

Quelques considérations sur la structure électronique du naphthalène

HÉCTOR C. GONZÁLEZ*

Dpto. de Física, Perú 222, Facultad de C. Exactas, Universidad de Buenos Aires

MYRIAM SEGRE DE GIAMBIAGI*

Dpto. de Matemáticas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires

MARIO GIAMBIAGI

Dpto. de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires

Reçu le 1 août/2 septembre 1966

On étudie la structure électronique π du naphthalène en utilisant une approximation semi-empirique pour les intégrales coulombiennes et les intégrales de résonance; on prend les matrices hamiltoniennes (H) et de recouvrement (S) complètes; on adopte les charges nucléaires effectives de KOHLRAUSCH. On obtient une distribution électronique non uniforme, avec accumulation de charge sur les carbones tertiaires. Les indices de liaison entre des atomes non voisins indiquent la contribution à l'état fondamental de structures non classiques. On fait une étude comparative des distances interatomiques obtenues. On montre que $[H, S] = 0$ n'est pas une condition suffisante pour que les indices de liaison à l'état fondamental calculés avec et sans recouvrement soient les mêmes.

The π electronic structure of naphthalene is studied, using a semi-empirical approximation for coulombic and resonance integrals; for H and S (H , hamiltonian; S , overlap) the complete matrices are adopted, together with KOHLRAUSCH's nuclear effective charges. A non uniform charge distribution is obtained, with charge accumulation at the tertiary carbons. Bond orders between non neighboring atoms indicate contributions to the fundamental state from other structures besides the classical ones. A comparative study of the obtained interatomic distances is carried. It is shown that $[H, S] = 0$ is not a sufficient condition for the identity of the bond orders for the fundamental state calculated with and without overlap.

Die π -Elektronenstruktur von Naphthalin wird unter Benutzung einer semiempirischen Näherung für Coulomb- und Resonanzintegrale studiert. In den Matrizen von H und S werden alle Nichtdiagonalelemente berücksichtigt, unter Verwendung der effektiven Kernladungszahlen von KOHLRAUSCH. Man erhält eine nicht-gleichförmige Verteilung mit einer Ladungsanhäufung an den tertiären C-Atomen. Die Bindungsordnungen zwischen nicht-benachbarten Atomen zeigen Beiträge von nicht-klassischen Strukturen zum Grundzustand an. Es wird eine vergleichende Studie der atomaren Abstände durchgeführt. Schließlich wird gezeigt, daß $[H, S] = 0$ keine hinreichende Bedingung für die Gleichheit der Bindungsordnung bei Rechnungen mit und ohne Überlappung ist.

On a signalé [14] l'intérêt subsistant vers les calculs LCAO simples appliqués aux systèmes conjugués. Dans un travail récent [11] on obtient des résultats comparables avec ceux de la technique ω , mais avec un paramètre arbitraire de moins. L'approximation que nous employons [13] réduit au minimum l'arbitrariété

* Bénéficiés d'une bourse de recherches du « Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas ».

dans l'élection des paramètres. Nous étudions ici quelques propriétés du naphthalène et nous comparons les résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

Dans l'équation séculaire

$$\sum_{\mu=1}^N (H_{\mu\nu} - E_j S_{\mu\nu}) x_{j\mu} = 0 \quad [(\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij}] \quad (1)$$

H c'est le Hamiltonien, S le recouvrement, μ, ν indiquent les atomes de la molécule, et $x_{j\mu}$ sont les coefficients de la fonction d'onde moléculaire ψ_j correspondant à l'énergie E_j du calcul LCAO. Nous employons pour H l'approximation:

$$H_{\mu\nu} = (\alpha_\mu - k) \delta_{\mu\nu} + k S_{\mu\nu} \quad (2)$$

où $\alpha_\mu = H_{\mu\mu} = -(I_\mu + A_0)$ (I_μ , potentiel d'ionisation de l'atome μ à l'état de valence; A_0 , affinité électronique à l'état de valence des voisins plus proches de μ). k est déterminée par la condition $H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = -(A_\mu + A_\nu)$ lorsque la distance interatomique μ, ν est égale à celle du benzène, 1,39 Å.

