

Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris 5, et Laboratoire de Chimie théorique de la
Faculté des Sciences de Paris

Structure électronique du fluoroacétylène et du chloroacétylène

Par

CLAUDE MOREAU et JOSIANE SERRE

La structure et le spectre électronique du fluoroacétylène et du chloroacétylène ont été étudiés à l'aide d'une méthode matricielle du type LCAO SCF MO où les fonctions monoélectroniques sont des orbitales orthogonalisées de LÖWDIN. Le transfert de charge de l'halogène au système π est d'environ 0,04 électron $2p$ pour le fluor et 0,08 électron $3p$ pour le chlore. L'étude des transitions électroniques indiquée pour la transition du type π - π située vers 1850 Å un effet bathochrome et une augmentation de la force oscillatrice lorsque l'électronégativité de l'halogène décroît. Ceci permet d'identifier la transition située vers de plus grandes longueurs d'onde avec une transition π - σ^* dont la force oscillatrice varie en sens inverse de celle de la transition π - π .

The electronic structure and spectra of fluoroacetylene and chloroacetylene have been studied by a matricial method of LCAO SCF MO type where the mono-electronic functions are LÖWDIN's orthogonalized orbitals. The charge transfer from the halogen to the π system is equal to about 0,04 $2p$ electron for fluorine and to 0,08 $3p$ electron for chlorine. A bathochromic effect and an increase of the oscillator strength with the halogen electronegativity decreasing have been found for the π - π transition at 1850 Å; from the theoretical results it is possible to identify the transition of lower energy as a π - σ^* transition whose oscillator strength varies the other way than that of the π - π transition.

Struktur und Elektronenspektren von Fluor- und Chloracetylen wurden mit Hilfe einer Matrizenmethode vom LCAO-SCF-MO-Typ untersucht, wobei die Einelektronenfunktionen nach LÖWDIN orthogonalisiert wurden. Der Ladungsübergang vom Halogen zum π -System entspricht etwa 0,04 $2p$ -Elektronen bei Fluor und 0,08 $3p$ -Elektronen bei Chlor. Für den π - π -Übergang um 1850 Å wird für abnehmende Elektronegativität des Halogens eine bathochrome Verschiebung und eine Zunahme der Oscillatorenstärke gefunden. Das erlaubt, die längerwellige Bande einem π - σ^* -Übergang zuzuordnen, dessen Oscillatorenstärke sich in entgegengesetzter Richtung ändert.

Introduction

Les dérivés halogénés de l'éthylène ont été très étudiés par les méthodes actuelles de la chimie quantique (voir, par exemple, [5, 6, 11]). Au contraire, faute probablement de certaines données expérimentales physico-chimiques telles que les spectres ultra-violet, les dérivés halogénés de l'acétylène n'ont pas encore fait l'objet de travaux théoriques. Nous avons donc pensé qu'il pouvait être intéressant de combler cette lacune d'autant plus que les spectres ultra-violet de l'iodoacétylène, du bromoacétylène et du chloroacétylène, obtenus récemment par ROMANET et WOJTKOWIAK [26], ont des caractéristiques très intéressantes.

Orbitales

Orbitales atomiques

Les molécules d'halogéno-acétylènes sont linéaires; les longueurs des liaisons carbone-carbone et carbone-halogène sont indiquées dans le Tab. 1; les valeurs

sont exprimées en Å et proviennent de l'analyse des spectres micro-ondes dans le cas des dérivés fluoré et chloré de l'acétylène ou de mesures de diffraction électronique dans le cas du dérivé bromé.

Tableau 1

	distance en Å	X = H	X = F	X = Cl	X = Br
HC≡CX	C - C	1,205 [23]	1,20 ± 0,005 [32]	1,211 ± 0,001 [35]	1,20 ± 0,04 [3]
	C - X	1,059 [23]	1,280 ± 0,005 [32]	1,632 ± 0,001 [35]	1,80 ± 0,03 [3]

Ainsi, chaque atome de carbone possède deux électrons π et l'atome d'halogène quatre électrons π : ces huit électrons correspondent à deux directions d'électrons mobiles π_x et π_y , perpendiculaires entre elles et à l'axe des liaisons. Quand on étudie une molécule à symétrie axiale, il est nécessaire d'utiliser comme orbitales atomiques des fonctions qui rendent compte de la symétrie de révolution de la densité électronique.

Les fonctions convenables sont de deux types:

$$np_{\pi+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (np_x + inp_y)$$

$$np_{\pi-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (np_x - inp_y)$$

où np_x et np_y sont les fonctions de Slater, exprimées en coordonnées polaires (r, θ, φ), d'un électron de nombre quantique principal n et de nombre quantique magnétique ± 1 . Les valeurs utilisées pour le paramètre $k = \frac{Z-s}{n} = \frac{Z^*}{n}$ où Z^* représente la charge effective du noyau et s la constante d'écran de Slater, sont données dans le Tab. 2.

Dans la suite du calcul, seuls les électrons des carbones a

et b et de l'halogène h sont considérés explicitement: ils correspondent aux orbitales $\chi_1 \dots \chi_6$ de la Fig. 1. Les orbitales χ_1, χ_3, χ_5 désignent les orbitales π_+ des atomes a, b, h , et les orbitales χ_2, χ_4, χ_6 les orbitales π_- des ces mêmes atomes.

Les valeurs des différentes intégrales de recouvrement sont données dans le Tab. 3.

Tableau 2

	Z	Z-s	k
Carbone	6	3,18	1,59
Fluor	9	5,2	2,6
Chlore	17	6,1	2,033

Tableau 3

	S_{ab}	S_{ah}	S_{bh}
HC≡CF	0,3514	0,0082	0,1544
HC≡CCl	0,3456	0,0155	0,1856

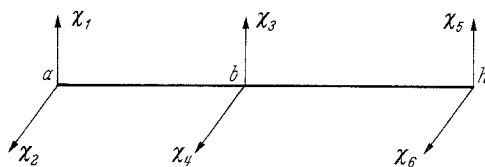


Fig. 1

Fonctions monoélectroniques

Tout comme dans la méthode matricielle décrite par BERTHIER [1], la base des fonctions monoélectroniques utilisée est constituée par les orbitales orthogonali-sées de LÖWDIN λ [19] que l'on obtient par la transformation matricielle $A = X S^{-\frac{1}{2}}$. A partir des orbitales $\lambda_1, \lambda_3, \lambda_5$, on écrit les orbitales $\lambda_2, \lambda_4, \lambda_6$ en remplaçant chaque indice impair n de χ par l'indice pair $n + 1$ et de même pour les éléments de matrice $S^{-\frac{1}{2}}$, calculés par la méthode itérative de HARTREE [9].

