

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Recherches théoriques sur la structure électronique de molécules contenant des atomes hybridés en sp :

I: Acétylène, diacétylène, azote

Par

ANDRÉ JULG et ALAIN PELLÉGATTI

La méthode L. C. A. O. améliorée est utilisée pour étudier la structure électronique des molécules d'acétylène, de diacétylène et d'azote. Les énergies des transitions verticales calculées sont en bon accord avec l'expérience. Une relation entre l'indice de liaison mobile ($\pi + \pi'$) et la distance interatomique, valable même lorsque les atomes sont de nature différente, est proposée.

The improved LCAO theory is used to study the electronic structure of acetylene, diacetylene and nitrogen molecule. Calculated vertical transition energies are in good agreement with experiment. A relation between total mobile bond order ($\pi + \pi'$) and bond distance is proposed, which applies also to atoms with different effective nuclear charges.

Die elektronische Struktur der Moleküle Acetylen, Diacetylen und Stickstoff wird mit Hilfe der verbesserten LCAO-Methode untersucht. Die für die vertikalen Übergänge berechneten Energien stimmen mit dem Experiment befriedigend überein. Eine Beziehung zwischen Bindungsabstand und Gesamt- π -Bindungsindex, die auch für Atome verschiedener effektiver Kernladung gilt, wird vorgeschlagen.

Dans la ligne des recherches effectuées au Laboratoire sur la structure électronique des molécules insaturées, à l'aide de la méthode L. C. A. O. améliorée [11], nous avons abordé le problème des molécules contenant des atomes hybridés en sp , c'est-à-dire des molécules contenant des triples liaisons. Dans cet article, le premier de la série, nous avons étudié la structure électronique de molécules linéaires simples appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$: l'acétylène, le diacétylène et l'azote: N_2 .

Principe de la méthode

Nous ne reviendrons pas sur les principes généraux de la méthode, que l'un de nous a déjà exposés en détail [11] à propos du traitement des molécules comportant des doubles liaisons, réduites à leur système π . Nous noterons seulement que l'existence de deux systèmes insaturés équivalents, se déduisant l'un de l'autre par une rotation de $\pi/2$ autour de l'axe joignant les noyaux des atomes de la molécule, nécessite le traitement de l'ensemble des électrons constituant ces deux systèmes. Certains auteurs [17, 19, 23, 25, 26, 27, 28] préfèrent utiliser des orbitales atomiques complexes, combinaisons linéaires des orbitales atomiques réelles; mais cela n'a rien de nécessaire car, l'équation de Schrödinger étant linéaire, on aboutit aux mêmes résultats. On peut d'ailleurs facilement vérifier ce fait par un calcul algébrique direct.

Pour les molécules appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$, l'équation séculaire correspondant à l'ensemble des deux systèmes se scinde en deux équations identiques d'ordre moitié, chacune étant relative à un système. On obtient ainsi des transitions monoélectroniques doubles correspondant, soit au passage d'un électron d'une orbitale doublement occupée dans l'état fondamental d'un système (π , par exemple) sur une orbitale vide de ce *même système*, soit au passage d'un électron d'une orbitale doublement occupée dans l'état fondamental d'un système (π) sur une orbitale vide de *l'autre système* (π'), et les deux combinaisons symétriques. Il est alors facile de lever la dégénérescence ainsi apparue en calculant les matrices d'interactions entre les niveaux composant les niveaux doubles. On obtient dans ces conditions, deux niveaux *simples* (correspondant à la symétrie Σ) et un niveau *double* (de symétrie Δ).

Dans cet article, nous utiliserons pour orbitales atomiques des orbitales hydrogéoïdes $2p$ de Slater que nous appellerons x_i pour la famille π et y_i pour la famille π' . Notons enfin qu'une difficulté apparaît pour le problème de la réduction des intégrales biélectroniques portant sur des orbitales de classes x et y à la fois, par exemple: (x_a^2, y_b^2) , a et b désignant deux atomes quelconques. Nous utiliserons le *même facteur de réduction* que pour les intégrales (x_a^2, x_b^2) correspondantes [13]. Dans la suite nous utiliserons des orbitales atomiques orthogonalisées: x' et y' .

L'acétylène

La molécule est linéaire dans son état fondamental. La distance $C - C$ vaut: 1,204 Å [15]. Pour charge nucléaire effective des orbitales de ces atomes, nous avons utilisé: 3,25. Dans ces conditions, le facteur de réduction des intégrales coulombiennes (x_a^2, x_b^2) est égal à: 0,763.