Pour calculer $S_{\mu\nu}$ nous avons employé les charges nucléaires effectives Z^* de KOHLRAUSCH [20] et les formules de ROOTHAAN [28]. Pour le naphthalène

$$\alpha_C = -12,00 \text{ eV}; \beta_{CC} = -1,16 \text{ eV}; Z_C^* = 2,03$$

où les valeurs nécessaires de I et A sont tirées des tableaux de PRITCHARD et SKINNER [25]: $I_C = 11,42 \text{ eV}$; $A_C = 0,58 \text{ eV}$. On fait le calcul tenant compte des

matrices H et S complètes (voir Tab. 1), malgré $[H, S] = 0$.

En réalisant un calcul self-consistent des distances [10], nous obtenons la distribution électronique π , ordres de liaison $p_{\mu\nu}$ (avec les formules de CHIRGWIN et COULSON [5]), valences libres, distances, et self-polarisabilités. Nous faisons un calcul comparatif avec les charges nucléaires effectives de Slater, pour étudier l'influence de l'emploi de valeurs différents pour la charge nucléaire effective du carbone, pour laquelle la discussion est encore ouverte [31].

Tableau 1. Hamiltonien (H) et recouvrement (S) du naphthalène, avec les charges nucléaires effectives de Kohlrausch

μ, ν	$- H_{\mu\nu} $ (u.a.)	$ S_{\mu\nu} $	μ, ν	$- H_{\mu\nu} $ (u.a.)	$ S_{\mu\nu} $
1,1	0,4412	1	1,9	0,0423	0,5323
1,2	0,0428	0,5426	1,10	0,0159	0,2011
1,3	0,0159	0,2010	2,3	0,0419	0,5301
1,4	0,0104	0,1316	2,6	0,0005	0,0070
1,5	0,0034	0,0428	2,7	0,0007	0,0093
1,6	0,0018	0,0223	2,9	0,0160	0,2032
1,7	0,0034	0,0435	2,10	0,0104	0,1325
1,8	0,0158	0,2000	9,10	0,0425	0,5378

Correspondance entre les $p_{\mu\nu}$ avec et sans recouvrement

CHIRGWIN et COULSON [5] ont introduit des formules pour calculer les charges électroniques (q) et les ordres de liaison (p) tenant compte des recouvrements, et les ont comparées à celles valables sans recouvrement. Dans ce dernier cas l'équa-

tion séculaire se réduit à :

$$\sum_p (H_{\mu\nu} - \varepsilon_j \delta_{\mu\nu}) c_{j\nu} = 0 . \quad (3)$$

Quand H et S commutent, elles ont les mêmes directions principales. Suivant la notation de CHIRGWIN et COULSON :

$$\sum_p H_{\mu\nu} c_{j\nu} = \varepsilon_j c_{j\mu} \quad (3a)$$

$$\sum_p S_{\mu\nu} c_{j\nu} = (1/\lambda_j^2) c_{j\mu} . \quad (4)$$

Ils démontrent que, si l'on pose $E_j = \lambda_j^2 \varepsilon_j$, les contributions à p et q provenant de chaque fonction d'onde sont les mêmes.

En resolvant (3), on a :

$$\det | H_{\mu\nu} - \varepsilon \delta_{\mu\nu} | = 0 . \quad (5)$$

D'où nous obtenons N valeurs de ε , lesquels nous ordonnerons suivant :

$$\varepsilon_1 < \dots < \varepsilon_j < \dots < \varepsilon_N . \quad (6)$$

Et la numération des $c_{j\mu}$ dans (3a) correspond à celle de (6).

En repétant ce procédé avec S , nous ordonnons les N valeurs de $1/\lambda_j^2$ suivant la numération des $c_{j\mu}$. On peut ainsi ne pas obtenir l'ordonnement

$$1/\lambda_1^2 < \dots < 1/\lambda_j^2 < \dots < 1/\lambda_N^2 .$$

Si l'on multiplie l'équation (4) par une valeur arbitraire M , et l'on soustrait de (3a) :

$$\sum (H_{\mu\nu} - MS_{\mu\nu}) c_{j\nu} = (\varepsilon_j - M/\lambda_j^2) c_{j\mu} . \quad (7)$$

Si nous imposons $\varepsilon_j - M/\lambda_j^2 = 0$, nous obtenons un ensemble

$$M_j = \varepsilon_j \lambda_j^2 . \quad (8)$$

Cet ensemble M_j est égal à l'ensemble obtenu de :

$$\det | H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu} | = 0 . \quad (9)$$

En ordonnant l'ensemble $\{E\}$:

$$E_1 < \dots < E_k < \dots < E_N .$$

On peut affirmer que

$$E_k = M_j$$

obtenant ainsi

$$E_k = \varepsilon_j \lambda_j^2 . \quad (10)$$

On voit donc qu'il existe un état, qui pourrait ne pas être l'état fondamental, où p et q coïncident avec ceux calculés sans recouvrement pour l'état fondamental.

