

Étude théorique d'une chaîne polyénique infinie par la méthode LCAO-SCF-CO

J. M. ANDRÉ* et G. LEROY**

Reçu le 31 Juillet/14 Septembre 1967

The LCAO-SCF-CO method is used to show that an infinite polyenic chain exhibits marked bond alternation.

La méthode LCAO-SCF-CO permet de montrer que dans une chaîne polyénique infinie, les liaisons sont alternativement courtes et longues.

Das LCAO-SCF-CO-Rechenverfahren bietet die Möglichkeit, in einer unendlichen Polyenkette festzustellen, daß die Bindungen abwechselnd kurz und lang sind.

I. Introduction

De nombreux auteurs ont étudié la structure électronique des polyènes en utilisant soit le modèle de l'électron libre [9, 11, 16], soit la méthode des orbitales moléculaires dans le cadre des approximations de HÜCKEL [1, 10, 12, 14, 17, 20, 21] de PARISER-PARR-POPLE [5] ou de DEWAR [5], soit encore le langage excitonique [15, 19].

Tous ces travaux ne peuvent rendre compte des données expérimentales qu'en admettant a priori une alternance des longueurs de liaison. En méthode de l'électron libre, on utilise un potentiel périodique [18] pour introduire cette alternance et, en méthode de Hückel, on modifie les valeurs relatives des intégrales β entre atomes voisins [10, 14]. Les auteurs qui étudient le polyène infini utilisent les mêmes procédés et se trouvent aussi devant la même incertitude quant à la structure géométrique du système périodique [12, 14, 17, 21].

Le but du présent travail est de calculer les propriétés du polyène infini sans faire d'hypothèse sur sa géométrie.

II. La structure électronique du polyène infini en méthode LCAO-SCF-CO. — Le formalisme

II.1. Les bandes d'énergie

Si l'on admet le formalisme du modèle indépendant, les solutions approchées de l'équation d'onde électronique d'un polyène contenant $2M$ électrons π sont des combinaisons linéaires de produits antisymétrisés de spin-orbitales cristallines. Par exemple, si l'on n'envisage qu'une seule configuration, la fonction d'onde de l'état fondamental du système s'écrit :

$$\Psi_0 = \det | \phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_i \bar{\phi}_i \dots \phi_M \bar{\phi}_M | . \quad (1)$$

* Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'IRSIA.

** Directeur du Laboratoire de Chimie Quantique, Kapeldreef, Egenhoven-Héverlé, Belgique.

En méthode du champ auto-cohérent, les fonctions monoélectroniques ϕ_i s'obtiennent en résolvant l'équation classique

$$[h^c + \sum_{j=1}^M (2J_j - K_j)] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (2)$$

De plus, développées selon une base de fonctions orthonormalisées, les orbitales cristallines s'écrivent explicitement :

$$\phi_{k,n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^P e^{ik \cdot R_j} c_{knl} \bar{\chi}_l(r - R_j) \quad (3)$$

où n représente le numéro d'une bande d'énergie, k , la position d'un niveau énergétique dans cette bande, N , le nombre de mailles du système périodique et les sommations sur l et j sont respectivement étendues aux différentes fonctions χ_l de la maille et aux différentes mailles du système.

Pour un polyène linéaire infini dont la maille, de longueur a , contient deux atomes de carbone, on peut écrire :

$$\phi_{k,n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=-N/2}^{+N/2} e^{ikja} \{c_{kn1} \bar{\chi}_1^j + c_{kn2} \bar{\chi}_2^j\} \quad (4)$$

avec $n = 1, 2$ et N tendant vers l'infini.

Les coefficients c_{kn1} et c_{kn2} s'obtiennent en résolvant le système séculaire :

$$\begin{aligned} c_{kn1} [H_{11}(k) - \varepsilon_n(k)] + c_{kn2} H_{12}(k) &= 0 \\ c_{kn1} H_{12}^*(k) + c_{kn2} [H_{22}(k) - \varepsilon_n(k)] &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

où :

$$\begin{aligned} H_{11}(k) &= \langle \bar{\chi}_1^0 | h^{\text{CAC}} | \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{ikja} \bar{\chi}_1^j \rangle = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{ikja} \bar{\beta}_{11}^{0j} \\ H_{12}(k) &= \langle \bar{\chi}_1^0 | h^{\text{CAC}} | \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{ikja} \bar{\chi}_2^j \rangle = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{ikja} \bar{\beta}_{12}^{0j} \\ H_{22}(k) &= \langle \bar{\chi}_2^0 | h^{\text{CAC}} | \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{ikja} \bar{\chi}_2^j \rangle = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{ikja} \bar{\beta}_{22}^{0j}. \end{aligned} \quad (6)$$

