

Note sur le dimère d'éthylène en méthode de Hückel généralisée

M. GARCIA SUCRE et A. TALLET

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc, Paris 19e

Reçu le 29 Mai, 1967

Le système de deux molécules d'éthylène en interaction a été étudié récemment par POLAK et PALDUS à l'aide de la méthode de Hückel généralisée développée par HOFFMANN [1]. En dépit de sa simplicité ce procédé indique clairement que le dimère peut être stable dans certains états excités, circonstance que l'on peut rapprocher de la formation des excimères [2, 3, 4]. Dans le modèle utilisé par POLAK et PALDUS les deux molécules d'éthylène sont maintenues dans deux plans parallèles et la géométrie de chaque molécule est celle de l'état fondamental. Il nous a paru intéressant d'étendre ces calculs en cherchant comment varie l'énergie électronique lorsque pour une distance intermoléculaire donnée on modifie les distances intramoléculaires carbone-carbone. En effet ce modèle se rapproche alors de celui adopté fréquemment [5, 6, 7, 8, 9] pour l'étude d'un dimère dans un état excité et que nous appellerons dans ce qui suit le modèle soluble parce qu'il est possible d'en calculer exactement les énergies vibroniques. Dans le modèle soluble, on suppose qu'une seule coordonnée normale par molécule est couplée au transfert d'excitation (ici Q_A et Q_B , les distances intra-moléculaires carbone-carbone de chaque molécule d'éthylène), et que l'excitation d'un monomère change la valeur à l'équilibre de cette coordonnée normale de Q_0 à $Q_0 + \lambda$ [en méthode de HOFFMANN la distance d'équilibre carbone-carbone de l'éthylène passe de 1,40 Å à 1,35 Å lors de l'excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ (Fig. 1)]. Sur d'autres points les deux modèles diffèrent puisque l'on suppose dans le modèle soluble que les énergies potentielles des monomères sont harmoniques avec la même constante de force k dans l'état fondamental et dans l'état excité (le modèle Hoffmann donne respectivement 2,5 et 1,7 10^5 dynes/cm) et que l'énergie d'interaction électrostatique intermoléculaire est indépendante de Q_A et Q_B .

En dépit de ces différences entre les deux modèles on doit pouvoir caractériser le comportement vibronique du dimère par l'étude de ses surfaces d'énergie électronique. Dans le cas du modèle soluble on montre en effet [10, 11] que si la configuration d'équilibre des noyaux est symétrique le couplage est fort au sens de SIMPSON et PETERSON [12]. Par contre des configurations d'équilibre dissymétriques correspondent au couplage faible, mais cela n'exclut pas comme nous l'avons montré récemment [9] que la surface d'énergie électronique retienne la signification d'énergie potentielle pour le mouvement des noyaux.

Les résultats obtenus pour le plus bas état excité du dimère d'éthylène par l'application de la méthode de HOFFMANN sont les suivants.

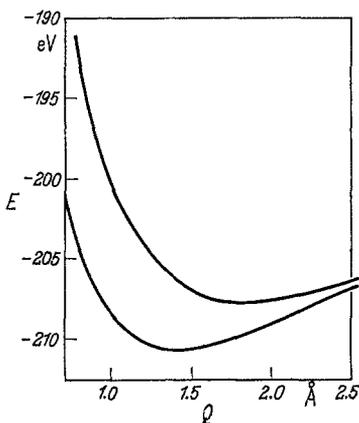


Fig. 1

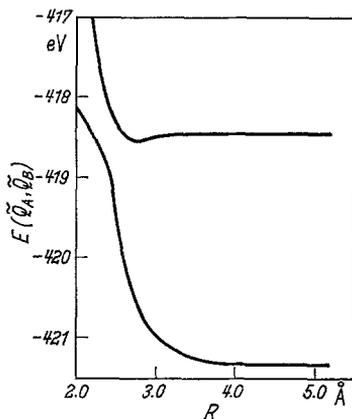


Fig. 2

Fig. 1. Courbes d'énergie électronique en fonction de la distance carbone-carbone Q de l'état fondamental et premier état excité de la molécule d'éthylène

