2 . Mais il faut remarquer que si l'accord n'est pas bon pour la valeur de l'énergie, l'intensité de la bande de symétrie A_1 est comparable à celle de la deuxième transition, ce qui est conforme à l'expérience.

On notera que les résultats obtenus ici et les conclusions auxquelles nous aboutissons sont nettement différents de ceux donnés dans l'article précédent [6] et en bien meilleur accord avec l'expérience. La différence provient d'une bonne évaluation de l'intégrale (C^+ , N^2). Nous rejoignons les conclusions de ЧИОБОРЛ и al. [4] qui montrent que l'on peut interpréter correctement le spectre du pyrrole sans faire appel à l'interaction de configurations.

II. La formamide

Les calculs ont été faits en adoptant la même géométrie que dans un travail précédent [7] :

$$d_{CN} = 1,34 \text{ \AA}, \quad d_{CO} = 1,24, \quad \sphericalangle \text{OCN} = 126^\circ$$

et en supposant que la molécule est plane afin de pouvoir mieux comparer avec l'ancien calcul. A la cohérence des charges nous obtenons les orbitales moléculaires et les énergies associées :

$$\begin{cases} \varphi_1 = 0,8216 \chi'_N + 0,5097 \chi'_C + 0,2552 \chi'_O \\ \varphi_2 = -0,4904 \chi'_N + 0,4039 \chi'_C + 0,7723 \chi'_O \\ \varphi_3 = 0,2906 \chi'_N - 0,7597 \chi'_C + 0,5818 \chi'_O \end{cases} \quad \begin{cases} e_1 = -18,628 \text{ eV} \\ e_2 = -14,679 \text{ eV} \\ e_3 = -1,150 \text{ eV} \end{cases}$$

Les charges π portées par les divers atomes sont:

$$q_N = 1,842, \quad q_C = 0,829, \quad q_O = 1,329.$$

Les indices de liaison:

$$l_{CN} = 0,441 \text{ et } l_{CO} = 0,884$$

conduisent aux distances suivantes:

$$d_{CN} = 1,36 \text{ et } d_{CO} = 1,24 \text{ \AA}.$$

Ces résultats sont très voisins de ceux obtenus précédemment. En revanche une différence sensible se manifeste pour l'énergie de la première transition $N \rightarrow V$ qui vaut 7,6 eV alors que dans notre premier calcul nous obtenions 7,3 eV. L'expérience situe cette transition vers 7,2 eV. L'accord paraît moins bon. Il faut cependant remarquer, pour interpréter ce résultat:

1. que ces deux valeurs ont été obtenues en utilisant des approximations différentes pour le calcul des intégrales ioniques,

2. que la comparaison avec l'expérience est délicate puisque en réalité, l'atome d'azote est hybridé en sp_3 et non en sp_2 comme nous l'avons supposé. Nous avons refait le calcul en supposant l'atome d'azote hybridé en sp_3 symétrique et en ne considérant que les électrons π du groupement carbonyle et le doublet de l'azote. La transition est alors abaissée de 0,1 eV. Mais un tel calcul est cependant entaché d'une erreur de principe puisque la molécule n'étant pas plane, il n'y a plus séparation des électrons en deux classes σ et π . Nous avons montré dans un cas analogue, celui de l'aniline [9] que la non séparation des fonctions d'onde en deux classes orthogonales entraînait un abaissement de quelques dixièmes d'électron-volts pour la première transition. Compte tenu de ces faits, on peut estimer à 7,3—7,4 eV l'énergie de la transition, ce qui s'accorde avec l'expérience.

Le moment dipolaire calculé en tenant compte des doublets de l'atome d'oxygène est de 3,68 D. Ce moment est hors du plan des noyaux C, N, O. Sa composante dans ce plan fait un angle de 50° environ avec la liaison C—N. Expérimentalement, celui-ci est de 3,71 D et fait un angle de 40° avec la liaison C—N [17].

Conclusion

L'étude de ces deux molécules contenant deux sortes de liaisons hétéroatomiques nous a permis de tester la validité du procédé proposé pour la réduction des intégrales (A^+ , ab) entre atomes de nature différente. Le bon accord que l'on obtient avec l'expérience constitue un encouragement à persévérer dans cette voie.

Les calculs numériques ont été faits par nos soins sur les ordinateurs du centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Marseille.

Bibliographie

- [1] BAK, B., D. CHRISTIANSEN, L. HANSEN, and J. RASTRUP-ANDERSEN: J. chem. Physics **24**, 720 (1956).
- [2] BÉNARD, M.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris (sous presse).
- [3] BROWN, R. D., and M. L. HEFFERNAN: Austral. J. chem. Soc. **75**, 1618 (1953).
- [4] CHIOTORLI, P., A. RASTELLI und F. MOMICCHIOLI: Theoret. chim. Acta **5**, 1 (1966).
- [5] DAHL, J. P., u. A. E. HANSEN: Theoret. chim. Acta **1**, 199 (1963).

- [6] JULG, A., et P. CARLES: *J. Chim. physique* **1962**, 852.
[7] — — *Theoret. chim. Acta* **1**, 140 (1963).
[8] — — *Theoret. chim. Acta* **2**, 134 (1964).
[9] — — *J. Chim. physique* **1965**, 1134.
[10] — — *Theoret. chim. Acta* **6**, 26 (1966).
[11] PELLÉGATTI, A.: *Theoret. chim. Acta* **6**, 109 (1966).
[12] PICKETT, L. W., M. E. CORMING, G. M. WIEDER, D. A. SEMENOV, and J. M. BRICKLEY:
J. Amer. chem. Soc. **75**, 319 (1953).
[13] PREUSS, H.: *Integraltafeln zur Quantenchemie*, 1. Band. Berlin-Göttingen-Heidelberg:
Springer 1956.
[14] PUJOL, L., et A. JULG: *Tetrahedron* **21**, 717 (1956).
[15] RIDD, J.: *Heteroatomic reactivity in physical methods in heterocyclic chemistry*, vol. 1.
New York: Academic Press 1963.
[16] SOLONY, N., F. W. BIRSS, and J. P. GREENSHIELDS: *Canad. J. Chem.* **43**, 1569 (1965).
[17] SUARD-SENDER, M.: *J. Chim. physique* **1965**, 79.

Prof. Dr. A. JULG
Laboratoire de Chimie Théorique
Faculté des Sciences
Place Victor Hugo
Marseille, France