La symétrie du système impose les relations suivantes :

$$\bar{\beta}_{11}^{0j} = \bar{\beta}_{11}^{0-j} = \bar{\beta}_{22}^{0j} = \bar{\beta}_{22}^{0-j}. \quad (7)$$

Dès lors :

$$H_{11}(k) = \bar{\alpha} + 2 \sum_{j>0}^{\infty} \cos(kja) \bar{\beta}_{11}^{0j} = \bar{\alpha} + 2 \sum_{j>0}^{\infty} \cos(kja) \bar{\beta}_{22}^{0j} = H_{22}(k) \quad (8)$$

où $\bar{\alpha} = \bar{\beta}_{11}^{00}$.

En séparant les parties réelles et imaginaires dans $H_{12}(k)$, on peut exprimer ce terme en fonction de sommes trigonométriques :

$$H_{12}(k) = R_{12}(k) + i I_{12}(k) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \cos(kja) \bar{\beta}_{12}^{0j} + i \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \sin(kja) \bar{\beta}_{12}^{0j}. \quad (9)$$

La résolution du déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} H_{11}(k) - \varepsilon(k) & H_{12}(k) \\ H_{12}^*(k) & H_{11}(k) - \varepsilon(k) \end{vmatrix} = 0$$

fournit les énergies associées aux deux bandes d'énergie π :

$$\begin{aligned}\varepsilon^+(k) &= H_{11}(k) - |H_{12}(k)| \\ \varepsilon^-(k) &= H_{11}(k) + |H_{12}(k)|\end{aligned}\quad (10)$$

avec:

$$|H_{12}(k)| = \{R_{12}^2(k) + I_{12}^2(k)\}^{1/2}. \quad (11)$$

II.2. Les grandeurs énergétiques

Dans le cas d'un réseau unidimensionnel, il est bien connu que les points de haute symétrie se situent au centre et aux extrémités de la première zone de BRILLOUIN du système. En particulier, les discontinuités H [7] apparaissent aux limites de cette première zone.

On peut dès lors obtenir sans difficulté les expressions théoriques correctes du potentiel d'ionisation et de l'électroaffinité, dans le cadre de l'approximation de KOOPMANS [8], de même que les largeurs des bandes d'énergie.

Le potentiel d'ionisation s'identifie à l'énergie de la dernière orbitale «occupée» dans l'état fondamental:

$$\begin{aligned}|I| &= \varepsilon^+(H) = H_{11}(H) - |H_{12}(H)| \\ &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \cos(j\pi) \bar{\beta}_{11}^{0j} + \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \cos(j\pi) \bar{\beta}_{12}^{0j} \\ &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} (-1)^j \{\bar{\beta}_{11}^{0j} + \bar{\beta}_{12}^{0j}\}.\end{aligned}\quad (12)$$

Quant à l'électroaffinité, elle est égale à l'énergie de la première orbitale «inoccupée»:

$$\begin{aligned}A &= \varepsilon^-(H) = H_{11}(H) + |H_{12}(H)| \\ &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \cos(j\pi) \bar{\beta}_{11}^{0j} - \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \cos(j\pi) \bar{\beta}_{12}^{0j} \\ &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} (-1)^j \{\bar{\beta}_{11}^{0j} - \bar{\beta}_{12}^{0j}\}.\end{aligned}\quad (13)$$

La largeur de la bande d'énergie interdite est égale à la différence entre $\varepsilon^-(H)$ et $\varepsilon^+(H)$:

$$\Delta W_I = \varepsilon^-(H) - \varepsilon^+(H) = 2 |H_{12}(H)| = -2 \sum_{j=-\infty}^{+\infty} (-1)^j \bar{\beta}_{12}^{0j}. \quad (14)$$