Fonctions d'onde de l'état fondamental et des états excités

Dans la suite du calcul, les électrons sont répartis dans six orbitales moléculaires, combinaisons linéaires des orbitales atomiques de départ:

$\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p$; les orbitales φ_1, φ_3 et φ_5 sont respectivement dégénérées avec les orbitales φ_2, φ_4 et φ_6 . A partir des orbitales $\varphi_1, \varphi_3, \varphi_5$, on obtient les orbitales $\varphi_2, \varphi_4, \varphi_6$ en remplaçant chaque orbitale $n p_{\pi+}$ par l'orbitale $n p_{\pi-}$ du même atome ou chaque indice impair p de χ_p par l'indice pair $p + 1$.

Les molécules d'halogénures d'acétylène qui possèdent un axe de rotation d'ordre infini, l'axe Oz de la molécule, appartiennent au groupe de symétrie $C_{\infty v}$, engendré par les opérations suivantes:

les rotations C_φ , d'angle φ arbitraire autour de l'axe Oz

une symétrie σ_v , par rapport à un plan de symétrie passant par l'axe Oz .

Le groupe $C_{\infty v}$ a comme sous-groupe invariant R le groupe des rotations C_φ autour de l'axe Oz ; il y a deux classes modulo R : celles qui contiennent l'élément neutre E et l'élément σ . Les fonctions φ_1 et φ_2, φ_3 et φ_4, φ_5 et φ_6 se transforment suivant la représentation irréductible II .

Dans l'état fondamental, les quatre électrons π des carbones et les deux doublets de l'halogène se trouvent répartis sur les quatre orbitales les plus basses $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$. C'est un état singulet de symétrie Σ^+ dont la fonction d'onde est représentée par un déterminant de Slater:

$\Psi = \varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \varphi_2(3) \bar{\varphi}_2(4) \varphi_3(5) \bar{\varphi}_3(6) \varphi_4(7) \bar{\varphi}_4(8)$ où l'expression

(8) $^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P$ est sous-entendue devant cette fonction d'onde. Il en sera de même dans toute la suite de cet article.

Les états excités s'obtiennent par saut d'électrons des orbitales occupées ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$) sur les orbitales libres (φ_5 ou φ_6). Pour qu'une fonction d'onde appartienne à une représentation irréductible du groupe, il faut que la projection $\hat{\chi}$ de la fonction ψ dans une représentation irréductible χ soit la fonction elle-même. On sait [36] que la projection d'une fonction dans une représentation irréductible du groupe $C_{\infty v}$ est donnée par:

$$\hat{\chi}(g)(\psi) = \frac{r}{4\pi} \left[\int_0^{2\pi} \chi^*(C_\varphi) R_{C_\varphi}(\psi) d\varphi + \int_0^{2\pi} \chi^*(\sigma_v C_\varphi) R_{\sigma_v C_\varphi}(\psi) d\varphi \right];$$

r est la dimension de la représentation irréductible χ , $R_g(\psi)$ est le résultat de l'opération g sur la fonction d'onde ψ , $\chi(g)$ est le caractère de l'opération g dans la représentation irréductible χ .

A titre d'exemple, les fonctions d'onde des états singulets fondamental, monoexcités et diexcités, de symétrie Σ^+ sont indiquées dans le Tab. 4.

Tableau 4

Nombre d'électrons excités	Fonctions d'onde
0	$\Psi_1 = \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_4$
1	$\Psi_2 = \frac{1}{2} \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 (\varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_6 - \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \bar{\varphi}_4 \varphi_6 + \varphi_4 \bar{\varphi}_4 \varphi_3 \bar{\varphi}_5 - \varphi_4 \bar{\varphi}_4 \bar{\varphi}_3 \varphi_5)$ $\Psi_3 = \frac{1}{2} \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_4 (\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_6 - \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2 \varphi_6 + \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_1 \bar{\varphi}_5 - \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \bar{\varphi}_1 \varphi_5)$
2	$\Psi_4 = \frac{1}{2} \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 (\varphi_3 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_5 \varphi_6 - \varphi_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_5 \bar{\varphi}_6 - \bar{\varphi}_3 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \varphi_6)$ $\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 (\varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_6 \bar{\varphi}_6 + \varphi_4 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \bar{\varphi}_5)$ $\Psi_6 = \frac{1}{2\sqrt{3}} \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 (\varphi_3 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_5 \varphi_6 + \varphi_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_3 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \varphi_6 - 2 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 - 2 \varphi_3 \bar{\varphi}_4 \bar{\varphi}_5 \varphi_6)$ $\Psi_7 = \frac{1}{2} [\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 (\varphi_2 \bar{\varphi}_4 \varphi_6 \bar{\varphi}_6 - \bar{\varphi}_2 \varphi_4 \varphi_6 \bar{\varphi}_6) + \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_4 \bar{\varphi}_4 (\varphi_1 \bar{\varphi}_3 \varphi_5 \bar{\varphi}_5 - \bar{\varphi}_1 \varphi_3 \varphi_5 \bar{\varphi}_5)]$ $\Psi_8 = \frac{1}{2\sqrt{6}} [\varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 (\varphi_1 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_1 \varphi_4 \bar{\varphi}_5 \varphi_6 + \varphi_1 \varphi_4 \bar{\varphi}_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \varphi_6 - 2 \bar{\varphi}_1 \varphi_4 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 - 2 \varphi_1 \bar{\varphi}_4 \bar{\varphi}_5 \varphi_6) - \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_4 \bar{\varphi}_4 (\varphi_2 \bar{\varphi}_3 \bar{\varphi}_5 \varphi_6 + \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 + \varphi_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_2 \bar{\varphi}_3 \varphi_5 \varphi_6 - 2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \varphi_5 \varphi_6 - 2 \varphi_2 \bar{\varphi}_3 \bar{\varphi}_5 \varphi_6)]$ $\Psi_9 = \frac{1}{2\sqrt{2}} [\varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 (\varphi_1 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_1 \varphi_4 \bar{\varphi}_5 \varphi_6 - \varphi_1 \varphi_4 \bar{\varphi}_5 \bar{\varphi}_6 - \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_4 \varphi_5 \varphi_6) - \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_4 \bar{\varphi}_4 (\varphi_2 \bar{\varphi}_3 \bar{\varphi}_5 \varphi_6 + \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 - \varphi_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_5 \bar{\varphi}_6 - \bar{\varphi}_2 \bar{\varphi}_3 \varphi_5 \varphi_6)]$ $\Psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_4 (\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_6 \bar{\varphi}_6 + \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_5 \bar{\varphi}_5)$ $\Psi_{11} = \frac{1}{2} \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_4 (\varphi_1 \bar{\varphi}_2 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_5 \varphi_6 - \varphi_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_5 \bar{\varphi}_6 - \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2 \varphi_5 \varphi_6)$ $\Psi_{12} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_4 (\varphi_1 \bar{\varphi}_2 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_5 \varphi_6 + \varphi_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_5 \bar{\varphi}_6 + \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2 \varphi_5 \varphi_6 - 2 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \varphi_5 \bar{\varphi}_6 - 2 \varphi_1 \bar{\varphi}_2 \bar{\varphi}_5 \varphi_6)$