Les fonctions d'onde moléculaires sont:

$$\begin{cases} \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x'_1 + x'_2) \\ \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (y'_1 + y'_2) \\ \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x'_1 - x'_2) \\ \varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (y'_1 - y'_2) \end{cases} .$$

Les orbitales moléculaires correspondant à φ_1 et φ_2 d'une part, φ_3 et φ_4 d'autre part, ont mêmes énergies respectives. Les deux premières sont doublement occupées dans l'état fondamental qui est un singulet de symétrie ${}^1\Sigma_g^+$; les deux autres sont vides.

Le Tab. 1 indique les énergies mises en jeu dans les transitions monoélectroniques entre l'état fondamental et les divers singulets excités. Les transitions ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ et ${}^1\Delta_u$ sont interdites, alors que ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ est permise.

La comparaison avec l'expérience n'est pas très aisée. En effet, dans son état d'équilibre, la molécule d'acétylène électriquement excitée n'est pas linéaire. En particulier, dans le premier état excité, la molécule est de configuration

Tableau 1

Symétries	Énergies
${}^1\Sigma_u^-$	8,0 eV
${}^1\Delta_u$	8,2 eV
${}^1\Sigma_u^+$	10,6 eV

trans-bent [14]. L'énergie de la transition $0 \rightarrow 0'$ entre le plus bas niveau vibrationnel de l'état fondamental et le plus bas niveau vibrationnel du premier état excité vaut: 5,23 eV [27, 14]; ce qui correspond à une transition du type ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1A_u$. Or, notre calcul nous fournit l'énergie mise en jeu dans la transition *verticale*, c'est-à-dire qui se fait sans changement de géométrie. La molécule excitée à laquelle on aboutit a la même géométrie que la molécule d'acétylène dans son état fondamental: les distances C—C et H—C restent les mêmes et la molécule est toujours linéaire. Par absorption de la lumière, la molécule d'acétylène passe donc sur un état de symétrie ${}^1\Sigma_u^-$, vibrationnellement instable puisqu'il est linéaire alors qu'il devrait être *trans-bent* et posséder des liaisons de longueurs différentes de celles de l'état fondamental. La différence d'énergie entre cet état instable — calculé par la théorie — et le plus bas niveau vibrationnel du premier état excité est de la forme:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i K_i (\Delta l_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_\omega K'_\omega (\Delta \alpha_\omega)^2 .$$

K_i étant la constante de force de la liaison i dans l'état excité, Δl_i la différence de longueur de la liaison i entre l'état fondamental et l'état excité, K'_ω la constante de force de l'angle ω et $\Delta \alpha_\omega$ la variation de cet angle entre l'état fondamental et l'état excité. Pour les constantes K correspondant aux liaisons H—C et C—C, nous avons utilisé les valeurs données par INGOLD [8]: $5,1 \cdot 10^5$ et $7,2 \cdot 10^5$ dyne/cm respectivement, les variations Δl étant petites. Pour la variation des angles $\alpha = \widehat{\text{HCC}}$, beaucoup trop grande ($\sim 60^\circ$), il est impossible d'utiliser une constante K' indépendante de α . Au voisinage de $\Delta \alpha = \pi/3$, elle vaut: $8,5 \cdot 10^{-12}$ dyne · cm/rad. [8]. Nous avons admis qu'au voisinage de $\Delta \alpha = 0$, elle vaut: $1,0 \cdot 10^{-12}$ dyne · cm/rad. [8] comme dans l'état fondamental et qu'entre ces deux valeurs elle varie *linéairement* en fonction de α :

$$K'_{\Delta \alpha} = K'_{\Delta \alpha = \pi/3} (1 - a \cdot \Delta \alpha) .$$

La variation de l'énergie est alors:

$$2 K'_{\Delta \alpha = \pi/3} \int_0^{\pi/3} (1 - a \cdot \Delta \alpha) \cdot \Delta \alpha \cdot d(\Delta \alpha)$$

pour l'ensemble des deux angles $\widehat{\text{HCC}}$. Dans ces conditions, le calcul indique une correction de 0,72 eV pour la modification des longueurs des liaisons et 2,38 eV pour les déformations angulaires. L'ensemble de ces corrections représente la différence d'énergie entre les états 1A_u et ${}^1\Sigma_u^-$. L'énergie mise en jeu dans la transition verticale ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ est donc: $5,23 + 0,72 + 2,38 = 8,33$ eV; résultat qui est très voisin de la valeur obtenue par notre calcul: 8,0 eV.

