

## STRUCTURE ELECTRONIQUE DE DERIVES HETEROCYCLIQUES AZOTES

### MÉTHODE LCAO AMÉLIORÉE—2. AZINES MONOCYCLIQUES

L. PUJOL

Laboratoire de Chimie théorique—Faculté des Sciences Marseille  
(Place Victor Hugo)

(Received in France 6 June 1967; accepted for publication 20 November 1967)

**Résumé**— La système  $\pi$  de diverses azines monocycliques a été étudié par la méthode LCAO améliorée. Les propriétés relatives à l'état fondamental sont bien décrites. La description des états excités nous conduit à poser le problème de l'évaluation des intégrales  $W^*$ ,  $\beta_{pq}$ ,  $(p^2, q^2)$ . Il est montré que le calcul de ces intégrales cohérentes au sens de Slater avec la description de l'état fondamental se fait au détriment des états excités. Les spectres  $\pi-\pi'$  sont bien interprétés en faisant appel à l'hypothèse de l'interaction vibronique pour la bande à 6 eV. Il n'en n'est pas de même pour les transitions  $n-\pi'$  et les énergies d'ionisation.

**Abstract**— The  $\pi$  system of various monocyclic azines has been studied by the improved LCAO method. The properties of fundamental state are correctly described. The description of the excited state introduced the problem of evaluation of the integrals  $W^*$ ,  $\beta_{pq}$ ,  $(p^2, q^2)$ . It is shown that the calculation of these integrals with the  $Z_s$  of Slater for the fundamental state is less satisfactory for the excited state. The  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition are interpreted by the hypothesis of vibronic interaction for the band to 6 eV. It is not the same for the  $n \rightarrow \pi^*$  transitions or for the ionization energies.

DANS un premier article nous avions étudié la structure électronique de la molécule de pyridine.<sup>1</sup> Pour cette molécule, les charges, le moment dipolaire étaient en accord avec l'expérience. En ce qui concerne le spectre d'absorption nous avions été amené à introduire pour expliquer la bande vers 6 eV une interaction entre niveaux vibroniques. Dans ce travail nous étudierons un certain nombre d'azines monocycliques. Indépendamment de l'intérêt de déterminer les caractéristiques électroniques de l'état fondamental de ces molécules notre étude nous permettra de juger de la validité du procédé utilisé pour le spectre de la pyridine.

#### I. Rappel de la Méthode

Nous avons utilisé la méthode LCAO améliorée.<sup>2,3</sup> Le formalisme général est celui de la méthode des orbitales moléculaires dans son approximation  $\pi$ , les électrons  $\sigma$  formant un potentiel fixe non polarisable. Toutes les intégrales sont calculées comme pour un calcul SCF avec les orbitales atomiques de Slater de charges nucléaires  $Z_s$ . Une transformation proposée par Jullg<sup>2</sup> permet d'obtenir la valeur de ces intégrales dans une base respectant la corrélation : Cette transformation s'effectue au moyen d'un facteur  $\lambda_{ab}$  défini par :

$$\lambda_{AB} = f(Z_s^A, Z_s^B, R_{AB}) = \frac{(a^2, b^2)_{Z_s}}{(a^2, b^2)_{Z_s}}$$

Rappelons que ce facteur, bien que d'origine semi-empirique (la valeur de  $Z$ , est tirée pour  $d_{AB} = 0$  des données expérimentales de la spectroscopie atomique) est valable pour toutes les molécules.

Pour alléger le calcul nous avons remplacé les orbitales atomiques  $\chi$  de base par le nouvel ensemble d'orbitales  $\chi'$  orthogonalisées suivant le procédé de Löwdin.<sup>4</sup> Les orbitales  $\chi'$  s'écrivent alors :

$$[\chi'] = [S]^{-\frac{1}{2}} [\chi]$$

Le procédé itératif de Roothaan<sup>5</sup> permet de déterminer les coefficients qui rendent minimum l'énergie de la configuration associée à l'état fondamental.

*Nous avons exigé de plus, en fin de calcul la cohérence*

(a) Pour les atomes liés, entre les distances postulées et les distances déduites de la relation proposée par Julg.<sup>3</sup>

$$d_{AB} = \sqrt{\left(\frac{3.25}{Z_A + Z_B/2}\right)(1.52 - 0.19 l_{pq})} \quad (I)$$

(b) Entre les  $Z_s$  postulées et celles calculées en tenant compte de la charge moyenne  $\pi$  obtenue (II) que nous pensons mieux décrire l'état de l'atome dans la molécule que ne le font les charges nucléaires de Slater des atomes isolés  $Z_s^*$ ,

$$Z_{\text{post.}} \approx Z_{\text{calc.}} = Z_s^* - 0.35(q^* - 1) \quad (II)$$

*Les seules données expérimentales sont donc*

(a) le groupe de symétrie de la molécule pour la factorisation de l'équation séculaire et la classification des états spectroscopiques.