Intégrales

Intégrales monocentriques exprimées en orbitales de Slater

L'intégrale de répulsion électronique ($\chi_p \chi_p, \chi_p \chi_p$) peut être déduite de la position relative des états de valence de l'atome M et de ses ions positifs et négatifs. Selon KOLOS [17] et JULG [13], la différence qui existe entre la valeur de l'intégrale de répulsion électronique ($\chi_p \chi_p, \chi_p \chi_p$) déduite des états de valence et celle calculée à l'aide d'une fonction de Slater $2px$ de charge effective habituelle est liée au défaut de corrélation des fonctions d'onde atomiques utilisées.

De même, à ce défaut de corrélation, est liée une surestimation des intégrales de répulsion électronique bicentriques calculées à l'aide des fonctions de Slater. JULG [13a] a proposé de remédier à cela en modifiant les valeurs de toutes les intégrales ($\chi\chi; \chi\chi$): il introduit un facteur ε traduisant la modification de la charge nucléaire effective quand on passe de l'atome neutre (charge Z^*) à l'ion M^+ [charge $Z^*(1 + \varepsilon)$] ou à l'ion M^- [charge $Z^*(1 - \varepsilon)$] et détermine les intégrales monocentriques $(\chi_p\chi_p, \chi_p\chi_p) = J_{pp}$ à partir des états de valence de ces configurations. On peut calculer ε en égalant les deux valeurs trouvées de l'intégrale monocentrique J pour un électron de valence et pour une paire:

$$\begin{cases} J = W - A - \varepsilon(W + A) & \text{pour un électron de valence} \\ J = W_2 - W_1 - 2\varepsilon W_2 & \text{pour une paire} \end{cases}$$

où, si E, E', E^+, E'^+, E^{++} et E^- représentent les énergies de M, M', M^+, M'^+, M^{++} et M^- , $W_1 = E'^+ - E'$, $W_2 = E^{++} - E'^+$, $W = E^+ - E$ et $A = E - E^-$. Pour le carbone, le fluor et le chlore, on ne dispose pas de configuration électronique comportant deux électrons z et permettant ainsi le calcul de ε . Il faut donc calculer ε dans le cas du soufre à partir des états de valence de $S^- (V_1, s^2x^2yz^2)$, de $S (V_2, s^2x^2yz) = (V_2, s^2xyz^2)$, de $S^+ (V_1, s^2x^2y)$ et $(V_3, s^2xy z)$ et de $S^{++} (V_2, s^2xy)$ dont les positions respectives sont données dans les tables de SKINNER et PRITCHARD [29].

On peut remarquer sur les valeurs de ε données dans le Tab. 5 qu'il existe une relation presque linéaire entre la valeur de ε et celle du numéro atomique Z de l'élément. De ces valeurs de ε , on extrapole celles pour le carbone, le fluor et le chlore, données dans le Tab. 6.

Tableau 5

azote	$\varepsilon = 0,106$ [13a]	$Z = 7$
oxygène	$\varepsilon = 0,102$ [13a]	$Z = 8$
soufre	$\varepsilon = 0,069$	$Z = 16$

Tableau 6

carbone	$\varepsilon = 0,110$ [13a]	$Z = 6$
fluor	$\varepsilon = 0,098$	$Z = 9$
chlore	$\varepsilon = 0,065$	$Z = 17$

On peut alors utiliser les valeurs de ε ainsi trouvées et les états de valence du carbone, du fluor et du chlore pour calculer les intégrales monocentriques de ces atomes. Toutes les intégrales monocentriques ainsi obtenues sont du type (xx, xx) .

Les intégrales du type (xx, yy) ont été obtenues à partir de leurs valeurs calculées en orbitales de Slater, après réduction dans le même rapport que celui des deux valeurs des intégrales du type

Tableau 7

	Carbone	Fluor	Chlore
(xx, xx)	9,87 eV (13a)	14,83 eV	10,04 eV
(xx, yy)	8,756 eV	12,90 eV	8,75 eV
(xy, yx)	0,557 eV	0,96 eV	0,64 eV
Z^* ajusté	1,85	2,78	2,83

centriques. Les résultats sont rassemblés dans le Tab. 7. En fait, avec la valeur de ε citée dans le Tab. 6, on trouve pour le carbone $(xx, xx) = 9,76$ eV. Comme ε

(xx, xx) calculées en orbitales de Slater et par la méthode de JULG. La relation liant les intégrales (xx, xx) , (xx, yy) et (xy, yx) soit $(xx, xx) - (xx, yy) = 2(xy, yx)$ donne alors le troisième type d'intégrales mono-

était connu seulement par extrapolation des résultats obtenus pour l'azote et l'oxygène, JULG a proposé la valeur de 9,87 eV [13a] utilisée ici. Des tables d'états de valence plus complètes ont été publiées récemment par HINZE et JAFFÉ [10] et par PILCHER et SKINNER [25]; pour le carbone C (V_4 , $sppp$), elles conduisent aux valeurs suivantes: $W = -11,27$ eV, $A = 0,475$ eV, (pp , pp) = 10,13 eV avec $\varepsilon = 0,057$. Puisque les énergies de transition ne dépendent pas de la constante additive W et que les intégrales électroniques interviennent seulement par leurs différences [20], l'emploi de ces valeurs ne saurait modifier beaucoup les résultats présentés ici.