Voyons dans le Tab. 2 les valeurs correspondantes de $1/\lambda_j^2$ et de ε_j . On voit que les valeurs de E_k (Tab. 2 et 3) qu'on obtient sont exactement ceux qui resultent de l'équation (1), mais l'ordre est inversé. L'introduction des recouvrements modifie, en effet, les niveaux d'énergie et peut amener à les croiser. Les charges et les ordres de liaison qui ont la même valeur sont alors ceux correspondants à l'état fondamental sans recouvrement et ceux de l'état complètement excité calculé sans recouvrement.

Tableau 2. Valeurs propres de $H(\varepsilon_j)$ et de $S(1/\lambda_j^2)$; $M_j = \varepsilon_j \lambda_j^2$

j	ε_j	$1/\lambda_j^2$	M_j
1	-0,60293	3,04805	-0,19781
2	-0,51606	1,94761	-0,26497
3	-0,47548	1,43361	-0,33166
4	-0,44804	1,08603	-0,41255
5	-0,43590	0,93220	-0,46760
6	-0,39822	0,45500	-0,87522
7	-0,39187	0,37455	-1,04626
8	-0,38793	0,32458	-1,19516
9	-0,38177	0,24655	-1,54846
10	-0,37429	0,15182	-2,46533

Sur la précision du calcul

Nous sommes partis des distances proposées par AHMED et CRUICKSHANK [2]. Pour calculer les distances $r_{\mu\nu}$, avec les ordres de liaison obtenus nous employons la formule de GORDY [16]:

$$p_{\mu\nu} = (a/r_{\mu\nu}^2) + b.$$

Le programme confectionné utilise le programme de la bibliothèque (Computing Machine Laboratory, Manchester University) No. 511, contenant les méthodes de LANZOS, de MÜLLER et de WILKINSON [9]. Pour le cas du naphthalène, les coefficients $x_{j\mu}$ qui par la symétrie doivent être égales, le sont jusqu'à 10^{-7} . On peut développer en même temps le calcul avec les fonctions de symétrie, en registrant les différences. On imprime aussi, pour vérifier le programme de diagonalisation:

a) Valeurs propres de S , parce qu'ils doivent être tous positifs pour que, étant H et S réelles et symétriques, E soit réelle, $x_{j\mu}$ réels et $(\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij}$ [12].

b) (ψ_i, ψ_j) . Dans notre cas δ_{ij} a une précision de 10^{-7} .

Le calcul avec et sans fonctions de symétrie permet de vérifier la précision du programme. Pour le naphthalène:

$$\begin{aligned} \max |x_{sym} - x| &= 4 \times 10^{-6} \\ \max |E_{sym} - E| &= 6 \times 10^{-6} \\ \max |p_{\mu\nu, sym} - p_{\mu\nu}| &= 2 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

On voit qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser les fonctions de symétrie.

Nous calculons aussi les erreurs dûs à l'erreur des distances introduites. On calcule les coordonnées des positions des atomes suivant les deux chemins plus proches (voir Fig. 1). Par exemple, pour la position 1 on suit les chemins 0,9,1 et 0,10,4,3,2,1. On calcule la valeur moyenne et l'erreur en attribuant un poids inversement proportionnel à la quantité d'angles employés. Utilisant la géométrie de AHMED et CRUICKSHANK [2] (avec tous les angles 120°) et celle rapportée par KOLBOE et PULLMAN [21] (angles $\neq 120^\circ$), nous calculons toutes les distances; elles sont déterminées à 1% pres. Nous adoptons donc la valeur de 120° pour tous les angles.

Tenant compte de l'erreur $\Delta r_{\mu\nu}$ des distances $r_{\mu\nu}$, on peut calculer :

$$\max |x_i(r_{\mu\nu}) - x_i(r_{\mu\nu} - \Delta r_{\mu\nu})| = 0,0097$$

$$\max |E(r_{\mu\nu} - \Delta r_{\mu\nu}) - E(r_{\mu\nu})| = 0,0265$$

$$\max |p_{\mu\nu}(r_{\mu\nu}) - p_{\mu\nu}(r_{\mu\nu} - \Delta r_{\mu\nu})| = 0,0083 .$$

Une variation de l'1% en $r_{\mu\nu}$, produit une variation de l'1% en x et du 5% en E .