La largeur de la bande de valence s'obtient en faisant la différence entre l'énergie de la dernière orbitale «occupée» et celle de la première orbitale «occupée»:

$$\begin{aligned}\Delta W_v &= \varepsilon^+(H) - \varepsilon^+(I) = H_{11}(H) - |H_{12}(H)| - H_{11}(I) + |H_{12}(I)| \\ &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} (-1)^j [\bar{\beta}_{11}^{0j} + \bar{\beta}_{12}^{0j}] - \sum_j [\bar{\beta}_{11}^{0j} + \bar{\beta}_{12}^{0j}] \\ &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} [(-1)^j - 1] [\bar{\beta}_{11}^{0j} + \bar{\beta}_{12}^{0j}].\end{aligned}\quad (15)$$

Enfin, la largeur de la bande de conduction s'obtient grâce à la relation :

$$\begin{aligned} \Delta W_c &= \varepsilon^-(\Gamma) - \varepsilon^-(H) = H_{11}(\Gamma) + |H_{12}(\Gamma)| - H_{11}(H) - |H_{12}(H)| \\ &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} [\bar{\beta}_{11}^{0j} - \bar{\beta}_{12}^{0j}] - \sum_{j=-\infty}^{+\infty} (-1)^j [\bar{\beta}_{11}^{0j} - \bar{\beta}_{12}^{0j}] \\ &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} [1 - (-1)^j] [\bar{\beta}_{11}^{0j} - \bar{\beta}_{12}^{0j}]. \end{aligned} \quad (16)$$

La largeur de la bande de conduction est donc différente de la largeur de la bande de valence.

III.3. Les populations électroniques et les indices de liaison

La résolution du système (5) fournit les valeurs relatives des coefficients c_{kn1} et c_{kn2} .

La condition de normalisation permet d'ailleurs d'écrire :

$$\begin{aligned} c_{kn1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \\ c_{kn2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{|H_{12}(k)|}{H_{12}(k)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Les populations électroniques et les indices de liaison s'obtiennent grâce aux relations :

$$\bar{q}_1 = \bar{l}_{11}^{00} = \frac{1}{N} 2 \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{N}{N} = 1 \quad (18)$$

$$\bar{q}_2 = \bar{l}_{22}^{00} = \frac{1}{N} 2 \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{|H_{12}(k)|}{H_{12}(k)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{|H_{12}(k)|}{H_{12}^*(k)} = \frac{N}{N} = 1 \quad (19)$$

$$\bar{l}_{11}^{0j} = \bar{l}_{22}^{0j} = \frac{1}{N} 2 \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} e^{ikja} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} e^{ikja} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{ij\theta} d\theta = 0 \text{ si } j \neq 0 \quad (20)$$

$$\bar{l}_{12}^{0j} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} R \frac{e^{ikja} H_{12}^*(k)}{|H_{12}(k)|} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} \frac{\cos(kja) R_{12}(k) + \sin(kja) I_{12}(k)}{[R_{12}^2(k) + I_{12}^2(k)]^{1/2}}. \quad (21)$$

III. La structure électronique du polyène infini en méthode LCAO-SCF-CO — Les résultats

III.1. La géométrie du polyène infini

Dans les systèmes conjugués, les longueurs de liaison peuvent être déterminées par la relation :

$$r_{pq} = c + b \bar{l}_{pq}. \quad (22)$$

Nous adoptons pour c et b les valeurs ci-dessous [13].

$$\begin{aligned} c &= 1,49 \text{ \AA} \\ b &= -0,15 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Dans le polyène infini, les indices de deux liaisons consécutives sont inégaux :

$$\bar{l}_{12}^{00} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} R \frac{\sum_h e^{-ikh\alpha} \bar{\beta}_{12}^{0h}}{|H_{12}(k)|} \quad (23)$$

et

$$\bar{l}_{12}^{0-1} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} R \frac{\sum_h e^{-i(h+1)ka} \bar{\beta}_{12}^{0h}}{|H_{12}(k)|}. \quad (24)$$

Dès lors, d'après la relation (22), on voit que la méthode LCAO-SCF-CO, contrairement à la méthode LCAO-HCO [1], prévoit une alternance des longueurs de liaison dans le polyène infini. Rappelons en effet que, dans le cadre des approximations de Hückel :

$$\bar{\beta}_{12}^{00} = \bar{\beta}_{12}^{0-1} = 1 \quad (\text{en unités } \beta) \quad (25)$$

et

$$\bar{l}_{12}^{00} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} R \frac{1 + e^{ika}}{|H_{12}(k)|} = \bar{l}_{12}^{0-1} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\pi/a}^{+\pi/a} R \frac{e^{-ika} + 1}{|H_{12}(k)|} = \frac{2}{\pi}. \quad (26)$$

C'est en fait la négligence des intégrales $\bar{\beta}$ entre atomes non voisins qui conduit au résultat erroné traduit par l'expression (26).