Il est d'ailleurs à noter que la large bande située entre 2000 et 1550 Å (6,2 — 8,0 eV) que PRICE et WALSH [20] attribuent à une transition $N \rightarrow V$ pourrait d'après notre calcul être composée des raies correspondant aux deux transitions, interdites — ce qui explique leur faible intensité —: ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ et ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1A_u$ qui se chevaucheraient. Quant à la transition permise ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$, la confrontation avec l'expérience est difficile, les caractéristiques géométriques et mécaniques de cet état n'étant pas, semble-t-il, connues. Toutefois apparaissent dans le spectre des raies de fortes intensités se mélangeant à des raies de Rydberg — comme WILKINSON [29] l'a montré pour certaines raies — se situant vers 1100 Å c'est-à-dire environ 11 eV. Ce qui serait en accord avec notre résultat.

Rappelons pour mémoire que la théorie classique du *champ moléculaire self-consistant* [22] conduit à des résultats très différents [28]: 5,81 eV pour la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$, 6,43 eV pour la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1A_u$ et 17,80 eV pour la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$. L'introduction de l'interaction de configurations apporte quelques modifications puisque les énergies respectivement mises en jeu dans ces trois transitions sont [28]: 7,78, 8,60 et 15,81 eV. La méthode dite «des atomes dans les molécules» [16] semble donner des résultats [28] plus proches des nôtres: 8,47, 9,19 et 9,48 eV respectivement. (On notera que toutes ces valeurs ont été calculées avec une charge nucléaire effective des orbitales des atomes de carbone égale à: 3,18.) Un calcul complet introduisant tous les électrons de la molécule [4] fournit pour la première transition $N \rightarrow V$ une énergie de: 6,24 eV. Enfin, un calcul assez comparable au nôtre [17] fait en réduisant les intégrales biélectroniques, mais différant légèrement en ce qui concerne l'évaluation des termes de coeur, donne: 7,63 et 10,24 eV pour les transitions correspondant respectivement aux états de symétries ${}^1\Sigma_u^-$ et ${}^1\Sigma_u^+$; valeurs qui se rapprochent fortement des nôtres.

Le diacétylène

La molécule est linéaire dans son état fondamental. Nous numérotérons les atomes de carbone de 1 à 4 à partir d'une extrémité. Nous avons adopté les distances suivantes [9]:

$$d_{12} = d_{34} = 1,207 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad d_{23} = 1,375 \text{ \AA} .$$

Pour charge nucléaire effective des orbitales atomiques $2p$, nous avons utilisé comme dans l'acétylène: 3,25. Les fonctions d'onde moléculaires et les énergies associées sont:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varphi_1 = 0,4071 (x'_1 + x'_4) + 0,5781 (x'_2 + x'_3) & e_1 = W + 3,9190 \\ \varphi_2 = 0,4071 (y'_1 + y'_4) + 0,5781 (y'_2 + y'_3) & e_2 = W + 3,9190 \\ \varphi_3 = 0,5617 (x'_1 - x'_4) + 0,4295 (x'_2 - x'_3) & e_3 = W + 6,3965 \\ \varphi_4 = 0,5617 (y'_1 - y'_4) + 0,4295 (y'_2 - y'_3) & e_4 = W + 6,3965 \\ \varphi_5 = 0,5781 (x'_1 + x'_4) - 0,4071 (x'_2 + x'_3) & e_5 = W + 18,9118 \\ \varphi_6 = 0,5781 (y'_1 + y'_4) - 0,4071 (y'_2 + y'_3) & e_6 = W + 18,9118 \\ \varphi_7 = 0,4295 (x'_1 - x'_4) - 0,5617 (x'_2 - x'_3) & e_7 = W + 25,2864 \\ \varphi_8 = 0,4295 (y'_1 - y'_4) - 0,5617 (y'_2 - y'_3) & e_8 = W + 25,2864 \end{array} \right.$$

W désignant l'énergie d'un électron dans le coeur: $C^{++} (sp, V_2)$.

Les charges électroniques nettes portées par les atomes de carbone sont:

$$q_1 = q_4 = +0,079 \quad \text{et} \quad q_2 = q_3 = -0,079 .$$

Les indices de liaison mobile ($\pi + \pi'$) sont:

$$l_{12} = l_{34} = 1,906 \quad \text{et} \quad l_{23} = 0,599 .$$

Dans le Tab. 2 sont rassemblées les énergies mises en jeu dans les premières transitions monoélectroniques, à partir de l'état fondamental de symétrie ${}^1\Sigma_g^+$. Les transitions ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma^-$ et 1A sont interdites ainsi que ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ alors que ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ est permise.

