

**265. Contribution à l'étude de la mésomérie, IX [1]
Système formé d'un atome à trois électrons et de
n atomes à un électron chacun**

par **O. Klement** et **J. L. Fauchère**

Institut de chimie physique de l'Université de Fribourg

(12 XI 70)

Résumé. Une simplification des calculs dans le cadre de la méthode de mésomérie, analogue à celles indiquées dans des mémoires antérieurs [1] et [2], est présentée pour un système à un atome à trois électrons et n atomes à un électron chacun.

Dans les communications [1] et [2], nous avons montré qu'il est en principe possible de simplifier considérablement les calculs de la méthode de mésomérie et de la rendre ainsi accessible aux calculs numériques. Le procédé consiste à décomposer la procédure de la méthode dans sa forme initiale, valable pour un système d'atomes quelconques, en un certain nombre de systèmes partiels du type utilisé dans [1] et [2] et de calculer les éléments du déterminant séculaire par voie graphique, au moyen de règles simples sans passer par les opérations intermédiaires. Dans la présente note, nous indiquons des règles de calcul analogues pour un système partiel formé d'un atome à trois électrons et de n atomes à un électron chacun.

Auparavant, il nous semble utile de mettre en évidence la nature particulière des modèles d'atomes et le procédé de généralisation par étapes que nous utilisons dans ces recherches de simplifications. Notre procédé revient en effet à admettre que les règles de calcul graphique deviennent particulièrement simples si on les formule pour des systèmes partiels *mixtes* formés de n atomes à un électron et de 1, 2, 3, . . . atomes à deux ou trois ou encore quatre électrons. On admet d'autre part que les systèmes partiels avec des atomes à un et à trois électrons pourront être complétés ultérieurement par l'introduction d'atomes à deux électrons; de même les systèmes d'atomes à un et quatre électrons, par des atomes à deux et trois électrons, et cela, sans alourdir trop les calculs. Or cette supposition n'est pas *a priori* de toute évidence, car on pourrait imaginer d'autres modèles et un autre processus de généralisation de ces modèles.

Pour un système formé uniquement d'atomes monovalents, *Pauling* [3] a énoncé des règles pour le calcul des éléments du déterminant séculaire, utilisant seulement trois valeurs numériques pour caractériser les coefficients des IE. (intégrales d'échange). En considérant dans les recherches de simplifications graphiques le système d'atomes uniquement monovalents comme point de départ, on serait tenté de procéder à une généralisation directe des règles de *Pauling* en les adaptant successivement à des systèmes formés uniquement d'atomes à deux, à trois et à quatre électrons. Une telle tentative a été faite par *Mäder* [4] il y a déjà un certain nombre d'années dans notre laboratoire. Il est arrivé à la conclusion qu'il est impossible d'adapter les calculs de *Pauling* aux systèmes d'atomes purement bivalents si l'on utilise une série indépendante non-croisée comme il est d'usage de le faire pour des raisons pratiques. Il a constaté par contre que la généralisation directe des règles de

Pauling devient possible à condition d'utiliser une série indépendante croisée dite série à double liaison. Ce sont des séries où chaque disposition de valence porte deux traits de valence entre deux atomes. Pour de telles séries, le produit scalaire s'obtient selon Mäder par

$$\varphi_i \varphi_k = (1/3)^{\frac{n}{2}-i},$$

où n représente le nombre des atomes bivalents et i le nombre des îlots obtenus en superposant les dispositions de valence φ_i et φ_k . Pour le calcul des coefficients des IE., on a les règles suivantes :

Lorsque les deux atomes de l'IE. se trouvent sur un même îlot, le coefficient de l'IE. de deux atomes est

$$(+2 \text{ ou } -6) (\varphi_i \varphi_k)$$

suivant que les deux atomes sont de parités différentes ou non.

Si les deux atomes de l'IE. se trouvent sur des îlots séparés, le coefficient est

$$-2(\varphi_i \varphi_k).$$

Ces règles peuvent être considérées au point de vue de leur structure et de leur nombre comme la généralisation la plus directe de celles de *Pauling*. En effet, elles se rapportent aussi à un système formé uniquement d'atomes de même nombre d'électrons ; le produit scalaire s'obtient alors par une expression du même type que celle qui conduit au produit scalaire des atomes monovalents, et les coefficients des IE. sont caractérisés par trois valeurs numériques.