La méthode LCAO-SCF-CO permet ainsi de déterminer a priori la structure géométrique d'un système périodique conjugué.

III.2. L'évaluation des intégrales $\bar{\beta}_{12}^{0j}$ et $\bar{\beta}_{11}^{0j}$

La résolution du système séculaire (5) nécessite l'évaluation des éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique du champ auto-cohérent dans une base d'orbitales orthonormalisées. On peut utiliser le procédé décrit par ailleurs [2, 3] et qui se résume comme suit :

L'opérateur de coeur est explicité selon l'approximation de GOEPPERT-MAYER et SKLAR [6] et les intégrales polycentriques sont évaluées grâce à l'approximation de MULLIKEN. Les paramètres semi-empiriques ont été obtenus par le procédé décrit par LEROY et JASPERS [13].

En utilisant les équations (18), (19), (20) et (21), on obtient les expressions suivantes :

$$\bar{\rho}_{11}^{00} = (\bar{\beta}c)_{11}^{00} + \bar{\rho}_{11}^{00} | \bar{\rho}_{22}^{00} + \sum_{j \neq 0}^{+\infty} \sum_{p=1}^2 (\bar{\rho}_{11}^{00} | \bar{j}\bar{j} | \bar{p}\bar{p}) + \frac{1}{2} (\bar{\rho}_{11}^{00} | \bar{\rho}_{11}^{00}) \quad (27)$$

$$\bar{\rho}_{11}^{0j} = \bar{\rho}_{22}^{0j} = (\bar{\beta}c)_{11}^{0j} = (\bar{\beta}c)_{22}^{0j} \quad (28)$$

$$\bar{\rho}_{12}^{0j} = (\bar{\beta}c)_{12}^{0j} - \frac{1}{2} \bar{l}_{12}^{0j} (\bar{\rho}_{11}^{00} | \bar{j}\bar{j} | \bar{\rho}_{22}^{00}). \quad (29)$$

III.3. Schéma de calcul

Nous décrivons ci-dessous le schéma des programmes écrits pour un ordinateur IBM 360.

1. Calcul des distances interatomiques à partir d'un squelette moléculaire à liaisons non alternantes et à angles de 120°.

2. Calcul des intégrales de recouvrement.

3. Evaluation des intégrales coulombiennes dans une base d'orbitales avec recouvrement.

4. Calcul des termes de coeur dans cette même base.

5. Calcul de la matrice \mathcal{F} et des différentes intégrales dans la base des orbitales orthonormalisées :

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}^{-1/2} \quad (30)$$

$$(\bar{\beta}c)_{pq}^{0h} = \sum_i \sum_r \sum_j \sum_s T_{pr}^{0i} T_{qs}^{hj} (\beta c)_{rs}^{ij} \quad (31)$$

$$(\bar{\rho}_{pp}^{00} | \bar{h}\bar{h} | \bar{q}\bar{q}) = \sum_i \sum_r \sum_j \sum_s \sum_l \sum_t \sum_m \sum_u T_{pr}^{0i} T_{ps}^{hj} T_{qt}^{0j} T_{qu}^{lm} (rs | lm)_{tu}. \quad (32)$$

6. Construction de la matrice de l'opérateur monoélectronique dans le cadre des approximations de Hückel.

$$\begin{aligned}\bar{\alpha} &= 0 \\ \bar{\beta}_{12}^{00} &= \bar{\beta}_{12}^{0-1} = 1 \quad (\text{en unités } \beta) \\ \bar{\beta}_{12}^{0j} &= 0 \quad \text{dans les autres cas.}\end{aligned}\tag{33}$$

7. Calcul des indices de liaison 1 - 2.

$$l_{12}^{0j} = \frac{1}{N} \sum_k R \frac{e^{ikja} H_{12}^*(k)}{|H_{12}(k)|}.\tag{34}$$

8. Calcul des intégrales $\bar{\beta}_{12}^{0j}$.

$$\bar{\beta}_{12}^{0j} = (\bar{\beta}c)_{12}^{0j} - \frac{1}{2} l_{12}^{0j} \begin{pmatrix} 00 \\ 11 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j \\ 22 \end{pmatrix}.\tag{35}$$

Les points 7 et 8 sont repris jusqu'à auto-cohérence des indices de liaison l_{12}^{0j} .