Expérimentalement, la répartition des charges n'est pas connue. Cependant, notre résultat paraît très plausible, si l'on se souvient que dans le butadiène les

atomes de carbone terminaux sont pratiquement autant déchargés: + 0,03 environ [11]. (Cette valeur est relative à un seul système π ; donc, pour comparer avec le diacétylène qui en comporte deux, il faut multiplier cette valeur par deux, soit: $\sim 0,03 \times 2 = 0,06$.) En tous cas, nous nous garderons, pour estimer ces charges, d'utiliser les résultats déduits de la réactivité comparée des composés éthyléniques et acétyléniques [2, 3, 27], car lorsque les charges nettes sont si faibles, c'est avant tout l'énergie de polarisation qui conditionne la réactivité.

En ce qui concerne l'énergie des états excités, la confrontation avec l'expérience est encore moins aisée que pour l'acétylène. Ici encore, les états excités ne paraissent pas être linéaires dans leur état d'équilibre [5]; mais leurs caractéristiques géométriques et mécaniques n'ayant pas été — à notre connaissance — déterminées, il nous est impossible de faire un calcul analogue à celui fait pour l'acétylène. Toutefois, il ressort des travaux de PRICE et WALSH [1, 20] que le spectre du

diacétylène comprend entre autres une large bande ($< 1700 \text{ \AA} - 2650 \text{ \AA}$) d'intensité moyenne, présentant un maximum vers 6,0 eV que ces auteurs attribuent à une transition $N \rightarrow V$ et deux bandes de fortes intensités vers 1630 et 1120 \AA qui seraient dues à des transitions de Rydberg. D'après notre calcul, les états ${}^1\Sigma_u^-$ et

Tableau 2

Transitions	Énergies	Sauts électroniques
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$	6,3 eV	} entre les niveaux: 3_4 \rightarrow 5_6
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$	6,4 eV	
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$	8,6 eV	
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^-$	8,6 eV	} entre les niveaux: 1_2 \rightarrow 5_6
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_g$	8,7 eV	
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$	10,0 eV	

${}^1\Delta_u$ étant très voisins, nous sommes conduits à attribuer la large bande ($< 1700 \text{ \AA} - 2650 \text{ \AA}$) à l'ensemble des deux transitions: ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ et ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$. Ces transitions sont — en principe — interdites; ce qui explique leur intensité relativement faible. D'autre part, en examinant le spectre obtenu par PRICE et WALSH, on conçoit aisément que les transitions de Rydberg puissent masquer les transitions suivantes. En particulier, il est à noter que ces auteurs trouvent une raie de forte intensité vers 1450 \AA (soit 8,6 eV) qui pourrait bien correspondre à un mélange entre une raie de Rydberg et la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ que nous trouvons à 8,6 eV. Toutes les autres transitions se situant dans le même domaine et au delà, sont noyées dans les bandes de Rydberg.

L'azote: N_2

La molécule d'azote est analogue à celle d'acétylène. Cependant, ici se pose la question de l'hybridation des atomes d'azote, ceux-ci portant chacun un doublet. Soient: t_1 l'orbitale hybride d'un des atomes utilisée pour assurer la liaison avec l'autre atome d'azote, et t_2 celle décrivant le doublet. Ces orbitales sont de la forme:

$$t_1 = \sqrt{1-a^2} (2s) + a (2p\sigma)$$

$$\text{et } t_2 = a (2s) - \sqrt{1-a^2} (2p\sigma)$$

en choisissant comme axe positif pour l'orbitale ($2p\sigma$) la demi-droite pointant vers l'autre atome d'azote. a est une constante inconnue qui vaudrait $\frac{1}{\sqrt{2}}$ si l'hybridation était symétrique.