Intégrales bicentriques exprimées en orbitales de Slater

Les intégrales bicentriques où seules des orbitales $2p$ interviennent dans l'expression de ces intégrales ont été calculées directement à partir des tables de SAHNI et COOLEY [27]. Pour les intégrales mettant en jeu les orbitales $3p$ du chlore, les intégrales du type ($2px$ $2px$, $3px$ $3px$) et celles du type ($2px$ $2py$, $3px$ $3py$) ont été calculées par deux méthodes différentes. LOFTHUS [18] donne les valeurs des intégrales coulombiennes entre des orbitales atomiques $2p$ et $3p$ dont les exposants des exponentielles sont égaux. On a utilisé ici les résultats de LOFTHUS en prenant un k moyen

$$k = \frac{1}{2} \left(\frac{Zc}{2} + \frac{Zci}{3} \right)$$

et en multipliant la valeur de l'intégrale obtenue par le facteur

$$\frac{\left(\frac{Zc}{2}\right)^5 \left(\frac{Zci}{3}\right)^7}{\left[\frac{1}{2} \left(\frac{Zc}{2} + \frac{Zci}{3}\right)\right]^{12}},$$

selon le procédé de KIMURA et TIDA [15] pour le calcul des intégrales entre orbitales d'exposants différents.

Les intégrales du type ($2px$ $2py$, $3px$ $3py$) ont été déduites des intégrales du type ($2px$ $2px$, $3px$ $3px$) en utilisant le même rapport que celui des deux valeurs des intégrales monocentriques correspondantes obtenues à partir des formules de ZAULI [37].

En fait, pour que les intégrales coulombiennes calculées par les méthodes classiques rendent compte de la valeur de l'intégrale monocentrique calculée à partir des états de valence, JULG [13b] propose d'ajuster le Z^* effectif de Slater en le calculant à l'aide de la formule de PARR et CRAWFORD [24]:

$$(pp, pp) = 0,3914 \frac{Z^*}{n}$$

où l'intégrale monocentrique (pp , pp) est exprimée en unités atomiques et a la valeur donnée dans le Tab. 7. Les valeurs des Z^* ajustés ainsi obtenues y sont indiquées aussi.

Intégrales coulombiennes monocentriques et bicentriques en orbitales de Löwdin

La renormalisation des orbitales conduit à une légère modification des intégrales monocentriques mais laisse pratiquement inchangées les intégrales coulombiennes bicentriques et rend négligeables les autres intégrales.

Si l'on remplace les intégrales du type $(\chi_p \chi_q, xx)$ par leur expression donnée par la formule approchée de MULLIKEN

$$(\chi_p \chi_q, xx) = \frac{1}{2} S_{pq} [(\chi_p \chi_p, xx) + (\chi_q \chi_q, xx)],$$

les intégrales $(\lambda_p \lambda_p, \lambda_q \lambda_q)$ par rapport à la base de LÖWDIN s'expriment d'une façon simple en fonction des intégrales électroniques coulombiennes $(\chi_p \chi_p, \chi_q \chi_q)$ dans la base de Slater.

La transformation matricielle qui fait passer des orbitales réelles de Slater aux orbitales réelles de LÖWDIN $[I]$ s'écrit :

$$\mathbf{A} = \left(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \times \mathbf{S}^{+\frac{1}{2}} \right) \mathbf{P} \left(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \times \mathbf{S}^{+\frac{1}{2}} \right)$$

où \mathbf{P} et \mathbf{A} sont les matrices des intégrales coulombiennes dans la base de Slater et de LÖWDIN respectivement et où le signe \times indique la multiplication terme à terme des deux matrices entre parenthèses. Cette transformation, établie pour les molécules où n'interviennent que des orbitales du type 2 px s'étend sans difficulté aux acétyléniques: la formule précédente est vraie dans le cas d'intégrales coulombiennes du type (xx, xx) ou du type (xx, yy) . Les valeurs des intégrales coulombiennes monocentriques et bicentriques, exprimées en orbitales de LÖWDIN complexes, sont données dans le Tab. 8.

Tableau 8

Intégrales	HC ≡ CF	HC ≡ CCl	Intégrales	HC ≡ CF	HC ≡ CCl
(11,11)	9,44 eV	9,43	(11,33)	7,44	7,43
(12,21)	1,15	1,15	(12,43)	0,53	0,53
(33,33)	9,45	9,49	(11,55)	5,11	4,37
(34,43)	1,16	1,17	(12,65)	0,06	0,04
(55,55)	13,94	9,45	(33,55)	8,10	6,24
(56,65)	1,94	1,30	(34,65)	0,43	0,04

Intégrales moléculaires

L'énergie des électrons π , dans le cadre d'une méthode ne faisant pas intervenir explicitement tous les électrons de la molécule, est la somme de l'énergie de chacun d'eux dans le champ dû au squelette moléculaire et de leur énergie de répulsion coulombienne.

Si on développe les intégrales $I_{aa} = I_{bb} = \int \chi_p^*(v) \mathbf{H}(v) \chi_q(v) d\tau$ correspondant aux atomes de carbone a et b et si on néglige les termes d'échange mettant en jeu des orbitales atomiques appartenant à deux atomes distincts et les intégrales de pénétration du type :

$$(k, pp) = - \int \chi_p^*(v) \mathbf{U}^{0k}(v) \chi_p(v) d\tau \quad k \neq p,$$

on trouve finalement :

$$\begin{cases} I_{aa} = W_x^a - J_{yx}^a + \frac{1}{2} K_{yx}^a - J_{xx}^{ab} - J_{xy}^{ab} - 2 J_{xx}^{ah} - 2 J_{xy}^{ah} \\ I_{bb} = W_x^b - J_{yx}^b + \frac{1}{2} K_{yx}^b - J_{xx}^{ba} - J_{xy}^{ba} - J_{xx}^{bh} - 2 J_{xy}^{bh} \end{cases}$$

De même, on obtient pour l'intégrale I_{hh} correspondant à l'atome d'halogène :

$$I_{hh} = W_x^h - J_{xx}^h - 2J_{xy}^h + K_{xy}^h - J_{xx}^{ah} - J_{yx}^{ah} - J_{xx}^{bh} - J_{yx}^{bh}$$

où les termes J et K sont les intégrales coulombiennes et d'échange relatives aux orbitales x ou y , portées par les atomes a , b et h ; la quantité W_x^k qui représente l'énergie d'arrachement de l'électron π , dans l'atome k , pris dans l'état de valence considéré [21], est obtenue à l'aide des énergies des états de valence.