Felder [5] a tenté d'appliquer ce procédé au calcul de l'énergie et de la répartition des électrons du naphthalène avec un système de 10 atomes bivalents en utilisant une série à double liaisons. Malheureusement ces calculs n'ont pas donné le résultat attendu et cela pour les raisons suivantes :

Dans le cadre de la méthode de mésomérie, on connaît deux possibilités pour le choix de la série indépendante [6]. L'une fait intervenir une relation fondamentale de la théorie des invariants et l'autre, d'un emploi très commode, utilise la règle dite de *Rumer*. Or la série indépendante à double liaisons croisées se présente dans une forme si particulière qu'elle n'a pu être obtenue par la règle de *Rumer*. On est ainsi amené à utiliser la relation tirée de la théorie des invariants, de nature plus générale, mais dont l'application devient très difficile ou même impossible dès que le nombre des dispositions de valence de la série indépendante devient élevé. On aurait pu aussi essayer de tourner cette difficulté en cherchant un procédé plus simple pour le choix de la série indépendante. *Felder* a pu montrer cependant que même en éliminant cette difficulté, l'emploi des règles généralisées de *Pauling* ne mène pas au but.

Dans la méthode de mésomérie, lorsque le nombre de dispositions de valence de la série indépendante est très élevé, les calculs peuvent être limités à une série indépendante incomplète. L'expérience a montré en effet qu'en utilisant une série indépendante *non-croisée*, il est possible de calculer d'une façon tout à fait satisfaisante l'énergie et la répartition électronique avec une partie seulement des dispositions de valence de la série indépendante, c'est-à-dire avec une série incomplète, ce qui dans la majorité des cas est une condition *sine qua non* pour effectuer les calculs. Or dans le cas de la série à double liaisons, l'emploi d'une série *incomplète* ne semble plus permis, la convergence de la valeur de l'énergie, provoquée par une augmentation successive des dispositions de valence, étant beaucoup trop lente. Il s'ensuit que le calcul de l'énergie, exigeant l'emploi de la majorité ou même de toutes les dispositions de va-

lence de la série indépendante, devient souvent impossible. Selon les calculs de *Felder*, on obtient par exemple dans le cas du naphthalène pour la racine de l'état fondamental avec 19 dispositions de valence une valeur égale à $-1,3$, et avec 42 dispositions $-1,4$ au lieu de $-8,1$, valeur approximative correspondante à la série indépendante complète avec 603 dispositions de valence. Si les calculs étaient effectués avec 42 dispositions de valence d'une série *non-croisée*, on pourrait s'attendre selon toute vraisemblance à une valeur légèrement supérieure à -8 . Il est clair que, dans ces conditions, il ne peut être question d'utiliser les séries croisées mentionnées et qu'une simplification du calcul des éléments du déterminant séculaire doit faire intervenir une série indépendante non-croisée.