Discussion des résultats

Dans le Tab. 3 on voit les niveaux d'énergie occupés et le premier excité correspondants aux calculs de Hückel, et ceux obtenus en adoptant les charges nucléaires effectives de Slater et de Kohlrausch pour estimer les recouvrements.

On peut observer que les charges de Kohlrausch donnent des énergies bien plus basses que celles de Slater. Les niveaux sont probablement, trop séparés, ce

Tableau 3. Niveaux d'énergie (en u.a.) en prenant des approximations différentes pour S

E (charges Kohlrausch)	E (charges Slater)	E (méthode Hückel)
-2,46533	-0,802097	-0,539471
-1,54846	-0,652738	-0,510264
-1,19516	-0,597480	-0,496817
-1,04626	-0,573331	-0,483902
-0,87522	-0,547379	-0,467610
-0,46760	-0,403050	-0,414886

qui a une conséquence négative sur le calcul du potentiel d'ionisation et des énergies d'excitation. Malgré ce fait, on obtient de bons résultats relatifs : si l'on calcule avec la même approximation les niveaux du benzène, l'accord entre la relation des potentiels d'ionisation avec l'expérience est excellent :

$$I_B/I_N = 1,153 \text{ (expérimentale : } 9,24/8,12 = 1,137 \text{ [29]) .}$$

Dans le Tab. 4 (A) on donne les densités électroniques de la molécule à l'état fondamental, suivant les charges de Kohlrausch et de Slater. Il y a aussi celles d'autres auteurs. Notre distribution n'est pas uniforme comme les distributions usuelles, malgré que les charges de Slater sont plus proches de 1. Le théorème sur l'uniformité des charges pour les hydrocarbures alternants [17] est valide seulement en méprisant les recouvrements et sous de conditions que nous discutons en suite [27, 6]. La seule condition qu'on doit remplir est naturellement $\sum_{\mu} q_{\mu} = 10$.

Nous avons mentionné auparavant que, malgré que H et S commutent, les charges calculées avec et sans recouvrement ne donnent pas la même valeur pour l'état fondamental. Nous verrons maintenant pour quoi le calcul sans recouvrement aussi ne donne pas une distribution uniforme [Tab. 4 (A)].

COULSON et RUSHBROOKE [6] ont démontré que la distribution est uniforme pour l'approximation de Hückel. COULSON et LONGUET-HIGGINS [6] l'ont démontré pour le cas où, supposant $S = I$ (matrice unitaire), on peut écrire le déterminant

Tableau 4. *Distribution électronique selon différentes approximations et différents auteurs*
A état fondamental B ion positif et état excité

	q_1	q_2	q_3	
a) PRITCHARD et SUMNER [26]	1,004	1,008	0,976	
b) KOLBOE et PULLMAN [21]	0,99976	0,99984	1,00082	
c) FERREIRA [11]	1,0072	1,0009	0,9839	
d) Ce travail	1,0214	1,0339	0,8893	A
e) Ce travail	0,979	0,966	1,111	
f) Ce travail	0,989	0,994	1,032	
g) AMOS [4], ion +	0,821	0,899	1,061	
h) Ce travail, ion +	0,797	0,899	1,106	
i) Ce travail, ion +	0,814	0,920	1,032	B
j) Ce travail, état excité	0,971	0,974	1,111	

a) LCAO, S complète.

b) Méthode du champ self-consistent non-empirique.

c) LCAO, approximation semi-empirique pour H .

d) H complète avec charges de Kohlrausch, sans recouvrement.

e) Avec charges de Kohlrausch.

f) Avec charges de Slater.

g) Méthode de Hartree-Fock, non restreint.

h) Avec charges de Kohlrausch.

i) Avec charges de Slater.

séculaire sous la forme :

$$\Delta(\varepsilon) = \begin{vmatrix} -\varepsilon I & A \\ \bar{A} & -\varepsilon J \end{vmatrix} = 0$$

où I et J sont matrices unitaires, A est une matrice incluant les $\beta_{\mu\nu}$, et \bar{A} c'est la matrice transposée de A . La démonstration de l'uniformité des charges dépend des propriétés de parité des déterminants mineurs qu'on peut former avec $\Delta(\varepsilon)$; ces propriétés dépendent à leur tour de la forme de $\Delta(\varepsilon)$. Ayant un déterminant séculaire qu'on ne peut pas réduire à la forme $\Delta(\varepsilon)$, la démonstration n'est pas applicable à notre approximation.