(b) la géométrie expérimentale, lorsque cela nous était possible, afin d'accélérer la convergence.

(c) la valeur des  $W_c^*$  et  $W_N^*$  pour les  $Z_s$  postulées déterminée dans des séries iso-electroniques.

Les résultats que nous présentons sont de plus réalisés avec l'hypothèse *B* du premier article de la série : calcul utilisant un facteur de réduction différent pour les électrons décrivant le ou les doublets libres.

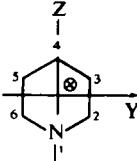
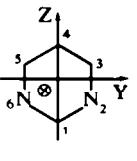
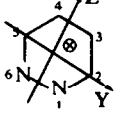
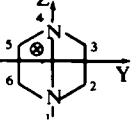
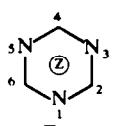
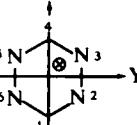
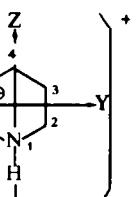
## II. Résultats

### 1° Distances interatomiques

Le Tableau 1 indique les composés étudiés et compare les géométries calculées à la cohérence aux géométries expérimentales. Il est aisément de voir que les longueurs de liaisons obtenues s'identifient bien avec l'expérience sauf pour la liaison  $d_{NN}$ . Cette différence peut s'expliquer par l'existence de deux doublets en position *cis* qui causent une forte répulsion dont la formule I ne tient pas compte. Ceci est à rapprocher du fait que si l'on compare les énergies de liaison pour (C—C, C=C et C≡C et N—N, N=N et N≡N) les valeurs de N—N et N=N sont anormalement basses.<sup>10</sup> Pour la distance  $d_{NN}$  nos calculs sont faits en utilisant la longueur expérimentale de la référence<sup>9</sup>.

Dans toutes les molécules étudiées, l'angle au sommet de l'atome d'azote est toujours inférieur à 120°. Ceci nous a conduit à étudier la variation de l'énergie du système  $\pi$  dans l'état fondamental en fonction de la valeur de l'angle CNC dans la

TABLEAU 1

Molécules	Géométrie expérimentale	Géométrie calculée (form. I)	Groupe de symétrie	Décomposition de la représentation réductible construite sur $2p_z$	
	Pyridine	$d_{NC_2} = 1.340 \text{ \AA}^6$ $d_{C_2C_3} = 1.394$ $d_{C_3C_4} = 1.394$	$d_{NC_2} = 1.33 \text{ \AA}$ $d_{C_2C_3} = 1.393$ $d_{C_3C_4} = 1.393$	$C_{2v}$	$4 B_1 + 2 A_2$
	Pyrimidine	$d_{C_1N_2} = 1.338^7$ $d_{N_1C_3} = 1.329$ $d_{C_3C_4} = 1.391$	$d_{C_1N_2} = 1.33$ $d_{N_1C_3} = 1.329$ $d_{C_3C_4} = 1.391$	$C_{2v}$	$4 B_1 + 2 A_2$
	Pyridazine	?	$d_{N_1C_2} = 1.328$ $d_{C_2C_3} = 1.392$ $d_{N_1N_6} = 1.27 ?$	$C_{2v}$	$3 B_1 + 3 A_2$
	Pyrazine	?	$d_{N_1C_2} = 1.33$ $d_{C_2C_3} = 1.391$	$D_{2h}$	$B_{1g} + A_u + 2 B_{3u} + 2 B_{2g}$
	S-triazine	$d_{CN} = 1.326^8$ $CNC = 113^\circ 12'$ $NCN = 126^\circ 48'$	$d_{CN} = 1.329$	$D_{3h}$	$2 A'' + 2 E''$
	s-tétrazine	$d_{CN} = 1.334^9$ $d_{NN} = 1.321$	$d_{CN} = 1.327$ $d_{NN} = 1.27$	$D_{2h}$	$B_{1g} + A_u + 2 B_{3u} + 2 B_{2g}$
	Ion pyridinium	?	$d_{NC_2} = 1.323$ $d_{C_2C_3} = 1.384$ $d_{C_3C_4} = 1.388$	$C_{2v}$	$4 B_1 + 2 A_2$

\* Dans tous les groupes utilisés dans ce travail:  $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$  . . . nous avons fait usage des notations de R. S. Mulliken. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955).