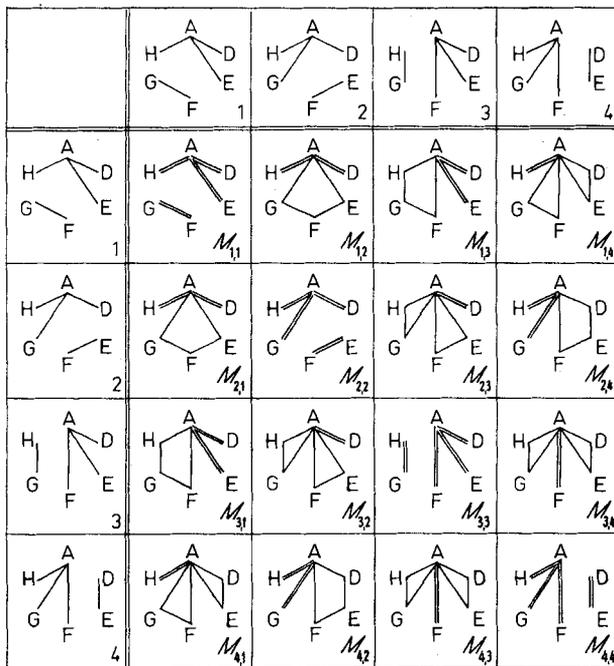
Tenant compte de ces résultats, *Huwyler* [7] a essayé de développer un calcul graphique en utilisant des séries indépendantes non-croisées. A la lumière des constatations faites par *Mäder*, mentionnées plus haut, il n'était évidemment plus question d'obtenir des règles de calcul de la structure des règles de *Pauling*. Dans sa tentative de simplification, *Huwyler* considère néanmoins le modèle d'atomes de *Pauling* comme un point de départ valable pour une généralisation en essayant d'utiliser comme précédemment des systèmes d'atomes à deux électrons chacun. Il a étudié à cet effet, sous l'angle des séries indépendantes non-croisées, les systèmes purs formés de 4, 5 et 6 atomes bivalents. Bien qu'il soit arrivé à construire une expression simple pour le calcul des produits scalaires et qu'il ait obtenu en outre des règles valables pour le calcul des coefficients des IE. de chacun des systèmes considérés individuellement, il n'a pas pu obtenir des régularités suffisamment explicites et univoques qui auraient permis d'atteindre les coefficients des IE. d'un système formé d'un nombre quelconque d'atomes bivalents.

Ces tentatives de simplifications montrent avec suffisamment de clarté qu'une transposition *directe* des règles de *Pauling* ne mène pas au but et qu'une éventuelle solution du problème exige l'emploi d'autres modèles. C'est ce que nous avons essayé de réaliser dans [1] et [2] en opérant, non pas avec des systèmes formés d'atomes ayant le même nombre d'électrons, mais en utilisant des systèmes *mixtes* pour lesquels une simplification des calculs semblait *a priori* plus difficile. Cette supposition, confirmée par les résultats obtenus dans [1] et [2], l'est de façon plus évidente encore par la structure des règles de calcul que nous présentons plus bas.

Pour faciliter l'énoncé des règles de calcul graphique, on a introduit dans [1] et [2] une nomenclature et certaines conventions. Pour le système partiel formé d'un atome à trois électrons et de n atomes à un électron chacun, nous utilisons exactement les conventions indiquées dans [2].

Rappelons qu'en formulant les règles de calcul des coefficients des IE., nous indiquons, partout où il est possible, deux valeurs. Sauf indication contraire, la première correspond à deux atomes de parité différente, et la seconde, à des atomes de même parité. D'autre part pour les figures mixtes ou des superposées formées d'îlots impairs, nous indiquons uniquement la règle correspondant à des coefficients différents de zéro.

Finalement il n'est pas inutile d'attirer l'attention sur le fait que si des difficultés surgissent concernant la détermination de la parité, p. ex. pour la superposée $M_{3,4}$ du tableau, il faut avoir recours ici aussi à la superposée des dispositions de valence du système formé uniquement d'atomes monovalents. Dans $M_{3,4}$ du tableau, les atomes D et G p. ex. sont de différentes parités. En effet en se laissant guider par la



Figures superposées d'un système formé d'un atome à trois électrons et de cinq atomes à un électron chacun

superposée des atomes monovalents, on voit qu'il faut suivre sur la figure $M_{3,4}$ soit le chemin D-A-F-A-H-G soit D-E-A-G; dans les deux cas le nombre de pas étant impair la parité est différente.

Règles de calcul des produits scalaires. – Le produit scalaire des superposées formées uniquement d'îlots pairs est formé de deux facteurs: le premier fait intervenir le nombre des îlots de la figure superposée en attribuant à chaque îlot la valeur 2; le second qui est égal à $3/2$ est un facteur caractéristique de l'atome trivalent. On obtient ainsi

$$\varphi_i \varphi_k = 2^i 3/2$$

où i représente le nombre des îlots. Cette même formule reste valable pour le produit scalaire fictif.

Le produit scalaire des superposées formées d'îlots impairs et des superposées mixtes est nul.

Règles de calcul des coefficients des IE.

Figures superposées formées uniquement d'îlots pairs

Les deux atomes de l'IE. se trouvent sur un même îlot.