Le manque d'uniformité de la densité électronique semblerait avoir du sens physique. Les difficultés pour interpréter le comportement chimique du naphthalène en fonction des densités électroniques sont néanmoins bien connues [17, 30]. A cause de ces difficultés, nous suivons le critérium usuel appliqué au naphthalène, suivant lequel les positions le plus facilement attaquables sont celles où les self-polarisabilités II ont une valeur absolue plus haute, et nous les calculons avec la formule de CHIRGWIN et COULSON [5]:

$$II_{11} = -1,2917; II_{22} = -1,1992; II_{99} = -0,8778.$$

Ces valeurs s'accordent avec l'expérience, puisque la position α est la plus réactive dans les réactions électrophiliques et nucléophyloques.

Soit avec les charges de Kohlrausch comme avec celles de Slater, les carbones tertiaires ont une densité électronique plus grande que les secondaires, confirmant la tendance indiquée par KOLBOE et PULLMAN [21].

Dans le Tab. 4 (B) où nous avons rapporté les charges pour le premier état excité et l'ion positif, on observe que les positions 9 et 10 varient difficilement leur densité. Cela pourrait aider à expliquer l'inactivité chimique de ces positions. Pour l'ion positif, la diminution esperée pour la charge devient évidente pour les positions α et β .

Les résultats de A. T. AMOS [4] pour l'ion positif, suivant la méthode de Hartree-Fock, sont similaires aux nôtres avec les charges de Kohlrausch et de Slater, montrant les mêmes tendances. La faiblesse de la variation de la densité électronique dans la molécule excitée est d'accord avec la très faible diminution de l'énergie due à l'interaction de l'état fondamental avec tous les états simplement excités [18].

Tableau 5. Ordres de liaison $p_{\mu\nu}$ (avec les charges nucléaires effectives de Kohlrausch)

μ, ν	$p_{\mu\nu}$
1,2	0,726
1,3	0,036
1,4	-0,337
1,5	0,050
1,6	0,023
1,7	-0,196
1,8	-0,053
1,9	0,559
1,10	-0,047
2,3	0,584
2,6	0,197
2,7	-0,002
2,9	0,007
2,10	-0,228
9,10	0,505

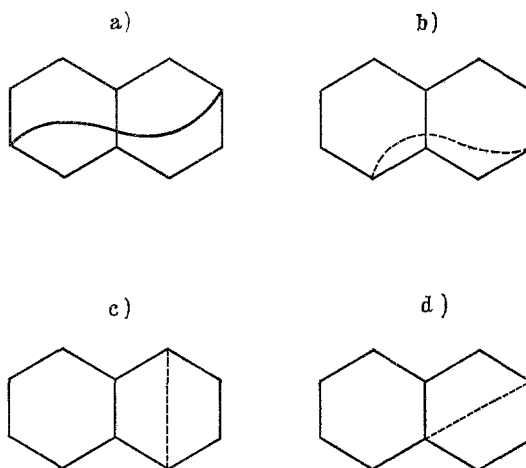


Fig. 2. Des structures canoniques dans le naphthalène en relation avec les ordres de liaison calculés entre des atomes non voisins

Tous les ordres de liaison calculés apparaissent dans le Tab. 5, et la comparaison avec les $p_{\mu\nu}$ voisins dans la molécule à l'état fondamental obtenus par d'autres méthodes, dans le Tab. 6 (A); dans le 6 (B) on rapporte le premier état excité et l'ion positif; et au 6 (C) on compare la différence entre les $p_{\mu\nu}$ à l'état fondamental et à l'état excité avec celle obtenue par d'autres auteurs. Les $p_{\mu\nu}$ calculés avec les charges de Kohlrausch sont très près de ceux calculés avec l'approximation de Hückel et à ceux de PRITCHARD et SUMNER [26]. Avec les charges de Slater, les $p_{\mu\nu}$ sont très semblables à ceux de FERREIRA [11], qui utilise une approximation similaire à la nôtre.