Fig. 2. Courbe d'énergie électronique $E(\tilde{Q}_A, \tilde{Q}_B)$ du dimère en fonction de la distance intramoléculaire R

a) Configuration d'équilibre

La distance intermoléculaire d'équilibre R_0 est de 2,77 Å (Fig. 2) très proche de celle obtenue par POLAK et PALDUS ($R_0 = 2,8$ Å). La configuration d'équilibre est symétrique, les distances intra-moléculaires carbone-carbone prenant la valeur $\tilde{Q}_A = \tilde{Q}_B = 1,63$ Å. En dépit du fait que le modèle de HOFFMANN reproduit assez mal la variation de distance d'équilibre qui accompagne l'excitation dans un monomère, on peut retenir que le couplage intermoléculaire conduit à des distances intramoléculaires intermédiaires entre celle de l'état fondamental (1,40 Å) et celle de l'état excité (1,85 Å). Notons également que pour $R > 2,83$ Å l'énergie électronique est minimale pour des configurations dissymétriques. Le dimère est donc dans ce modèle caractérisé par un couplage intermédiaire (Tab. 1).

La courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental du dimère correspond à un état non-liant (Fig. 2). Pour toute distance intermoléculaire $R \geq 2,4$ Å la configuration intermoléculaire est symétrique ($Q_A = Q_B = 1,40$ Å). Par contre dès que R est inférieur à 2,4 Å les configurations rendant minimale l'énergie électronique deviennent asymétriques, ce qui entraîne l'anomalie que l'on peut observer sur la courbe. Ceci peut s'expliquer par la diminution de l'interaction électrostatique obtenue en donnant au dimère une configuration dissymétrique. Pour une distance nulle on doit s'attendre en effet à ce qu'une des deux molécules d'éthylène vienne s'intercaler entre les deux atomes de carbone de l'autre.

b) Energie de dissociation

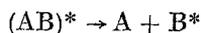
La minimisation de l'énergie électronique par rapport aux paramètres Q_A et Q_B pour toute distance intermoléculaire (Tab. 1) a un effet très marqué sur l'énergie de dissociation qui a maintenant la valeur 0,07 eV (Fig. 2), au lieu de 0,7 eV dans le calcul de la Réf. [1]. Ceci est dû à un abaissement de l'énergie électronique

Tableau

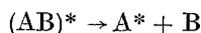
$R(\text{Å})$	$\tilde{Q}_A(\text{Å})$	$\tilde{Q}_B(\text{Å})$	$\tilde{Q}_A + \tilde{Q}_B(\text{Å})$	$E(\tilde{Q}_A, \tilde{Q}_B)\text{eV}$	$v(R)\text{eV}$
2	1,63	1,63	3,26	-415,05382	2,80
2,2	1,63	1,63	3,26	-417,12310	2,80
2,4	1,63	1,63	3,26	-418,09578	2,68
2,5	1,63	1,63	3,26	-418,33491	2,45
2,6	1,63	1,63	3,26	-418,46824	2,18
2,76	1,63	1,63	3,26	-418,53696	1,79
2,77	1,63	1,63	3,26	-418,53718	1,75
2,78	1,63	1,63	3,26	-418,53695	1,74
2,79	1,63	1,63	3,26	-418,53639	1,72
2,80	1,63	1,63	3,26	-418,53550	1,68
2,81	1,63	1,63	3,26	-418,53428	1,67
2,82	1,63	1,63	3,26	-418,53273	1,65
2,83	1,63	1,63	3,26	-418,53091	1,63
2,84	1,65	1,61	3,26	-418,52915	1,61
2,85	1,69	1,57	3,26	-418,52715	1,58
2,9	1,77	1,50	3,27	-418,52519	1,49
3,0	1,80	1,50	3,30	-418,50433	1,35
3,5	1,85	1,45	3,30	-418,46867	0,68
4	1,85	1,40	3,25	-418,46602	0,41
6	1,85	1,40	3,25	-418,46729	0,27

$2Q_0 + \lambda = 3,25 \text{ Å}$ $\frac{1}{2} k\lambda^2 = 1,66 \text{ eV}$

à la distance d'équilibre (1,59 eV) par suite de la relaxation de la condition $Q_A = Q_B = Q_0$; abaissement qui est plus que compensé par un abaissement considérable (2,22 eV) de l'énergie électronique pour R très grand. Il est clair en effet que l'abandon de la condition $Q_A = Q_B = Q_0$ doit conduire pour des distances intermoléculaires élevées à une localisation de l'excitation sur l'une ou l'autre des deux molécules, avec le résultat $\tilde{Q}_A = Q_0 + \lambda$ et $\tilde{Q}_B = Q_0$ ou $\tilde{Q}_A = Q_0$ et $\tilde{Q}_B = Q_0 + \lambda$. En d'autres termes le calcul effectué ici permet de représenter correctement le processus de dissociation qui se fait suivant:



ou



En dépit de la valeur très petite obtenue ici pour l'énergie de dissociation on peut montrer en approximant l'énergie électronique fonction de R par un potentiel de Morse qu'il existe 3 ou 4 niveaux vibrationnels liés du dimère.