1. Le coefficient de l'IE. de deux atomes de parité différente est

$$+1 (\varphi_i \varphi_k),$$

que l'un des deux atomes soit trivalent ou non; si les deux atomes sont de même parité, le coefficient est

$$(-4 \text{ ou } -2) (\varphi_i \varphi_k)$$

suivant que l'atome trivalent fait partie de l'IE. ou non.

Les deux atomes de l'IE. se trouvent sur deux îlots différents.

2. Lorsque les deux îlots sont axés sur l'atome trivalent, le coefficient de l'IE. de deux atomes monovalents est $(0 \text{ ou } -1) (\varphi_i \varphi_k)$.

3. Si les deux atomes de l'IE. se trouvent dans deux îlots complètement séparés, le coefficient est $(-3/2 \text{ ou } -1/2) (\varphi_i \varphi_k)$

suivant que l'atome trivalent fait partie de l'IE. ou non.

Figures superposées formées d'îlots impairs et figures mixtes

Les deux atomes de l'IE. se trouvent sur des îlots différents.

4. Si les deux îlots sont impairs, le coefficient de l'IE. de deux atomes monovalents est $(+1 \text{ ou } -1) (\overline{\varphi_i \varphi_k})$.

A titre d'exemple, nous indiquons quelques résultats de calcul des éléments $M_{i,k}$.

$$M_{1,3} = 12 [X + (AD) + (AE) + (AF) - 4(AG) + (AH) - (DE) - (DF) + 0(DG) - (DH) - (EF) + 0(EG) - (EH) + (FG) - 2(FH) + (GH)]$$

$$M_{1,4} = 12 [0X + 0(AD) + 0(AE) + 0(AF) + 0(AG) + 0(AH) + 0(DE) - (DF) + (DG) + 0(DH) + (EF) - (EG) + 0(EH) + 0(FG) + 0(FH) + 0(GH)]$$

$$M_{3,4} = 12 [0X + 0(AD) + 0(AE) + 0(AF) + 0(AG) + 0(AH) + 0(DE) + 0(DF) + (DG) - (DH) + 0(EF) - (EG) + (EH) + 0(FG) + 0(FH) + 0(GH)]$$

Dans la communication [2] nous avons souligné que la méthode de mésométrie dans sa forme initiale est valable en principe pour un nombre quelconque d'atomes et d'électrons tandis que notre procédé graphique décompose ce problème générale en un certain nombre de problèmes partiels tels que ceux exposés dans [1] et [2]. Nous avons aussi émis l'espoir qu'une synthèse de certains résultats partiels sera probablement possible dans la suite. Or, en comparant les résultats actuels avec ceux obtenus pour un atome bivalent et n atomes monovalents [2], on constate non seulement une analogie très marquée, mais, fait remarquable, une identité complète des deux ensembles de règles. En effet, les produits scalaires s'obtiennent des deux côtés par des expressions tout à fait identiques. La structure des règles concernant le calcul des coefficients des IE. est aussi des deux côtés la même. Des différences apparaissent seulement pour la valeur numérique de la règle 1 où -3 est remplacé par -4 et pour la règle 3 où -1 est substitué par $-3/2$. Sans vouloir préjuger des résultats futurs, il est permis d'affirmer que la mise au point des règles et des simplifications des calculs de la méthode de mésométrie constitue un progrès certain.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mémoire VIII: *O. Klement & J. Portmann*, *Helv.* 53, 658 (1970).
- [2] Mémoire VII: *O. Klement & J. Portmann*, *Helv.* 53, 356 (1970).
- [3] *L. Pauling*, *J. chem. Physics* 1, 280 (1933).
- [4] *O. Mäder*, communication personnelle; cf. [5].
- [5] *B. Felder*, Dissertation, Université de Fribourg, 1959.
- [6] *W. Heitler*, «Hdb. der Radiologie», Bd. VI/2, 2. Aufl. Akad. Verlagsges. Leipzig, 1934; *O. Klement*, *Bull. Soc. frib. Sc. nat.* 54, 37 (1964).
- [7] *S. Hwuyler*, Dissertation, Université de Fribourg, 1962.