Comme distance N—N nous avons pris: 1,094 Å [7], et comme charge nucléaire effective des orbitales atomiques 2s et 2p: 3,90. Nous avons utilisé pour nos calculs les intégrales calculées par C. W. SCHERR [24] que nous avons réduites selon le procédé usuel de la méthode L. C. A. O. améliorée; le facteur de réduction des intégrales coulombiennes dicentriques étant: 0,794. Pour valeur du paramètre a , nous avons choisi celle qui rend minimale l'énergie totale des électrons ($\pi + \pi'$) dans le coeur σ . Ici le calcul est particulièrement aisé car, les fonctions d'onde étant déterminées *a priori* par la symétrie de la molécule, dans l'expression de l'énergie de l'état fondamental:

$$E = 4 I_1 + 2 J_{11} + 4 J_{12} - 2 K_{12}$$

où I_1 , J_{11} , J_{12} et K_{12} sont respectivement: un terme moléculaire de coeur et des intégrales moléculaires coulombiennes et d'échange, le paramètre a n'intervient que dans le terme I_1 . La minimisation de I_1 peut donc se faire indépendamment du calcul des termes biélectroniques; nous avons trouvé: $a = 0,769$. On voit donc que les doublets libres ont un caractère s légèrement plus fort que dans l'hybridation symétrique. Ce résultat était prévisible; en effet, dans la molécule d'ammoniac, le coefficient de l'orbitale (2s) dans la fonction décrivant le doublet vaut: 0,565, alors que dans l'hybridation symétrique sp_3 il vaut: 0,500. Un doublet hybridé paraît donc avoir tendance à augmenter son caractère s .

Le Tab. 3 indique la position des divers états monoexcités singulets au-dessus de l'état singulet fondamental de symétrie ${}^1\Sigma_g^+$.

Comme la molécule d'acétylène, la molécule d'azote change de géométrie à l'état excité. Pour comparer nos résultats avec l'expérience, il faut donc ici encore corriger les valeurs des énergies des transitions $0 \rightarrow 0'$ par la variation d'énergie due à la déformation. Ce calcul a déjà été fait par divers auteurs; nous reprendrons leurs conclusions dans le Tab. 4.

Tableau 3

Symétries	Énergies
${}^1\Sigma_u^-$	8,9 eV
1A_u	9,2 eV
${}^1\Sigma_u^+$	12,3 eV

Tableau 4

Types de transitions	Transitions $0 \rightarrow 0'$	Transitions verticales	
		Évaluées par SCHERR [24]	Évaluées par RICHARDSON [21]
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$	8,40 eV [30]	8,6 eV	9,7 eV
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1A_u$	8,89 eV [30]	9,0 eV	10,1 eV
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$	12,85 eV [18]	13,8 eV	~ 15,6 eV

Nous voyons que nos résultats, qui se rapprochent d'ailleurs plus des évaluations de SCHERR, sont en accord correct avec l'expérience pour les deux premières transitions. Rappelons que la méthode S. C. F. classique dans laquelle on introduit *tous* les électrons de la molécule [24] conduit à des résultats moins bons: 9,07 eV pour la première transition, 9,89 eV pour la seconde et 24,90 eV pour la troisième. Des calculs effectués par la méthode «Double- ζ S. C. F. M. O.» [21] conduisent aux valeurs: 8,67 ou 8,94, 9,48 ou 9,65 et 22,60 ou 22,93 eV, respectivement pour ces

trois transitions, selon le procédé employé dans cette méthode. Il est d'ailleurs à remarquer que si les valeurs alors obtenues pour la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1A_u$ sont du même ordre de grandeur que celle que nous obtenons, c'est uniquement parce que cet état provient de niveaux doubles dégénérés — dus à des sauts d'électrons à l'intérieur d'un *même* système — situés à mi-chemin des états 1A_u et ${}^1\Sigma_u^+$. Ces niveaux sont beaucoup plus élevés dans les calculs de SCHERR ou de RICHARDSON (de 16 à 17 eV environ), alors que chez nous ils se situent à : 10,8 eV. Mais le terme d'interaction calculé par ces auteurs, qui utilisent des intégrales biélectroniques non réduites est beaucoup trop grand, comme il arrive toujours dans les problèmes de transitions entre niveaux π [10]; ce qui explique la compensation pour l'état 1A_u . En revanche, il y a aggravation pour l'état ${}^1\Sigma_u^+$; ce qui explique les valeurs inacceptables alors obtenues. Il en est de même pour les états 1A_u et ${}^1\Sigma_u^-$ mais avec un effet moindre car ces niveaux sont très rapprochés; si bien que la valeur pour l'état ${}^1\Sigma_u^-$ n'est pas trop mauvaise. Le même phénomène avait lieu pour l'acétylène; il se reproduira pour toutes les molécules possédant des niveaux doubles π ou π' .