9. Calcul des distances interatomiques entre atomes voisins.

$$r_{12}^{0j} = c + b l_{12}^{0j}.\tag{36}$$

Les points 3 à 10 sont repris jusqu'à auto-cohérence des distances r_{12}^{0j} .

10. Calcul des bandes d'énergies, du potentiel d'ionisation, de l'électroaffinité et des largeurs de bandes.

Dans le paragraphe suivant, nous décrivons les résultats obtenus dans différentes étapes du calcul.

III.4. Les éléments $\bar{\beta}^c$, $(\bar{p}\bar{p} | \bar{q}\bar{q})$, l_{pq} et $\bar{\beta}$ au cours des itérations.

Tableau 1. Les itérations sur les distances

Itération	0	3
distance courte (Å)	1,4000	1,3629
distance longue (Å)	1,4000	1,4302

Tableau 2. Les éléments $(\bar{\beta}^c)_{11}^{0j}$ entre atomes homologues

j itération	0	2
-8	0,0000	0,0002
-7	0,0000	0,0000
-6	0,0000	0,0001
-5	0,0000	0,0001
-4	0,0000	- 0,0001
-3	- 0,0010	- 0,0011
-2	- 0,0326	- 0,0307
-1	0,1379	0,1720
0	-78,6725	-78,4104

Les grandeurs énergétiques sont exprimées en électron-volts.

Tableau 3. Les éléments $(\beta^e)_{12}^{0j}$ entre atomes non homologues

j itération	0	2
-8	0,0000	0,0000
-7	0,0000	-0,0001
-6	0,0000	0,0000
-5	0,0000	-0,0001
-4	0,0000	0,0000
-3	-0,0011	-0,0010
-2	-0,0316	-0,0399
-1	-2,7289	-2,6686
0	-2,7289	-2,8550
+1	-0,0316	-0,0413
+2	-0,0011	-0,0005
+3	0,0000	0,0000
+4	0,0000	0,0000
+5	0,0000	0,0000
+6	0,0000	0,0000
+7	0,0000	0,0000
+8	0,0000	0,0000

Tableau 4. Les intégrales $(\overline{\beta^e})_{11}^{0j}$ entre atomes homologues

j itération	0	2
-8	0,7407	0,7363
-7	0,8460	0,8418
-6	0,9863	0,9814
-5	1,1820	1,1762
-4	1,4745	1,4671
-3	1,9569	1,9472
-2	2,8984	2,8843
-1	5,4387	5,4196
0	11,0596	11,0636

Tableau 5. Intégrales $(\overline{\beta^e})_{11}^{0j}$ entre atomes non homologues

j itération	0	2
-8	0,7891	0,7840
-7	0,9098	0,9036
-6	1,0737	1,0660
-5	1,3091	1,2993
-4	1,6755	1,6618
-3	2,3201	2,2986
-2	3,7273	3,6860
-1	7,2171	7,1729
0	7,2171	7,2770
+1	3,7273	3,7408
+2	2,3201	2,3207
+3	1,6755	1,6734
+4	1,3091	1,3065
+5	1,0737	1,0709
+6	0,9098	0,9077
+7	0,7891	0,7865
+8	0,6961	0,6937

Tableau 6. *Intégrales $\bar{\beta}_{11}^{0i}$ entre atomes homologues*

j itération	$\bar{\beta}_{11}^{0i}$	
	0	2
-8	0,0000	0,0002
-7	0,0000	0,0000
-6	0,0000	0,0001
-5	0,0000	-0,0001
-4	0,0000	0,0000
-3	-0,0010	-0,0011
-2	-0,0326	-0,0307
-1	0,1379	0,1720
0	-3,3553	-3,3199