molécule de *s*-triazine en conservant la distance  $d_{CN} = 1.329 \text{ \AA}$ . Les résultats sont les suivants:

$$\begin{array}{lll} \text{Hypothèse 1} & \text{CNC} = 113^\circ 12' \\ q_N = 1.082 & q_c = 0.918 & E_{\text{fond.}} = -197.36 \text{ eV.} \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{Hypothèse 2} & \text{CNC} = 120^\circ \\ q_N = 1.102 & q_c = 0.898 & E_{\text{fond.}} = -196.35 \text{ eV.} \end{array}$$

Ceci montre que  $E_s$  est fonction des paramètres angulaires.\* La variation obtenue est en accord avec la géométrie expérimentale. Il doit cependant être noté que nous n'avons pas cherché un minimum pour  $E_s$ . Les mauvais résultats de Kim et Hameka pour certaines diazines<sup>11</sup> sont peut-être liés au fait que ces auteurs minimisent seulement  $E_s$  pour déterminer les angles dans ces molécules.

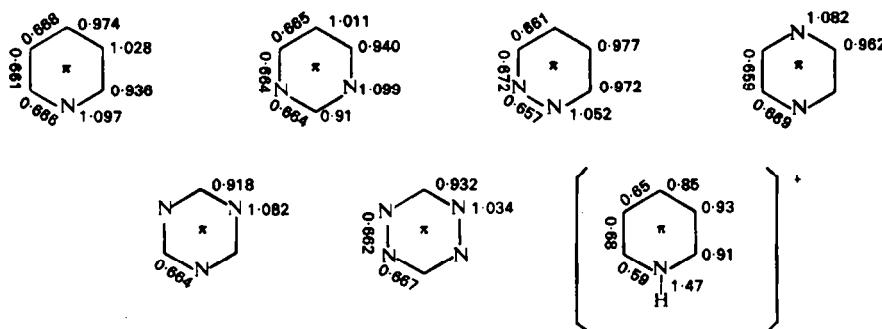
Quand on passe de l'hypothèse 2 à l'hypothèse 1 il y a raccourcissement des distances entre atomes de carbone et allongement des distances azote-azote, ce qui entraîne :

$$(|L_{NN}| - |L_{CC}|)_{113^\circ} < (|L_{NN}| - |L_{CC}|)_{120^\circ}.$$

Si l'on se souvient que c'est justement cette quantité qui conditionne les charges, on comprend l'uniformisation de celles-ci avec la déformation angulaire à partir de 120°.

## 2° Charges et moments dipolaires

Nous donnons ci-dessous le diagramme des charges et des indices de liaisons relatifs à l'état fondamental:



Il est à noter que dans toutes les molécules la charge sur les atomes d'azote est pratiquement indépendante de leur nombre. Elle est même inférieure à celle de la pyridine lorsque deux atomes d'azote sont voisins comme dans la pyridazine ou la *s*-tétrazine. Ceci est à rapprocher de ce que l'on peut prévoir par la méthode de la mésométrie où l'une des deux formes de Kékulé (double liaison localisée entre les atomes d'azote) n'apporte aucun excès de charge pour ces atomes.

Nos charges sont en bon accord avec celles obtenues par McWeeny et Peacock<sup>12</sup>

\* Par contre, les énergies des diverses transitions sont indépendantes de la valeur de l'angle<sub>CNC</sub> dans le domaine étudié (variation inférieure à 0.1 eV). Ceci peut-être regardé comme une justification du procédé de Parr et Pariser dans lequel les  $\beta_{pq}$  entre atomes non liés sont posés égaux à zéro.

ou celles résultant de l'interprétation des déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire.<sup>13</sup>

TABLEAU 2. MOMENTS DIPOLAIRES

	$\mu_\sigma(D)$	$\mu_\pi(D)$	$\mu_{\text{tot.}}(D)$	$\mu_{\text{exp.}}(D)$
Pyridine	1.85	0.22	2.08	$2.23 \pm 0.2^{14}$ $2.15 \pm 0.05^{15}$
Pyrimidine	1.96	0.40	2.36	$2.42^{16}$ $2.10 \pm 0.10^{17}$
Pyridazine	3.14	0.92	4.06	3.94 <sup>17</sup>

Le moment total est la somme vectorielle du moment  $\pi$  et du ou des moments atomiques correspondant à la présence d'un doublet libre sur chaque atome d'azote de la molécule (le mode de calcul en est décrit dans notre premier article). L'accord est dans la limite de l'incertitude expérimentale. Ceci justifie d'une part nos diagrammes de charges  $\pi$  et d'autre part notre hypothèse de non polarité des liaisons  $\sigma$  (C—N). Un argument supplémentaire en faveur de cette hypothèse et s'ajoutant à ceux précédemment exposés est la faible différence d'électronégativité entre les orbitales hybrides sur lesquelles sont construites les liaisons  $\sigma$  (C—N), différence rendue encore plus faible par la déformation angulaire qui augmente le caractère  $s$  de l'hybride construite sur l'atome de C et diminue celui de celle afférente à l'azote.