Relation entre l'indice de liaison et la distance interatomique

Par analogie avec les calculs effectués pour les liaisons construites sur des atomes hybridés en sp_2 [12], nous pouvons chercher une relation linéaire entre l'indice de liaison mobile et la distance interatomique. Ici nous utiliserons l'indice total ($\pi + \pi'$) que nous évaluons par la formule :

$$l_{pq} = 2 \sum_i \left[c_{ip} c_{iq} + \frac{1}{2} \left(\sum_{r \neq q} c_{ir} c_{qr} + \sum_{k \neq p} c_{ik} c_{pk} \right) \right]. \quad [6]$$

Les molécules d'acétylène et de diacétylène nous fournissent trois longueurs de liaison différentes, s'interprétant par la relation :

$$d_{\text{\AA}} = 1,447 - 0,122 l$$

qui conduit aux distances : 1,203 Å pour l'acétylène, 1,214 Å et 1,374 Å pour le diacétylène; valeurs qui sont pratiquement identiques à celles de départ. Pour l'azote, nous généraliserons la relation donnée par l'un de nous [12] pour des atomes dont les orbitales ont des charges nucléaires effectives différentes et écrivons :

$$d_{\text{\AA}} = \sqrt{\frac{3,25}{Z}} (1,447 - 0,122 l)$$

Z étant la charge nucléaire effective *moyenne* des deux atomes de la liaison. Pour l'azote; N_2 , cette relation fournit la distance : 1,097 Å, en excellent accord avec l'expérience.

Que Monsieur G. BERTHIER (Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Paris) qui a bien voulu relire notre manuscrit trouve ici l'expression de tous nos remerciements.

Bibliographie

- [1] ARMITAGE, J. B., C. L. COOK, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING: J. chem. Soc. **1952**, 1998.
- [2] BOHLMANN, F., et H. G. VIEHE: Chem. Ber. **88**, 1017 (1955).
- [3] —, H. SINN, J. POLITT et E. INHOFFEN: Chem. Ber. **89**, 1281 (1956).
- [4] BURNELLE, L.: J. chem. Physics **35**, 311 (1961).
- [5] CALLOMON, J. H.: Can. J. Physics **34**, 1076 (1956).

- [6] CHIRGWIN, B. H., et C. A. COULSON: Proc. Roy. Soc. A **201**, 196 (1950).
- [7] HERZBERG, G. H.: Spectra of diatomic molecules. (D. van Nostrand Company, Inc., New-York, 1950), p. 552.
- [8] INGOLD, C. K.: J. Chim. physique **53**, 472 (1956).
- [9] JONES, A. V.: J. chem. Physics **20**, 860 (1952).
- [10] JULG, A.: Thèse, Paris, 1955.
- [11] — J. Chim. physique **57**, 19 (1960).
- [12] — Tetrahedron **19**, suppl. **2**, 25 (1963).
- [13] — Theoret. chim. Acta (Berl.), **2**, 134 (1964).
- [14] INGOLD, C. K., et G. W. KING: J. chem. Soc. **1953**, 2725.
- [15] LIDE, D. R.: Tetrahedron **17**, 125 (1962).
- [16] MOFFITT, W.: Proc. Roy. Soc. A **218**, 486 (1953); A **210**, 245 (1951).
- [17] MOREAU, C., et J. SERRE: Theoret. chim. Acta **2**, 40 (1964).
- [18] MULLIKEN, R. S.: The threshold of space. (Pergamon press, New-York, 1957), p. 169.
- [19] NAKAMURA, T., K. OHNO, M. KOTANI et K. HIJIKATA: Prog. theor. Physics **8**, 387 (1952).
- [20] PRICE, W. C., et A. D. WALSH: Trans. Far. Soc. **41**, 382 (1945).
- [21] RICHARDSON, J. W.: J. chem. Physics **35**, 1829 (1961).
- [22] ROTHAAAN, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
- [23] ROSS, I. G.: Trans. Far. Soc. **48**, 973 (1952).
- [24] SCHERR, C. W.: J. chem. Physics **23**, 569 (1955).
- [25] SERRE, J.: J. Chim. physique **51**, 569 (1954).
- [26] — Compt. Rend. hebd. Acad. Sci. **242**, 1469 (1956).
- [27] — Thèse, Paris, 1956.
- [28] —, et A. PULLMAN: J. Chim. physique **50**, 447 (1953).
- [29] WILKINSON, P. G.: J. mol. Spect. **6**, 1—57 (1961).
- [30] —, et R. S. MULLIKEN: J. chem. Physics **31**, 674 (1959).

(Manuscrit reçu le 11 mars 1964)