Tableau 7. *Indices de liaison entre atomes non homologues*

j itération	Méthode LCAO-SCF-CO		Méthode LCAO-HCO
	0	2	
-8	-0,0012	-0,0005	-0,0424
-7	0,0023	0,0011	0,0489
-6	-0,0043	-0,0022	-0,0578
-5	0,0077	0,0044	0,0707
-4	-0,0147	-0,0093	-0,0909
-3	0,0312	0,0219	0,1273
-2	-0,0823	-0,0643	-0,2122
-1	0,4457	0,3984	0,6366
0	0,8108	0,8472	0,6366
+1	-0,2990	-0,2925	-0,2122
+2	0,1657	0,1484	0,1273
+3	-0,1025	-0,0837	-0,0909
+4	0,0668	0,0496	0,0707
+5	-0,0448	-0,0302	-0,0578
+6	0,0307	0,0188	0,0489
+7	-0,0213	-0,0118	-0,0424
+8	0,0149	0,0075	0,0374

Tableau 8. *Intégrales $\bar{\beta}_{12}^{0i}$ entre atomes non homologues*

i itération	Méthode LCAO-SCF-CO		Méthode LCAO-HCO
	0	2	
-8	0,0004	0,0002	0,0000
-7	-0,0010	-0,0006	0,0000
-6	0,0022	0,0012	0,0000
-5	-0,0050	-0,0030	0,0000
-4	0,0123	0,0077	0,0000
-3	-0,0373	-0,0262	0,0000
-2	0,1219	0,0787	0,0000
-1	-4,3374	-4,0977	β
0	-5,6549	-5,9375	β
+1	0,5256	0,5058	0,0000
+2	-0,1933	-0,1727	0,0000
+3	0,0859	0,0701	0,0000
+4	-0,0437	-0,0324	0,0000
+5	0,0240	0,0162	0,0000
+6	-0,0139	-0,0083	0,0000
+7	0,0097	0,0046	0,0000
+8	-0,0058	-0,0025	0,0000

Tableau 9. Niveaux énergétiques du polyène infini

k	$H_{11}(k)$	$ H_{12}(k) $	$\varepsilon^+(k)$	$\varepsilon^-(k)$
0 (Γ)	-3,0392	-9,5965	-12,6358	6,5573
$2\pi/10$	-3,0608	-9,2312	-12,2920	6,1704
$4\pi/10$	-3,1632	-8,1716	-11,3348	5,0083
$6\pi/10$	-3,3770	-6,4915	-9,8686	3,1145
$8\pi/10$	-3,6189	-4,2814	-7,9000	0,6625
π (H)	-3,7201	-2,5347	-6,2549	-1,1854

Tableau 10. Caractéristiques énergétiques du polyène infini

Potentiel d'ionisation (I)	6,25 eV
Electroaffinité (A)	1,19 eV
Largeur de bande interdite (ΔW_I)	5,06 eV
Largeur de bande de valence (ΔW_V)	6,38 eV
Largeur de bande de conduction (ΔW_C)	7,74 eV

La figure illustre les résultats réunis dans le Tab. 9.

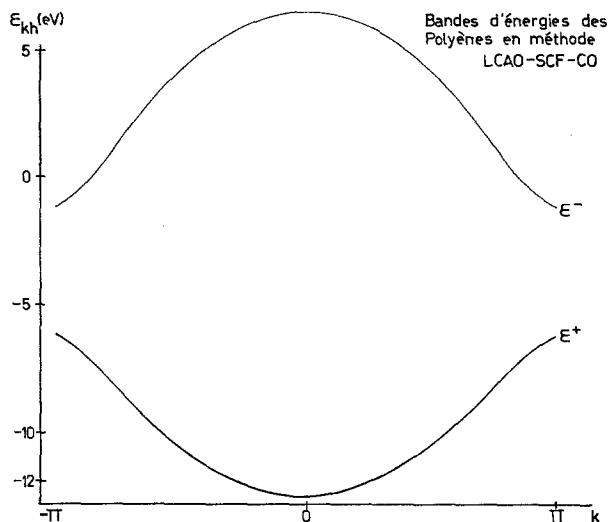


Fig. 1. Bandes d'énergie d'une chaîne polyénique infinie en méthode LCAO-SCF-CO

IV. Conclusions

Les résultats obtenus dans ce travail montrent qu'il est important d'introduire dans les calculs les intégrales β entre atomes non voisins pour préciser les longueurs de liaison du polyène infini. On trouve ainsi que les longueurs de deux liaisons consécutives sont fortement inégales comme le montraient déjà les résultats fournis par la méthode de LEROY et JASPERS dans le cas de polyènes de taille limitée.