Par exemple,

$$W_x^{\text{fluor}} = E(F, V_1, s^2 x^2 y^2 z) - E(F^+, V_2, s^2 xy^2 z).$$

Expérimentalement, les tables de SKINNER et PRITCHARD [29] donnent :

$$\begin{cases} W_x^{\text{fluor}} &= -18,06 \text{ eV} \\ W_x^{\text{chlore}} &= -13,36 \text{ eV} \\ W_x^{\text{carbone}} &= -11,54 \text{ eV.} \end{cases}$$

Les intégrales de liaison I_{pq} ont été calculées par la formule de FISCHER-HJALMARS [7], qui découle de l'expression théorique de I_{pq} par application des approximations de MULLIKEN :

$$I_{pq} = -S_{pq} \{k_1 [(pp, pp) + (qq, qq)] + k_2 (pp, qq)\},$$

où les constantes k_1 et k_2 sont indépendantes des atomes et déterminées à partir des valeurs de I_{cc} tirées des spectres du benzène ($r_{c-c} = 1,397 \text{ \AA}$) et de l'éthylène ($r_{c-c} = 1,337 \text{ \AA}$): $k_1 = 0,2734$ et $k_2 = 0,428$.

Les intégrales d'interaction avec le squelette en orbitales de LÖWDIN s'obtiennent à partir de ces mêmes intégrales exprimées en orbitales de Slater sous la forme d'une matrice F égale à :

$$F = S^{-\frac{1}{2}} B S^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \left[\left(S^{-\frac{1}{2}} A S^{+\frac{1}{2}} \right) + \left(S^{-\frac{1}{2}} A S^{+\frac{1}{2}} \right)^\dagger \right]$$

où B est la matrice (à diagonale nulle) des intégrales I_{pq} et A la matrice (diagonale) formée par les intégrales I_{pp} . Les valeurs des intégrales I_{pp} et I_{pq} exprimées en orbitales de LÖWDIN sont rassemblées dans le Tab. 9.

Calcul des charges et des potentiels d'ionisation

En méthode SCF, les énergies e des différentes orbitales moléculaires possibles sont les solutions de l'équation :

$\text{Det} |L - eS| = 0$. Dans cette équation, L est la matrice associée à l'opérateur de Fock :

$L = H + \sum_i (2J_i - K_i)$ où H est l'opérateur représentant l'énergie d'un électron dans le squelette moléculaire et où J et K sont les opérateurs coulombiens et d'échange correspondant à l'interaction des électrons considérés explicitement dans le développement du calcul.

Avec une base d'orbitales orthogonalisées, la matrice S s'identifie à l'unité.

Tableau 9

	$HC \equiv CF$	$HC \equiv CCl$
I_{11}	- 54,37 eV	- 51,48
I_{33}	- 66,06	- 58,70
I_{55}	- 84,12	- 61,37
I_{13}	- 3,62	- 3,54
I_{15}	+ 0,47	+ 0,55
I_{35}	- 1,75	- 1,72

Les valeurs de e et l'expression des orbitales moléculaires obtenues après le calcul itératif sont données dans le Tab. 10.

Tableau 10

 $HC \equiv CF$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,0533 \lambda_1 + 0,2072 \lambda_3 + 0,9786 \lambda_5 & e_1 &= -18,63 \text{ eV} \\ \varphi_3 &= 0,7201 \lambda_1 + 0,6696 \lambda_3 - 0,1813 \lambda_5 & e_3 &= -12,65 \\ \varphi_5 &= -0,6917 \lambda_1 + 0,7131 \lambda_3 - 0,1135 \lambda_5 & e_5 &= +2,54 \end{aligned}$$

 $HC \equiv CCl$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,2739 \lambda_1 + 0,4455 \lambda_3 + 0,8523 \lambda_5 & e_1 &= -14,26 \text{ eV} \\ \varphi_3 &= 0,6729 \lambda_1 + 0,5444 \lambda_3 - 0,5007 \lambda_5 & e_3 &= -12,09 \\ \varphi_5 &= -0,6871 \lambda_1 + 0,7107 \lambda_3 - 0,1507 \lambda_5 & e_5 &= +2,58 \end{aligned}$$

On peut définir la charge portée par un des atomes dans le cas des halogéno-acétyléniques par

$$q_p = 2 (R_{pp} + \sum_q R_{pq} S_{pq})$$

où les éléments R_{pp} et R_{pq} sont ceux de la matrice-densité formée sur les orbitales moléculaires $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ et φ_4 , exprimées en orbitales de Slater: $R_{pp} = \sum_{i=1}^4 C_{pi}^* C_{pi}$, $R_{pq} = \sum_{i=1}^4 C_{pi}^* C_{qi}$ avec $\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p$.

Il nous faut donc calculer tout d'abord la matrice densité \mathbf{R}^a formée sur les orbitales moléculaires $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ et φ_4 , exprimées en orbitales de LÖWDIN: soit \mathbf{T} la matrice de passage des orbitales de LÖWDIN aux orbitales moléculaires $\varphi = \lambda \mathbf{T}$ et $\mathbf{R}^a = \mathbf{T} \mathbf{T}^\dagger$.

La matrice densité \mathbf{R}^z , matrice des indices de population atomique, est alors calculable par:

$$\mathbf{R}^z = 2 \left(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{R}^a \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \right).$$

Les résultats sont rassemblés dans le Tab. 11.

Tableau 11

	q_1	q_3	q_5
$HC \equiv CF$	2,0825	1,9588	3,9586
$HC \equiv CCl$	2,1049	1,9736	3,9214

Le transfert de charge δ de l'halogène au système π [22] est d'environ 0,04 électron $2p$ pour le fluor et 0,08 électron $3p$ pour le chlore, ce qui indique un effet de conjugaison plus marqué pour le dérivé chloré (dans le chlorure de vinyle, les spectres micro-ondes [8] indiquent un δ d'environ 0,06 électron $3p$.)

Les potentiels d'ionisation des monohalogénures d'acétylène ne sont pas connus expérimentalement mais si l'on considère les valeurs de celui de l'éthylène (10,51 eV) et de ceux du fluoroéthylène (10,37 eV) et du chloroéthylène (9,99 eV) [2], on peut prévoir qu'ils sont inférieurs à 11,41 eV, valeur du potentiel d'ionisation de l'acétylène, déterminée par photoionisation [34] et que celui du chlorure doit être inférieur à celui du fluorure.