### 3° Energies d'ionisation

Le Tableau 3 résume les énergies d'ionisation des diverses molécules données par le théorème de Koopmans.<sup>18</sup> Cependant, ce théorème qui associe l'énergie d'ionisation à l'opposé de l'énergie  $e_i$  de la dernière orbitale occupée est en désaccord avec les règles de Slater. Qualitativement le nombre d'électrons dans l'ion étant inférieur

TABLEAU 3. ENERGIES D'IONISATION:  $P_i$  (eV)

arrachement d'un électron à:		$-e_i$ (eV)	$P_i$ (eV)	$P_i^{\text{moyen}}$	expérience
Pyridine	$\varphi_3$	13.4	9.8	9.7	9.76 <sup>19, 21</sup>
	$\varphi_2$	13.5	9.6		9.3 <sup>20</sup>
Pyrimidine	$\varphi_3$	14.1	10.4	10.4	9.91 <sup>19</sup>
	$\varphi_2$	14.6	10.4		
Pyridazine	$\varphi_3$	14.0	10.2	10.25	9.86 <sup>19</sup>
	$\varphi_2$	14.3	10.3		
Pyrazine	$\varphi_3$	13.8	10.3	10.45	10.01 <sup>19</sup>
	$\varphi_2$	14.8	10.6		
<i>s</i> -Triazine	$\varphi_3$	15.4	11.3	11.3	10.10 <sup>19</sup>
	$\varphi_2$	15.4	11.3		
<i>s</i> -Tétrazine	$\varphi_3$	15.7	11.6	11.75	
	$\varphi_2$	16.5	11.9		

(Rapportons pour mémoire que la correction dans  $C_6H_6$  était de 3.8 eV.)

d'une unité à celui de la molécule neutre les constantes d'écran doivent être plus faibles, donc l'attraction électrostatique par les noyaux plus grande et l'ion énergétiquement stabilisé. La correction proposée par Julg<sup>2</sup> conduit aux autres valeurs du Tableau 3. Une correction analogue a été proposée par Hoyland et Goodman<sup>22</sup> pour l'étude des hydrocarbures.

Les valeurs expérimentales des énergies d'ionisation peuvent être attribuées à l'arrachement d'un électron du doublet libre ou du système  $\pi$ . Beaucoup d'auteurs adoptent le premier point de vue. C'est ainsi qu'Omura et Coll.<sup>19</sup> appliquant le théorème de Koopmans aux orbitales moléculaires LCAO obtiennent des résultats médiocres alors que l'application de la formule :

$$I_{\text{doublet}} = \text{Constante} + q_N^{\pi} (\alpha_N + -\alpha_N)$$

les conduit à un bon accord. Il en est de même pour Nakajima et Pullman<sup>23</sup> qui pensent que l'on peut écrire :

$$I_{\text{doublet}} = \text{Constante} + \sum_{p=1}^{\sigma} q_p (\text{dd}, \text{pp})$$

En comparant nos résultats relatifs à la molécule de pyridine et à l'ion pyridinium, il apparaît que l'éloignement d'un électron du doublet libre s'accompagne d'un remaniement très important des orbitales  $\pi$  (Tableau 4) dont ne tiennent pas compte les calculs que nous venons de citer. Par ailleurs, nos résultats ne permettent pas, eux non plus de conclure ; il faudrait introduire les électrons  $\sigma$ .

TABLEAU 4. ORBITALES MOLÉCULAIRES

Pyridine	
$\varphi_3 =$	$0.484(\chi_2 - \chi_6) + 0.515(\chi_3 - \chi_5)$
$\varphi_2 =$	$-0.512\chi_1 - 0.1822(\chi_2 + \chi_6) + 0.3718(\chi_3 + \chi_5) + 0.628\chi_4$
Ion pyridinium	
$\varphi_3 =$	$0.540(\chi_2 - \chi_6) + 0.457(\chi_3 - \chi_5)$
$\varphi_2 =$	$-0.314\chi_1 + 0.076(\chi_2 + \chi_6) + 0.485(\chi_3 + \chi_5) + 0.647\chi_4$

Indiquons que les résultats expérimentaux des monosubstitués pyridine et benzène<sup>24</sup> montrent qu'il existe un parallélisme frappant entre ces deux séries de composés ce qui ne paraît interprétable qu'en associant les valeurs expérimentales à l'éloignement d'un électron  $\pi$ .