Le Tab. 11 réunit les longueurs de liaison calculées dans des polyènes de longueur croissante; n désigne le nombre d'atomes du système.

Tableau 11. Longueurs de liaison dans des polyènes de taille croissante.
 r_{pq} de départ: 1,4000 Å

Méthode	LCAO-SCF-MO			LCAO-SCF-CO	
	2	6	10	14	∞
liaison courte	1,3400	1,3575	1,3613	1,3626	1,3636
liaison longue		1,4377	1,4382	1,4304	1,4292

Le Tab. 12 permet de comparer les résultats de ce travail à ceux de la littérature.

Tableau 12. Les indices et les longueurs de liaison du polyène infini

Auteurs	Référence	l_{12}^{00}	l_{12}^{0-1}	r_{12}^{00} (Å)	r_{12}^{0-1} (Å)
LENNARD-JONES	[12]	—	—	1,380	1,380
OOSHIKA	[17]	0,938	0,249	1,346	1,463
LONGUET-HIGGINS, SALEM	[14]	0,752	0,515	1,387	1,422
TSUJI, HUZINAGA, HASINO	[21]	—	—	1,360	1,400
DEWAR (P.P.P.)	[5]	—	—	1,352	1,454
DEWAR (S.P.O.)	[5]	—	—	1,347	1,463
ANDRÉ, GOUVERNEUR, LEROY	[1]	0,636	0,636	—	—
Ce travail		0,847	0,398	1,363	1,430

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à la Société AGFA-GEVAERT et à l'Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) pour l'aide matérielle accordée au laboratoire de Chimie Quantique et pour la bourse de spécialisation octroyée à l'un de nous (J.M.A.).

Bibliographie

- ANDRÉ, J. M., L. GOUVERNEUR et G. LEROY: *Internat. J. Quantum Chem.* **1**, 427 (1967)
- — — *Internat. J. Quantum Chem.* **1**, 451, (1967).
- — — *Bull. Soc. chim. Belges*. Sous presse (1967).
- , et G. LEROY: *Bull. Soc. chim. Belges*. Sous presse (1967).
- DEWAR, M. J. S., and G. J. GLEICHER: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 692 (1965).
- GOEPPERT-MAYER, M., et A. L. SKLAR: *J. chem. Physics* **6**, 645 (1938).
- JONES, H.: *The theory of brillouin zones and electronic states in crystals*. North-Holland Publishing Company 1962.
- KOOPMANS, T.: *Physica* **1**, 104 (1933).
- KUHN, H.: *J. chem. Physics* **17**, 1298 (1949).
- KUTZELNIGG, W.: *Theoret. chim. Acta* **4**, 417 (1966).
- LABHART, H.: *J. chem. Physics* **27**, 957 (1957).
- LENNARD-JONES, J. E.: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A158**, 280 (1937).
- LEROY, G., et S. JASPERS: *J. Chim. physique* **64**, 463 (1967).
- LONGUET-HIGGINS, H. C., and L. SALEM: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A251**, 172 (1959).
- NIKITIN, E. E.: In *Methods of quantum chemistry*, p. 127. (Ed.: VESELOV, M. G.). New York: Academic Press 1965.
- OLSEWSKI, S.: *J. chem. Physics* **44**, 3297 (1966).
- OOSHIKA, J.: *J. physic. Soc. Japan* **12**, 1238, 1246 (1957).
- PLATT, J. R.: *J. chem. Physics* **25**, 80 (1956).
- POPLE, J. A., and S. H. WALMSLEY: *Trans. Far. Soc.* **57**, 442 (1956).
- TOBIN, M. C.: *J. chem. Physics* **35**, 1905 (1961).
- TSUJI, M., S. HUZINAGA et T. HASINO: *Rev. mod. Physics* **32**, 425 (1960).

Dir. G. LEROY
Laboratoire de Chimie Quantique
Kapeldreef, Egenhoven
Héverlé, Belgique