Les ordres de liaison non voisins indiquent la contribution des structures des types montrés dans la Fig. 2. GOODWIN [15] a étudié, par la méthode des liaisons de valence, les 42 structures canoniques du naphthalène, déterminant que la structure du type (a) contribue avec un coefficient 0,05074, vis-à-vis des coefficients 0,05034 pour la (b), 0,10357 pour la (c) et 0,06814 pour la (d). Les structures classiques hors de la (b) ont des contributions plus importantes: 0,29363 pour la

Tableau 6. Ordres de liaison voisins. Comparaison avec résultats d'autres auteurs et suivant des approximations différentes

	A état fondamental		B ion positif et état excité		
	p_{12}	p_{19}	p_{23}	$p_{9,10}$	
HMO	0,725	0,555	0,603	0,518	
a) PRITCHARD et SUMNER [26]	0,738	0,529	0,580	0,514	
b) KOLBOE et PULLMAN [25]	0,87	0,41	0,40	0,73	
c) ITO et I'HAYA [18]	0,815	0,656	0,668	0,627	
d) FERREIRA [11]	0,745	0,541	0,574	0,545	A
e) Ce travail	0,727	0,558	0,584	0,505	
f) Ce travail	0,726	0,559	0,584	0,505	
g) Ce travail	0,750	0,535	0,569	0,554	
h) Ce travail (ion +)	0,621	0,549	0,651	0,523	
i) Ce travail (ion +)	0,636	0,535	0,644	0,554	B
j) Ce travail (état excité)	0,495	0,559	0,738	0,505	

a) LCAO, S complète.

b) Méthode du champ self-consistent non-empirique.

c) ASMO-CI.

d) LCAO, approximation semi-empirique pour H .

e) H complète avec charges de Kohlrausch, sans recouvrement.

f) Avec charges de Kohlrausch.

g) Avec charges de Slater.

h) Avec charges de Kohlrausch.

i) Avec charges de Slater.

j) état excité, avec charges de Kohlrausch.

structure avec liaison centrale double et 0,13636 pour la structure sans liaison centrale double.

En passant de l'état fondamental à l'état excité et au ion positif, $p_{1,9}$ et $p_{9,10}$ pratiquement ne se modifient pas. Rappelons-nous que la même chose arrivait dans ce cas avec q_9 et q_{10} . La variation obtenue pour les ordres de liaison due à l'excitation s'accorde bien avec les $\Delta p_{\mu\nu}$ de MILLER et MURRELL [23]. Les valences libres calculées avec les ordres de liaison du Tab. 5 sont $F_1 = 0,654$ et $F_2 = 0,267$. Les réactions radicalaires ont lieu plus facilement, en effet, sur le carbone α .

Nous avons déjà dit que nous calculons les distances en utilisant la formule de GORDY [16]. Pour tenir compte de la présence des carbones tertiaires, nous avons modifié la constante b que nous avons employé pour la pyridine [13]. En ajustant

Tableau 6 (C). Modification de l'ordre de liaison pour l'excitation

	Δp_{12}	Δp_{19}	Δp_{23}	$\Delta p_{9,10}$
a) MILLER et MURRELL [23]	-0,224	0	0,138	0
b) MILLER et MURRELL [23]	-0,228	0,0156	0,129	-0,054
c) Ce travail	-0,230	0	0,153	0

a) HMO.

b) Interaction des configurations.

c) Avec charges de Kohlrausch.

b_{tt} de façon que $p_{9,10}$ reproduit la distance expérimentale $r_{9,10}$, nous prenons, pour la liaison entre un carbone secondaire et un carbone tertiaire, la valeur moyenne entre b_{tt} et b_{ss} (t , tertiaire; s , secondaire). Les constantes sont donc :

$$\alpha = 6,80; \quad b_{ss} = -1,82; \quad b_{st} = -1,90; \quad b_{tt} = -1,98.$$

Avec les distances obtenues de cette façon, nous repetons le calcul jusqu'à atteindre self-consistance.

Tableau 7 (A). Comparaison entre distances interatomiques (en Å)

	$r_{1,2}$	$r_{1,9}$	$r_{2,3}$	$r_{9,10}$
ABRAHAMS, ROBERTSON et WHITE [1]	1,359	1,420	1,395	1,395
AHMED et CRUICKSHANK [2]	1,365	1,425	1,404	1,393
CRUICKSHANK et SPARKS [7]	1,364	1,421	1,415	1,418
ALMENNINGEN et al. [3]	1,371	1,423	1,413	1,418
KOLBOE et PULLMAN [21]	1,36	1,44	1,45	1,38
MATAGA et al. [22]	1,369	1,417	1,412	1,406
JULG et al. [19]	1,36	1,42	1,40	1,42
ITO et I'HAYA [18]	1,370	1,398	1,396	1,403
GOODWIN [15]	1,377	1,434	1,428	1,407
DEWAR et GLEICHER [8]	1,369	1,426	1,422	1,426
NISHIMOTO et FORSTER [24]	1,381	1,422	1,415	1,416
Ce travail (charges de Kohlrausch)	1,385	1,402	1,414	1,396

Note: Les quatre premiers ensembles de valeurs sont expérimentales, et les autres théoriques.