#### 4° Spectres électroniques

Nous indiquons dans le Tableau 5 les premières configurations monoexcitées construites à partir des orbitales fictives.

$$^1\Delta E_{\Phi_i - \Phi_j} = e_j - e_i - J_{ij} + 2K_{ij}$$

$$^3\Delta E_{\Phi_i - \Phi_j} = e_j - e_i - J_{ij}$$

TABLEAU 5

Molécules	Transitions	Energie/fondamental eV		Comportement/ $\sigma(xz)$ O.M. départ d'arrivée	Moment de transition Å
Pyrimidine	$\Phi_{34}$	6.15 eV	$^1B_2$	Sym.	0.996
	$\Phi_{25}$	6.69	$^1B_2$	A.S.	0.942
	$\Phi_{24}$	6.48	$^1A_1$	A.S.	0.938
	$\Phi_{35}$	6.29	$^1A_1$	S.	-0.924
Pyridazine	$\Phi_{34}$	6.03	$^1A_1$	A.S.	1.013
	$\Phi_{25}$	6.74	$^1A_1$	S.	0.971
	$\Phi_{24}$	6.30	$^1B_2$	S.	0.952
	$\Phi_{35}$	6.16	$^1B_2$	A.S.	-1.035
Pyrazine	$\Phi_{34}$	5.54	$^1B_{2u}$	A.S.	0.994
	$\Phi_{25}$	6.92	$^1B_{2u}$	S.	0.893
	$\Phi_{35}$	6.27	$^1B_{1u}$	A.S.	0.986
	$\Phi_{24}$	6.51	$^1B_{1u}$	S.	-0.963
<i>s</i> -Triazine	$\Phi_{34}$	5.65	$A'_1 + A'_2 + E'$	A.S.	S.
	$\Phi_{25}$	6.65		S.	A.S.
	$\Phi_{35}$	6.60		S.	S.
	$\Phi_{24}$	6.60		A.S.	A.S.
<i>s</i> -Tetrazine	$\Phi_{34}$	5.79	$^1B_{2u}$	S.	1.029
	$\Phi_{25}$	7.21	$^1B_{2u}$	A.S.	0.939
	$\Phi_{35}$	6.12	$^1B_{1u}$	S.	0.857
	$\Phi_{24}$	6.28	$^1B_{1u}$	A.S.	-0.934
Ion pyridinium	$\Phi_{34}$	5.57	$^1B_2$	A.S.	1.048
	$\Phi_{25}$	6.98	$^1B_2$	S.	0.784
	$\Phi_{24}$	6.19	$^1A_1$	S.	0.948
	$\Phi_{35}$	6.53	$^1A_1$	A.S.	-0.982

1. Configurations appartenant aux représentations irréductibles  $A_1(C_{2v})$ ,  $B_{1u}(D_{2h})$  et les transitions  $\Phi_{24}$  et  $\Phi_{35}$  de la pyridazine :

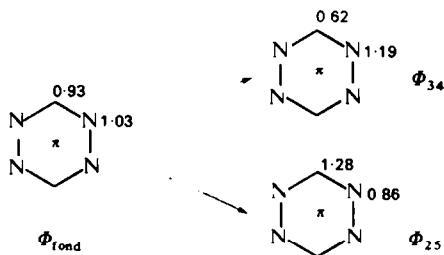
Nous sommes dans une situation analogue à celle observée dans la molécule de pyridine.<sup>1</sup> Ces états sont dégénérés. Le calcul nous fournit les résultats du Tableau 5.

2. Configurations appartenant aux représentations irréductibles  $B_2(C_{2v})$   $B_{2u}(D_{2h})$  et les transitions  $\Phi_{34}$  et  $\Phi_{25}$  de la pyridazine :

Dans le cadre de la méthode utilisée, nous devrions considérer ces transitions comme correspondant à des états électroniques distincts, l'écart énergétique étant trop important.

#### Remarques à propos de ces configurations

Les variations de charge sont notables par rapport aux charges de l'état fondamental (exemple *s*-tétrazine) et se font dans des directions opposées :



C'est ainsi que les charges des atomes de carbone subissent les variations suivantes :

$$0.62 - 0.93 = -0.29 \text{ (perte dans l'état } \Phi_{34} \text{)}$$

$$1.28 - 0.93 = +0.35 \text{ (gain dans l'état } \Phi_{25})$$

Les nombres ci-dessus montrent par ailleurs que ces déplacements sont symétriques puisque leur demi somme est peu différente de la charge de l'état fondamental.

De tels déplacements nous paraissent d'ailleurs correspondre à une mauvaise description;\* qualitativement ils sont en désaccord avec la faible différence d'électro-négativité entre les orbitales  $2p_z$  du carbone et de l'azote simplement occupées.