Dans une théorie du type SCF, le premier potentiel d'ionisation est donné au signe près par la valeur de l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute dans l'état fondamental. Dans le cas du fluorure d'acétylène, on trouve 12,65 eV et dans celui du chlorure d'acétylène, 12,09 eV. Ces énergies sont surestimées par la théorie SCF, probablement parce que la théorie utilise les mêmes orbitales atomiques dans l'ion et dans la molécule neutre; mais les positions respectives du fluorure et du chlorure sont respectées de même que la différence probable entre leurs potentiels d'ionisation.

Transitions

Dans un composé contenant à la fois des électrons σ et des électrons π , les transitions électroniques correspondant aux bandes d'absorption de plus grandes longueurs d'onde du spectre ultraviolet peuvent être dues soit à des transitions du type $\pi - \pi^*$ (saut d'un électron π sur une orbitale antiliante π^*) soit à des transitions du type $\pi - \sigma^*$ (saut d'un électron π sur une orbitale antiliante σ^*).

Dans le cas d'une molécule appartenant au groupe $C_{\infty v}$, la transition de type $\pi - \pi^* \Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ du singulet fondamental au plus bas singulet monoexcité Σ^+ est permise et polarisée suivant Oz. La transition $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$ du singulet fondamental au plus bas singulet monoexcité Σ^- est interdite et une transition de type $\pi - \sigma^*$ est permise et polarisée dans le plan (Ox, Oy).

KIMURA et NAGAKURA [14] ont montré que la bande de plus grande longueur d'onde du spectre des dérivés halogénés saturés correspond à une transition $n - \sigma^*$.

Par analogie, ROMANET et WOJTKOWIAK [26] ont suggéré que la bande de plus grande longueur d'onde du spectre des halogénoalcynes correspondrait à une transition $\pi - \sigma^*$, provenant du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire π sur une orbitale antiliante σ^* construite sur la liaison carbone-halogène. C'est en particulier pour essayer de vérifier cette interprétation que nous avons entrepris ce travail.

ROMANET et WOJTKOWIAK [26] ont fait, dans la zone 1860 — 2250 Å, des mesures en atmosphère d'azote sec et en utilisant le cyclohexane ou l'heptane pour solvant.

Pour les alcynes-1 à chaîne droite de C_5 à C_9 , il y a une bande d'absorption située à $\lambda_{\max} = 1865$ Å ($\epsilon_{\max} = 450$). Dans le cas des dérivés iodés, on observe une bande vers 1930 Å ($\epsilon_{\max} = 3000$), et une autre bande à 2555 Å ($\epsilon_{\max} = 340$); pour les dérivés bromés, ces deux bandes s'éloignent du visible, la première se situant à 1890 Å ($\epsilon_{\max} = 750$) et la seconde à 2195 Å ($\epsilon_{\max} = 525$). Pour les dérivés chlorés, ces deux bandes évoluent de façon analogue; elles sont trop proches pour être séparées et forment une large bande dont le centre est à 1940 Å ($\epsilon_{\max} = 950$). La bande située vers 1900 Å correspond à la bande des alcynes-1 dans cette même région et il est probable qu'elle résulte d'une transition $\pi - \pi$ comme cela a été démontré dans le cas de l'acétylène par KING et INGOLD [16].

Les valeurs des transitions obtenues dans notre calcul sont indiquées dans le Tab. 12. On peut conclure, tout particulièrement en regardant les valeurs de la transition $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$, à une très faible modification de la structure électronique de l'état fondamental et de l'état excité de l'acétylène, après substitution de l'hydrogène acétylénique par le fluor. Les valeurs de la transition permise $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$

rapportées dans le Tab. 12 indiquent bien un effet bathochrome lorsque l'électronégativité de l'halogène décroît, effet vu expérimentalement dans les spectres du bromoacétylène et de l'iodoacétylène.

Tableau 12

	$HC \equiv CH$	$HC \equiv CF$	$HC \equiv CCl$
$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$	10,24 eV	10,08 eV	9,98 eV
$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$	7,63	7,64	7,68

Les forces oscillatrices de transition expérimentales f , données par la relation $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu$ ont été calculées par la relation approchée $f = 4,6 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{\max} (\nu_2 - \nu_1)$, obtenue dans le cas d'une approximation gaussienne [12], ε_{\max} correspondant à λ_{\max} de la bande étudiée et $(\nu_2 - \nu_1)$ étant la largeur de la bande correspondant à $\frac{\varepsilon_{\max}}{2}$. Les valeurs obtenues sont les suivantes:

iodo-octyne	bande vers 1930 Å	$f = 3,3 \cdot 10^{-2}$
	bande vers 2555 Å	$f = 8,4 \cdot 10^{-3}$
bromo-octyne	bande vers 1890 Å	$f = 9,4 \cdot 10^{-3}$
	bande vers 2195 Å	$f = 15,6 \cdot 10^{-3}$

Pour le chloro-octyne, les bandes sont trop proches l'une de l'autre pour pouvoir être séparées et on obtient juste une large bande dont le centre est vers 1940 Å. Le spectre du fluoro-octyne n'a pas encore été obtenu.

Les forces oscillatrices théoriques ont été évaluées par la formule

$$f = 1,085 \cdot 10^{-5} \nu Q^2$$

dans laquelle ν est l'énergie de transition calculée en cm^{-1} et Q le moment de transition en Å défini par l'expression

$$Q = \int \psi_{\text{final}}^* \sum_i r_i \psi_{\text{initial}} d\tau$$

où ψ_{final} et ψ_{initial} sont les fonctions d'onde qui représentent l'état initial et l'état final de la molécule entre lesquels a lieu la transition et où r_i est le rayon vecteur définissant la position de la charge i , la sommation étant effectuée sur tous les électrons. Dans la base de LÖWDIN [19], les intégrales de moment dipolaire $\int \chi_r^* \vec{r} \chi_s d\tau$ s'obtiennent sous la forme d'une matrice \mathbf{F} égale à