Tableau 7 (B). Distances intratomiques calculées (en Å)

1 - 2 = 3 - 4 = 5 - 6 = 7 - 8 = 1,385
2 - 3 = 6 - 7 = 1,414
1 - 9 = 4 - 10 = 5 - 10 = 8 - 9 = 1,402
9 - 10 = 1,396
1 - 3 = 2 - 4 = 5 - 7 = 6 - 8 = 2,424
1 - 4 = 5 - 8 = 2,798
1 - 5 = 4 - 8 = 3,705
1 - 6 = 2 - 5 = 3 - 8 = 4 - 7 = 4,195
1 - 7 = 2 - 8 = 3 - 5 = 4 - 6 = 3,693
1 - 8 = 4 - 5 = 2,428
1 - 10 = 4 - 9 = 5 - 9 = 8 - 10 = 2,423
2 - 6 = 3 - 7 = 5,029
2 - 7 = 3 - 6 = 4,827
2 - 9 = 3 - 10 = 6 - 10 = 7 - 9 = 2,414
2 - 10 = 3 - 9 = 6 - 9 = 7 - 10 = 2,793

Tableau 7 (C). Comparaison entre les distances interatomiques moyennes et celles mesurées par ALMENNINGEN et al. [3] (en Å)

μ, ν	$r_{\mu\nu}$ (calc)	$r_{\mu\nu}$ (exp)
1,2	1,397	1,401
1,10	2,421	2,435
1,4	2,795	2,810
1,5	3,697	3,734
2,5	4,195	4,219
2,7	4,827	4,825
2,6	5,029	5,045

Nous avons rapporté dans le Tab. 7 les distances interatomiques. Dans le Tab. 7 (A) les distances interatomiques entre les atomes voisins, calculées suivant la formule de GORDY selon nous avons déjà expliqué, sont comparées avec celles calculées par d'autres auteurs, et avec des différentes distances expérimentales. Les distances de ABRAHAMS, ROBERTSON et WHITE [1] sont déterminées avec des rayons X. Celles de AHMED et CRUICKSHANK [2] et celles de CRUICKSHANK et SPARKS [7] sont déduites des mêmes données expérimentales. ALMENNINGEN,

BASTIANSSEN et DYVIK [3] font diffraction électronique. Ces derniers auteurs rapportent aussi des mesures moyennes entre atomes non voisins; nous les avons reproduites, avec les nôtres, dans le Tab. 7 (C). Les moyennes proviennent du Tab. 7 (B), en supposant que les distances voisines sont toutes égales et tenant compte du poids correspondants. En regardant les résultats de PRITCHARD et SUMNER [26], qui employent six méthodes différentes, on peut remarquer que les méthodes les plus recherchées ne donnent pas des résultats meilleurs que ceux obtenus par les méthodes les plus simples. Il semblerait qu'aucune méthode est capable de reproduire un ensemble de distances expérimentales.

En conclusion

On montre que $[H, S] = 0$ n'est pas une condition suffisante pour que les ordres de liaison à l'état fondamental calculés avec et sans recouvrement soient les mêmes.

Avec S complète et avec notre approximation, on obtient une distribution non uniforme de la densité électronique, donnant une accumulation aux C tertiaires. La densité électronique plus élevée de la position α s'accord avec le comportement chimique de la molécule, autant que les self-polarisabilités.

Les calcul des densités pour l'état excité et l'ion positif aide à expliquer la faible réactivité des positions 9 et 10.

Les ordres de liaison non voisins permettent d'affirmer une contribution des structures impliquant, par exemple, la liaison 2 — 6.

Les distances entre atomes non voisins sont comprises dans l'erreur des mesures expérimentales.

Les comparaisons avec d'autres méthodes montrent que, pour ces propriétés, les procédés plus recherchés n'introduisent pas une modification fondamentale. Les charges de Slater, dans le naphthalène, donnent peu de différence par rapport aux charges de Kohlrausch.