C'est la symétrie des OM qui nous paraît, dans le cas présent, imposer ces migrations de charges. Nous remarquerons pour cela que les OM de départ et d'arrivée n'ayant pas la même symétrie par rapport au plan  $\sigma(xz)$  (plan perpendiculaire au plan de la molécule) il en résulte que l'orbitale moléculaire symétrique contient des coefficients tous différents de zéro alors que dans l'orbitale antisymétrique les coefficients des orbitales atomiques relatifs aux noyaux contenus dans ce plan sont nuls. Pour de tels atomes, la perte ou le gain d'électrons suivant que l'OM symétrique est l'orbitale de départ ou d'arrivée sera donnée par le carré de la valeur du coefficient correspondant.

L'importance de ces variations de charge rend en outre incohérente au sens de Slater la description de telles configurations ; les intégrales utilisées étant calculées à partir des  $Z_s$  de l'état fondamental. Notons à ce propos que l'écart énergétique augmente parallèlement au déplacement de charges. Pour essayer d'apprécier qualitativement la correction énergétique nous remarquerons que nous sommes dans une situation semblable à celle de l'énergie d'ionisation. Dans le Tableau 6 nous

TABLEAU 6

Différence d'énergie entre les états $\Phi_{34}$ et $\Phi_{25}$ s-tétrazine.	
Mode de calcul	$E_{\Phi_{25}} - E_{\Phi_{34}}$
(a) à partir des $Z_s$ du fondamental	1.42 eV
(b) tenant compte de la variation d'ionicité	0.42 eV
(c) avec les $Z_s$ des états excités	0.1 eV

\* cependant des bandes intenses dans lesquelles les OM ont des symétries différentes peuvent apparaître accompagnées de déplacements de charge importants dans le cas des molécules où certains atomes apportent un doublet au système  $\pi$ . L'électronégativité d'une orbitale avec un tel nombre d'occupation étant très différente de sa valeur lorsque ce nombre est égal à 1. Il est de plus vraisemblable que la correction de la description telle que nous la proposons ci-dessous doit être faible tant du point de vue énergétique qu'en ce qui concerne les charges.<sup>25</sup>

indiquons la valeur de la correction calculée dans cette hypothèse. De plus, également sur la *s*-tétrazine nous avons réalisé une deuxième approche : nous avons repris le calcul complet de ses états excités dans l'hypothèse du non remaniement des orbitales moléculaires mais en utilisant pour évaluer les intégrales des  $Z_s$ , déduits des diagrammes de répartition de charge obtenus.

Le rapprochement des niveaux d'énergie est très net. Nous pensons qu'une description correcte de ces états nous conduirait à des énergies très voisines et donc à admettre ici encore une dégénérescence. Nous avons donc procédé au calcul des combinaisons linéaires de ces configurations qui diagonalisent la matrice énergie (Tableau 7). Les fonctions d'onde ainsi obtenues ont des charges peu différentes de celles du fondamental.

Nous avons porté dans ce Tableau 7 diverses valeurs expérimentales, et en particulier celles de Parkin et Innes<sup>26</sup> qui nous paraissent être les plus complètes. Le spectre d'absorption de toutes les molécules étudiées comporte trois régions d'absorption attribuables à des transitions  $\pi-\pi'$  dans le proche ultraviolet :

TABLEAU 7

Molécules	Nos résultats			Expérience*	
	E eV.	force oscillatrice	Sym.	E	f.o
Pyrimidine	5.18	0.026	$B_2$	5.0 diffuse	0.052
	5.30	0.002	$A_1$	6.5 diffuse	0.16
	7.47	0.56	$A_1$		
	7.65	0.62	$B_2$	7.3 très diffuse	1.0
Pyridazine	5.11	0.04	$A_1$	4.9	0.020
	5.20	0.005	$B_2$	6.2 continue	0.10
	7.26	0.62	$B_2$		
	7.65	0.65	$A_1$	7.1-7.4 très diffuse	1.0
Pyrazine	4.90	0.13	$B_{2u}$	4.8 diffuse	0.10
	5.15	0.005	$B_{1u}$	6.3-6.4 diffuse	0.145
	7.54	0.55	$B_{2u}$		
	7.63	0.63	$B_{1u}$	7.5 très diffuse	1.0
<i>s</i> -Triazine	5.39	0	$A'_2$	5.6 diffuse	
	5.48	0	$A'_1$	5.29 <sup>27</sup>	
	7.7	1.18	$E_4$	?	
<i>s</i> -Tétrazine	4.95	0.11	$B_{2u}$	4.9	
	5.21	0.0006	$B_{1u}$	6.3-6.5	
	7.20	0.51	$B_{2u}$		
	7.75	0.64	$B_{1u}$	?	
Ion pyridinium	5.04	0.16	$B_2$	4.83 0.346 <sup>28</sup>	
	5.46	0.012	$A_1$	5.50 très faible <sup>28</sup>	
	7.25	0.59	$A_1$	?	
	7.51	0.46	$B_2$		

\* les résultats expérimentaux sont ceux de la réf.<sup>26</sup> sauf indication contraire.