c) Simulation des résultats du dimère par le modèle soluble

Le modèle soluble se caractérise [11] à toute distance R , par la relation $\tilde{Q}_A + \tilde{Q}_B = 2Q_0 + \lambda$, valable tout aussi bien pour les configurations symétriques que dissymétriques. Dans le présent calcul nous trouvons (Tab. 1) que cette relation est vérifiée pour toute distance R , sauf dans une petite région près de la distance intermoléculaire d'équilibre, mais l'écart $\tilde{Q}_A + \tilde{Q}_B - 2Q_0 - \lambda$ n'excède jamais 0,04 Å. L'une des caractéristiques du modèle soluble se retrouve donc dans le dimère d'éthylène en dépit d'hypothèses très différentes. Nous avons en outre

cherché quelles valeurs il faut donner au paramètre $v(R)$, qui représente l'interaction électronique intermoléculaire supposée indépendante de Q_A et Q_B dans le modèle soluble, pour simuler le comportement du dimère en méthode de HOFFMANN. Les résultats sont résumés dans le Tab. 1. On constate que pour les distances intermoléculaires $R > 2,83 \text{ \AA}$, lesquelles correspondent à $v(R) < 1,63 \text{ eV}$ (Tab. 1), la configuration nucléaire du dimère est dissymétrique, alors que «l'énergie de liaison de l'exciton» $\frac{1}{2} k\lambda^2$ (calculée avec la constante de force de l'état fondamental) vaut $1,66 \text{ eV}$. C'est précisément lorsque $v(R)$ devient plus petit que $\frac{1}{2} k\lambda^2$ que l'on doit passer d'une configuration symétrique à deux configurations dissymétriques, circonstance que l'on retrouve donc, et dans le modèle soluble, et dans le modèle de HOFFMANN.

Nous remercions Monsieur R. LEFEBVRE pour ses suggestions et remarques.

Bibliographie

1. POLAK, R., u. J. PALDUS: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 37 (1966).
2. FORSTER, T., u. K. KASPER: Z. physik. Chem. (Frankfurt) **1**, 19 (1954).
3. — — Z. Elektrochem. **59**, 976 (1965).
4. STEVENS, B.: Nature **192**, 725 (1961).
5. WITKOWSKI, A., and W. MOFFIT: J. chem. Physics **33**, 872 (1960).
6. FULTON, R. L., and GOUTERMAN: J. chem. Physics **35**, 1059 (1961).
7. MERRIFIELD, R. E.: Radiat. Res. **20**, 154 (1963).
8. FULTON, R. L., and M. GOUTERMAN: J. chem. Physics **41**, 2280 (1964).
9. LEFEBVRE, R., and M. GARCIA SUCRE: Intern. J. Quant. Chem. (Sous presse).
10. BIERMAN, A.: J. chem. Physics **45**, 647 (1966).
11. GARCIA SUCRE, M.: Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences, Paris, Mars (1966).
12. SIMPSON, W. T., and D. L. PETERSON: J. chem. Physics **26**, 588 (1957).

Dr. A. TALLET
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée
23, rue du Maroc
Paris 19e, France

Erratum

Unidimensional Model for Optical Rotatory Power

M. MAESTRO, R. MOCCIA, and G. TADDEI

Theoret. chim. Acta **8**, 80 (1967)

Received August 9, 1967

As the captions of Figs. 2, 3, 4, and 5 of our article are incomplete, we give here the missing indications:

Fig. 2 — Exp.; - - CHHARNEY result; ---- present results

Fig. 3. . . . $\gamma_3 = 0.0060 \cdot 10^{16} \text{ sec}^4$; — $\gamma_3 = 0.0133 \cdot 10^{16} \text{ sec}^4$; ---- $\gamma_3 = \infty$

Fig. 4 — Exp.; . . . F. E. M.; ---- F. E. M. shifted

Fig. 5. — $b = 0.0533 \text{ \AA}$; ---- $b = 0.0330 \text{ \AA}$