Les auteurs remercient vivement M. ADELQUI BRUNETTI par l'aide aux programmes exécutés dans la calculatrice électronique Mercury de l'« Instituto de Cálculo » de l'Université de Buenos Aires.

Bibliographie

- [1] ABRAHAMS, S. C., J. M. ROBERTSON, and J. G. WHITE: *Acta crystallogr.* **2**, 233, 238 (1949).
- [2] AHMED, F. R., and D. W. J. CRUICKSHANK: *Acta crystallogr.* **5**, 852 (1952).
- [3] ALMENNINGEN, A., O. BASTIANSSEN, and F. DYVIK: *Acta crystallogr.* **14**, 1056 (1961).
- [4] AMOS, A. T.: *Molecular Physics* **5**, 91 (1962).
- [5] CHIRGWIN, B. H., and C. A. COULSON: *Proc. Roy. Soc.* **A201**, 196 (1950).
- [6] COULSON, C. A., and G. S. RUSHBROOKE: *Proc. Cambridge philos. Soc.* **36**, 193 (1940).
—, and H. C. LONGUET-HIGGINS: *Proc. Roy. Soc.* **A192**, 16 (1947).
- [7] CRUICKSHANK, D. W., and R. A. SPARKS: *Proc. Roy. Soc.* **A258**, 270 (1960).
- [8] DEWAR, M. J. S., and G. J. GLEICHER: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 685 (1965).
- [9] DURAND, E.: Solutions numériques des équations algébriques, Tome II, pp. 321, 429, 310. Paris: Masson 1961.
- [10] FAVINI, G., and M. SIMONETTA: *Theoret. chim. Acta* **1**, 294 (1963).
- [11] FERREIRA, R.: *Theoret. chim. Acta* **3**, 147 (1965).
- [12] GANTMACHER, F.: *Theory of matrices*, p. 338. New York: Chelsea 1959.
- [13] GIAMBIAGI, M. S. DE, M. GIAMBIAGI et R. FERREIRA: *J. Chim. physique* **61**, 697 (1964). —
— — and E. SILBERMAN: *Theoret. chim. Acta* **5**, 435 (1966).
- [14] GIMARC, B. M., and R. G. PARR: *Ann. Rev. physic. Chem.* **16**, 451 (1965).

- [15] GOODWIN, T. H.: *Theoret. chim. Acta* **2**, 315 (1964).
[16] GORDY, W.: *J. chem. Physics* **15**, 305 (1947).
[17] HIGASI, K., H. BABA, and A. REINBAUM: *Quantum organic chemistry*, pp. 116, 264. New York: Interscience 1965.
[18] ITO, H., and Y. I'HAYA: *Theoret. chim. Acta* **2**, 247 (1964).
[19] JULG, A., P. FRANCOIS et R. MOURRE: *J. Chim. physique* **59**, 363 (1962).
[20] KOHLRAUSCH, K. W. F.: *Acta physica austriaca* **3**, 452 (1949).
[21] KOLBOE, S. et A. PULLMAN: *Calcul des fonctions d'onde moléculaire*, p. 213. Paris: C.N.R.S. 1958.
[22] MATAGA, N., K. NISHIMOTO, and S. MATAGA: *Bull. chem. Soc. Japan* **32**, 395 (1959).
[23] MILLER, K., and J. N. MURRELL: *Theoret. chim. Acta* **3**, 231 (1965).
[24] NISHIMOTO, K., and L. S. FORSTER: *Theoret. chim. Acta* **3**, 407 (1965).
[25] PRITCHARD, H. O., and H. A. SKINNER: *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).
[26] —, and F. H. SUMNER: *Trans. Faraday Soc.* **51**, 457 (1955).
[27] — — *Proc. Roy. Soc. A* **235**, 136 (1956).
[28] ROTHMAN, C. C. J.: *J. chem. Physics* **19**, 1448 (1951).
[29] WATANABE, K.: *J. chem. Physics* **26**, 542 (1957).
[30] WHEELAND, G. W.: *Resonance in organic chemistry*, p. 493. London: Chapman & Hall 1955.
[31] ZALEWSKI, K.: *Roczniki Chem.* **34**, 645 (1960).

Dr. MARIO GIAMBIAGI
Departamento de Física
Facultad de Ingeniería
Paseo Colón 850 (C. Correo 598)
Buenos Aires, Argentina