(a) *Région au voisinage de 5 eV.* La grande différence entre les forces oscillatrices calculées impose que seule une transition sera observée. La polarisation de cette transition est en accord avec l'expérience. Nous obtenons aussi l'effet bathochrome de la pyrazine et de la *s*-tétrazine par rapport aux autres diazine.

(b) *Région au voisinage de 7 eV.* Nos calculs prévoient l'apparition de deux transitions intenses provenant de l'éclatement du niveau  $E_{1u}$  du benzène et ceci est confirmé par l'expérience.

McWeeny et Peacock<sup>12</sup> ont fait un calcul SCF avec des intégrales évaluées semi-empiriquement du spectre des diazines et de la pyridine. Mataga et Coll.<sup>27</sup> ont étudié par la méthode SCF-MO les molécules de pyridine, pyrazine et *s*-triazine (les intégrales coulombiennes sont évaluées avec une approximation différente de celle de Parr et Pariser). Enfin, Favini et Coll.<sup>30</sup> ont présenté les résultats d'un calcul portant sur 31 azines mono-*et* polycycliques et en particulier les composés étudiés dans ce travail. Tous ces auteurs obtiennent aussi un accord satisfaisant pour ces deux parties du spectre.

(c) *Région au voisinage de 6 à 6·5 eV.* Nous n'obtenons ici aucune transition si nous admettons la dégénérescence totale des configurations. L'écart est de 0·8 à 1·2 eV. Un tel écart n'a jamais été observé pour les molécules déjà étudiées par la méthode utilisée.

Signalons que cette région d'absorption nous semble présenter un problème théorique. En effet, aucun calcul et en particulier ceux pour lesquels certaines intégrales sont gardées sous forme de paramètres choisis pour reproduire la première bande d'absorption ne permet de rendre compte de cette partie du spectre. C'est ainsi que l'écart est de 0·5 à 0·7 eV. dans le travail de McWeeny et Peacock;<sup>12</sup> de 0·9 à 1·1 pour celui de Favini et Coll.<sup>30</sup> Favini indique d'ailleurs<sup>31</sup> que les résultats obtenus dans une version simplifiée de la méthode sont nettement meilleurs (il pose arbitrairement que les intégrales coulombiennes dicentriques entre atomes non liés sont nulles). Mataga obtient un meilleur accord mais les forces oscillatrices sont mauvaises. Enfin Lindner et Coll.<sup>32</sup> parlent exclusivement de la première bande.

Dans les travaux publiés ces dernières années en utilisant la méthode LCAO améliorée, il a été fait une hypothèse sur l'interaction entre les niveaux vibroniques. Le procédé a d'ailleurs été précisé récemment par Julg<sup>33</sup> a propos de la bande correspondante dans la molécule de benzène. Une justification théorique vient d'être proposée.<sup>34</sup> Cette région d'absorption serait donc due à des transitions vers des niveaux vibroniques suffisamment écartés pour être en interaction très faible.

A côté des bandes ci-dessus, nous devons considérer des transitions du type  $n-\pi^*$ . Expérimentalement, l'étude en phase vapeur et les effets de solvant permettent leur localisation.<sup>35, 36</sup>

Le calcul théorique fait intervenir les électrons du ou des doublets libres dans la fonction d'onde totale. Les résultats obtenus par la méthode utilisée ne nous donnent pas un bon accord. Nous pensons que les causes de cet échec peuvent être attribuées aux raisons suivantes que nous classons par ordre d'importance décroissante à notre point de vue :

(a) la transition met en jeu les deux classes d'électrons  $\pi$  et  $\sigma$  et l'orbitale  $t$  du doublet est une hybride  $t = a s + \sqrt{(1 - a^2)} p$  et donc le caractère  $s$  du coeur  $N^+$  varie au cours de l'excitation contrairement à ce qui se passe dans les transitions similaires relatives au groupement carbonyle.

(b) il y a déplacement de charges ce qui doit entraîner un remaniement des orbitales.

(c) le niveau de départ n'est vraisemblablement pas l'hydride  $t$  mais plutôt un niveau moléculaire construit sur  $t$ ,  $\sigma_{C-N}$  et  $\sigma_{C-H}$  voisins.

Nous poursuivons nos recherches sur cette question. Parmi les calculs évoqués au dessus, Lindner<sup>32</sup> obtient lui aussi des résultats décevants : l'accord n'est pas même qualitatif.

En conclusion, nous pensons avoir obtenu une description correcte de l'état fondamental (charges, moments dipolaires, géométries . . .). Toutefois, Veillard et Berthier<sup>37</sup> traitant tous les électrons par une méthode empirique obtiennent une charge positive  $\pi$  sur l'azote dans la molécule de pyridine. Notre description des états excités est bonne aussi si nous admettons l'interaction vibronique telle que la propose Julg.