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \left[\left(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{A} \mathbf{S}^{+\frac{1}{2}} \right) + \left(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{A} \mathbf{S}^{+\frac{1}{2}} \right)^\dagger \right]$$

où \mathbf{A} est la matrice diagonale formée par les éléments $\int \chi_r^* \vec{r} \chi_r d\tau$ et \mathbf{B} la matrice à diagonale nulle formée par les quantités ε_{rs} définies par

$$\int \chi_r^* \vec{r} \chi_s d\tau = \frac{1}{2} S_{rs} \left(\int \chi_r^* \vec{r} \chi_r d\tau + \int \chi_s^* \vec{r} \chi_s d\tau \right) + \varepsilon_{rs}.$$

Tous calculs faits, la force oscillatrice moyenne de transition $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ si cette transition correspondait à la longueur d'onde maximum 1940 Å serait:

$$f = 0,95 \text{ pour } HC \equiv CF \text{ et } f = 1,18 \text{ pour } HC \equiv CCl.$$

Nous retrouvons bien le fait que la force oscillatrice de la bande de plus courte longueur d'onde décroît lorsque l'électronégativité de l'halogène croît. Mais la discordance entre les valeurs des forces oscillatrices théoriques et expérimentales ne permet pas vraiment de conclure; une analyse détaillée du spectre des halo-génoacétyléniques dans l'ultraviolet lointain serait nécessaire pour continuer ce travail.

Pour calculer la force oscillatrice de la transition de plus grande longueur d'onde, transition supposée du type $\pi - \sigma^*$, la fonction $\varphi(\sigma^*)$ représentant l'orbitale antiliante σ^* s'écrit:

$$\varphi(\sigma^*) = N^* [\alpha \varphi(\sigma_C) - \varphi(np \sigma_h)]$$

où $\varphi(np \sigma_h)$ est une orbitale pure z de l'halogène et où $\varphi(\sigma_C)$ est l'orbitale atomique du carbone, d'hybridation digonale, N^* un facteur de normalisation et où α dépend de la polarité de l'orbitale. L'orbitale liante σ est représentée de façon comparable par la fonction $\varphi(\sigma)$:

$$\varphi(\sigma) = N [\varphi(\sigma_C) + \alpha \varphi(np \sigma_h)].$$

Pour une transition $\pi - \sigma^*$, le moment de transition s'écrit:

$$Q = \int (\varphi_3 + \varphi_4) \vec{r} \varphi(\sigma^*) d\tau.$$

La détermination de α , polarité de l'orbitale dicentrique σ^* , se fait à partir du moment dipolaire de la liaison carbone-halogène μ_σ à l'aide de la relation de COULSON [4], appliquée à l'orbitale σ :

$$\mu_\sigma = [\alpha^2 + \alpha (4 Q_{d\sigma'} / R) - 1] eR / (\alpha^2 + 2\alpha S_{d\sigma'} + 1)$$

avec

$$Q_{d\sigma'} = \int \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(2s_C) + \varphi(2p_{\sigma_C})] \vec{z} \varphi(np \sigma_h) d\tau$$

$$S_{d\sigma'} = \int \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(2s_C) + \varphi(2p_{\sigma_C})] \varphi(np \sigma_h) d\tau.$$

R est la distance carbone-halogène. Le moment de liaison μ_σ est obtenu par la relation:

$$\vec{\mu}_{\text{exp}} = \vec{\mu}_\sigma + \vec{\mu}_\pi$$

où $\vec{\mu}_\pi$ est le moment dû aux charges π calculées plus haut. On trouve:

$$\mu_\sigma = 1,48 D, \alpha = 1,19 \text{ pour le fluorure}$$

$$\mu_\sigma = 1,67 D, \alpha = 1,21 \text{ pour le chlorure.}$$

Tous calculs faits, la force oscillatrice moyenne de transition $\pi - \sigma^*$, si cette transition correspond à la longueur d'onde 1940 Å, prend les valeurs suivantes:

$$f = 0,20 \text{ pour } HC \equiv CF$$

$$\text{et } f = 0,05 \text{ pour } HC \equiv CCl.$$

Ces résultats traduisent bien que la force oscillatrice de cette bande augmente quand l'électronégativité de l'halogène augmente comme les spectres de l'iodo-octyne et du bromo-octyne le montrent.

Il semble donc que les halo-géno-1-octynes-1 présentent une bande due à une transition $\pi - \sigma^*$ et qui correspondrait à la transition $n - \sigma^*$ des composés saturés bromés et iodés [14]. Enfin, pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux sur

le chlorure de vinyle, nous avons aussi fait un calcul SCF dans le cadre du formalisme de PARR.

Dans ce dernier calcul, les intégrales monocentriques dont les valeurs sont données dans le Tab. 13 ont été déterminées à partir des états de valence de la

Tableau 13

	Carbone	Fluor	Chlore
$(\pi_+ \pi_+, \pi_+ \pi_+)$	10,46 eV	16,14	10,58
$(\pi_+ \pi_-, \pi_- \pi_+)$	1,25	2,26	1,44

manière habituelle et sans tenir compte de la correction de JULG. Les intégrales coulombiennes bicentriques (Tab. 14) ont été calculées avec les valeurs habituelles

Tableau 14

Intégrales	$HC \equiv CF$	$HC \equiv CCl$
(11,33)	9,87 eV	9,81 eV
(12,43)	0,37	0,36
(11,55)	5,60	5,13
(12,65)	0,004	1,06
(33,55)	9,90	8,65
(34,65)	0,17	1,07
I_{11}	-63,20 eV	-61,22 eV
I_{33}	-80,42	-75,29
I_{55}	-95,33	-71,22
I_{13}	-3,64	-3,57
I_{15}	0	0
I_{35}	-1,86	-1,86

de Z et en utilisant les mêmes méthodes que celles décrites précédemment. De même, le développement des intégrales moléculaires I_{pp} (Tab. 14) est inchangé.

Après détermination par la méthode SCF des niveaux d'énergie, on peut calculer les charges électriques portées par les atomes p . Les résultats, donnés dans le Tab. 15, sont très proches de ceux trouvés avec les orbitales de LÖWDIN.

Enfin, toujours dans le cadre du formalisme de PARR, l'interaction des configurations a été introduite en se limitant aux états diexcités. On a ainsi douze configurations singulet Σ^+ et cinq configurations singulet Σ^- .

Les transitions entre l'état fondamental et les états singulets monoexcités après interaction sont résumées dans le Tab. 16.