A un autre point de vue, nous avons montré certaines limites dans les procédés actuels d'étude des systèmes  $\pi$ . Nous savons, en effet que dans les travaux théoriques actuels sur une base d'orbitales atomiques de Slater en nombre minimum (Parr et Pariser, V.E.S.C.F., nos calculs) les intégrales sont calculées en tenant compte du diagramme de charges obtenu à la cohérence pour l'état fondamental. Nos calculs ont montré que cette condition n'est plus respectée dans la description des états excités ce qui conduit à une imprécision difficile à chiffrer.

*Remerciements*—Je remercie Monsieur le Professeur André Julg qui m'a suggéré cette étude et a bien voulu relire le manuscrit, ainsi que Monsieur Simon pour sa collaboration.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> L. Pujol et A. Julg, *Tetrahedron* **21**, 717 (1965).
- <sup>2</sup> A. Julg *J. Chim. Phys.* **57**, 19 (1960).
- <sup>3</sup> A. Julg, *Tetrahedron* **19**, Sup. 2-25 (1963).
- <sup>4</sup> P. O. Löwdin *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- <sup>5</sup> C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- <sup>6</sup> B. Bak, L. Hansen et J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* **22**, 2013 (1954).
- <sup>7</sup> P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.* **13**, 80 (1960).
- <sup>8</sup> P. J. Wheatley, *Ibid.* **8**, 224 (1955).
- <sup>9</sup> F. Bertinotti, G. Giacomello et A. M. Liquori, *Ibid.* **9**, 510 (1956).
- <sup>10</sup> L. Pauling, *Tetrahedron* **17**, 229 (1962).
- <sup>11</sup> H. Kim et H. F. Hameka *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1938 (1963).
- <sup>12</sup> R. McWeeny et T. Peacock, *Proc. Phys. Soc. A* **70**, 41 (1957).
- <sup>13</sup> V. M. S. Gil et J. N. Murrell, *Trans. Farad. Soc.* **2**, 248 (1964).
- <sup>14</sup> A. D. Buckingham et R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.* **1405** (1956).
- <sup>15</sup> B. de More, W. S. Wilcox et J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **22**, 876 (1954).
- <sup>16</sup> L. G. Wesson, *Tables of electric dipole moments*. Massachusetts Institute of Technology (1948).
- <sup>17</sup> W. Hückel et C. M. Salinger, *Chem. Ber.* **77**, 810 (1944).
- <sup>18</sup> G. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).
- <sup>19</sup> I. Omura, H. Baba et Y. Kanaoka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 633 (1957).
- <sup>20</sup> K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **26**, 543 (1957).
- <sup>21</sup> A. Hustrulid, P. Kusch et J. T. Tate, *Phys. Rev.* **54**, 1037 (1938).
- <sup>22</sup> J. R. Hoyland et L. Goodman, *J. Chem. Phys.* **33**, 946 (1960).
- <sup>23</sup> T. Nakajima et A. Pullman, *J. Chim. Phys.* **55**, 793 (1958).
- <sup>24</sup> M. R. Basila et D. J. Glancy, *J. Phys. Chem.* **67**, 1551 (1963).
- <sup>25</sup> J. Hinze, M. A. Whitehead et H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 148 (1963).
- <sup>26</sup> J. E. Parkin et K. K. Innes, *J. Mol. Spect.* **15**, 407 (1965).

- <sup>27</sup> F. Halverson et R. C. Hirt, *J. Chem. Phys.* **19**, 711 (1951).
- <sup>28</sup> S. Mataga et N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 521 (1959).
- <sup>29</sup> N. Mataga et K. Nishimoto, *Z. Physik. Chem. Frankfurt* **13**, 140 (1957).
- <sup>30</sup> G. Favini, I. Vandoni et M. Simonetta, *Theoret. Chim. Acta Berl.* **3**, 45 (1965).
- <sup>31</sup> G. Favini, I. Vandoni et M. Simonetta, *Theoret. Chim. Acta Berl.* **3**, 418 (1965).
- <sup>32</sup> P. Linner, R. Manne et O. Martensson, *Ibid.* **5**, 406 (1966).
- <sup>33</sup> A. Julg, *J. Chim. Phys.* 1372 (1965).
- <sup>34</sup> A. Julg, *Ibid.* 1459 (1966).
- <sup>35</sup> L. Goodman, *J. Mol. Spect.* **6**, 109 (1966).
- <sup>36</sup> G. H. Spencer, P. C. Cross et K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **35**, 6 (1961).
- <sup>37</sup> A. Veillard et G. Berthier, *Theoret. Chim. Acta Berl.* **4**, 347 (1966).