Tableau 15

	q_1	q_3	q_5
$HC \equiv CF$	2,05	1,99	3,96
$HC \equiv CCl$	2,08	2,01	3,91

Tableau 16

	$HC \equiv CH^*$	$HC \equiv CF$	$HC \equiv CCl$
$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$	7,78 eV	7,81 eV	7,59 eV
$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$	8,22	7,86	7,55
$\Sigma^+ \rightarrow \Delta$	8,26	8,07	7,78

* L'acétylène est introduit à titre de comparaison. L'état fondamental est de symétrie Σ_u^+ , les états singulets monoexcités de symétrie Σ_u^+ , Σ_u^- et Δ_u .

Si l'on considère l'évolution de la bande la plus lointaine dans les spectres des halogénoacétyléniques, il semble bien que cette bande dans le cas du chloroacétylène soit située vers 1850 Å (ou 6,7 eV) c'est-à-dire aux environs de la bande d'absorption du chlorure de vinyle [33]. L'accord numérique de la méthode de PARR avec l'expérience est meilleur dans le cas du chlorure de vinyle (val. théor. : 6,59 eV [6]) que dans le cas du chloroacétylène.

Conclusion

En conclusion, la substitution de l'hydrogène acétylénique par le fluor laisse pratiquement inchangée la structure électronique de l'acétylène mais la substitution par le chlore entraîne une chute du potentiel d'ionisation, un transport de charge de l'halogène au système π et un déplacement vers les grandes longueurs d'onde dans les spectres ultra-violet.

Les calculs faits ont rendu compte de tous ces faits déduits de l'étude des propriétés physicochimiques. Ils ont aussi permis par la comparaison des forces oscillatrices moyennes de transition théorique et expérimentale de déduire la nature $\pi - \sigma^*$ de la bande qui apparaît dans le spectre ultra-violet de ces composés à une longueur d'onde plus grande que celle de la transition $\pi - \pi$.

Nous tenons à remercier Monsieur BERTHIER pour de nombreuses discussions sur ce travail, Messieurs ROMANET et WOJTKOWIAK pour avoir attiré notre attention sur les problèmes posés par les spectres ultraviolets des halogéno-acétyléniques et Monsieur H. v. HIRSCHHAUSEN pour nous avoir signalé une erreur numérique dans la fin de cet article.

Bibliographie

- [1] BERTHIER, G.: Tetrahedron **19**, Symposium supplement **2**, 1 (1963).
- [2] BRALSFORD, R., P. V. HARRIS and W. C. PRICE: Proc. Roy. Soc. **A 258**, 459 (1960).
- [3] BROCKWAY, L. O., and I. E. COOP: Trans. Faraday Soc. **34**, 1429 (1938).
- [4] COULSON, C. A.: Valence, 2. Ed., p. 108. Oxford: University Press 1961.
- [5] FAVINI, G.: Gazzetta chim. ital. **92**, 244 (1962).
- [6] —, S. CARRA e M. SIMONETTA: Gazzetta chim. ital. **90**, 247 (1960).
- [7] FISCHER-HJALMARS, J.: Arkiv Fysik **21**, 123 (1962).
- [8] GOLDSTEIN, J. H.: J. chem. Physics **24**, 106 (1956).
- [9] HARTREE, D. R.: Proc. Camb. phil. Soc. **45**, 230 (1949).
- [10] HINZE, J., and H. H. JAFFE: J. Amer. chem. Soc. **84**, 540 (1962).
- [11] HOWE, J. A., J. S. MUIRHEAD and J. H. GOLDSTEIN: J. chem. Physics **36**, 841 (1962).
- [12] JØRGENSEN, C. K.: Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, p. 92. Oxford: Pergamon Press 1962.
- [13] JULG, A.: J. Chim. physique **55**, 413 (1958) (a); **56**, 235 (1959) (b); **57**, 19 (1960) (c).
- [14] KIMURA, K., and S. NAGAKURA: Spectrochim. Acta **17**, 166 (1961).
- [15] KIMURA, T., and K. TIDA: Bull. nat. Sci. Museum Tokyo **40**, 223 (1957).
- [16] KING, C. W., and C. K. INGOLD: J. chem. Soc. **1953**, 2702.
- [17] KOLOS, W.: Acta physica polon. **16**, 257, 299 (1957).
- [18] LOPHTHUS, A.: Mol. Physics **4**, 177 (1961).
- [19] LÖWDIN, P. O.: J. chem. Physics **18**, 365 (1950).
- [20] LYKOS, P. G.: J. chem. Physics **35**, 1249 (1961).
- [21] MOFFITT, W.: Proc. Roy. Soc. **A 202**, 534 (1950).
- [22] MULLIKEN, R. S., C. A. RIEKE, D. ORLOFF and H. ORLOFF: J. chem. Physics **17**, 1248 (1949).
- [23] OVEREND, J., and H. W. THOMPSON: Proc. Roy. Soc. **A 234**, 306 (1956).
- [24] PARR, R. G., and B. L. CRAWFORD: J. chem. Physics **16**, 1049 (1948).
- [25] PILCHER, G., and H. A. SKINNER: J. inorg. nuclear Chem. **24**, 937 (1962).
- [26] ROMANET, R., et B. WOJTKOWIAK: Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. **250**, 2865, 3305 (1960).

- [27] SAHNI, R. C., and J. W. COOLEY: Derivation and tabulation of molecular integrals. New York: New York University.
- [28] SIMONETTA, M., G. FAVINI, and S. CARRA: Mol. Physics **1**, 181 (1958).
- [29] SKINNER, H. A., and H. O. PRITCHARD: Trans. Faraday Soc. **49**, 1254 (1953).
- [30] TAKEKIYO, S.: Bull. chem. Soc. Jap. **34**, 1466 (1961).
- [31] —Bull. chem. Soc. Jap. **35**, 460 (1962).
- [32] TYLER, J. K., and J. SHERIDAN: Proc. chem. Soc. **1960**, 119.
- [33] WALSH, A. D.: Trans. Faraday Soc. **41**, 35 (1945).
- [34] WATANABE, K.: J. chem. Physics **26**, 542 (1957).
- [35] WESTENBERG, A. A., J. H. GOLDSTEIN, and E. B. WILSON: J. chem. Physics **7**, 1319 (1949).
- [36] WEYL, H.: The theory of groups and quantum mechanics. Dover publications, 1931.
- [37] ZAULI, C.: Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **17**, 74 (1959).

(Manuscrit reçu le 31 Juillet/29 Novembre 1963)