

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

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

### II: La molécule $C_3$

Par

ANDRÉ JULG et ALAIN PELLÉGATTI

La théorie L. C. A. O. améliorée est appliquée à l'étude de la molécule  $C_3$ . Afin de satisfaire l'égalité nécessaire entre les éléments de matrice non diagonaux  $L_{pq}$  et  $L_{qp}$ , nous avons introduit un déplacement électronique le long des liaisons  $\sigma$ . Les charges nettes portées par les atomes terminaux sont: + 0,09. La distance C—C calculée (1,286 Å) est en bon accord avec l'expérience. Les énergies des deux premières transitions  $N \rightarrow V$ :  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$  et  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$  sont: 4,7 et 4,8 eV. Ces valeurs ne sont pas en contradiction avec l'expérience qui situe ces transitions au delà de 4,1 eV, limite à partir de laquelle l'absorption de l'atmosphère terrestre rend impossible l'étude des spectres cométaires.

The improved LCAO theory is applied to the  $C_3$  molecule. In order to satisfy the necessary equality between the non-diagonal matrix elements  $L_{pq}$  and  $L_{qp}$ , we have introduced an electron shift along the  $\sigma$  bonds. The net charges borne by the terminal atoms are: + 0.09. The computed C—C distance (1.286 Å) is in good agreement with experiment. The two first  $N \rightarrow V$  transition energies:  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$  and  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$  are: 4.7 and 4.8 eV. These values are not in contradiction with experiment which places these transitions beyond 4.1 eV, limit from which the terrestrial atmospheric absorption makes impossible to study the comets' spectra.

Die verbesserte LCAO-Theorie wird auf die  $C_3$ -Molekel angewandt. Um die nötige Gleichheit der nicht-diagonalen Matrixelemente  $L_{pq}$  und  $L_{qp}$  zu erhalten, haben wir eine Elektronenverschiebung längs der  $\sigma$ -Bindungen eingeführt. Die Ladungen der Endatome sind: + 0,09. Die berechnete C—C-Bindungslänge (1,286 Å) stimmt mit der Erfahrung überein. Die berechneten Energien der zwei ersten  $N \rightarrow V$ -Übergänge:  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$  und  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$  sind: 4,7 und 4,8 eV. Diese Werte sind nicht in Widerspruch mit der Erfahrung, die diese Übergänge über 4,1 eV ansetzt; denn das Studium der Kometenspektren ist über dieser Grenze wegen der Luftabsorption unmöglich.

Poursuivant nos recherches sur les molécules contenant des atomes hybridés en  $sp$  [7], nous avons étudié la molécule  $C_3$ . On sait que cette molécule a été découverte dans les spectres des queues de comètes et dans celui de quelques étoiles particulières. Elle a été depuis produite au laboratoire par divers procédés, notamment par des décharges électriques et des explosions. Cette molécule est linéaire, symétrique: elle appartient au groupe de symétrie  $D_{\infty h}$ . La distance entre atomes de carbone adjacents est 1,281 Å [1]. La molécule est formée par trois atomes hybridés en  $sp$ . Elle comprend deux systèmes insaturés  $\pi$  et  $\pi'$  équivalents contenant chacun deux électrons et chaque atome terminal possède un doublet.

L'état fondamental de  $C_3$  a déjà été étudié par la méthode du champ moléculaire self-consistent en introduisant tous les électrons [1]. Dans cet article — comme dans le précédent de la série — nous étudions par la méthode L. C. A. O.

améliorée [4] la molécule réduite à ses systèmes  $\pi$  et  $\pi'$  dans le champ du squelette  $\sigma$  formé par les électrons internes  $1s$ , les deux liaisons construites sur les hybrides  $sp$  possédant pour axe l'axe internucléaire de la molécule et les deux doublets libres.

Nous désignerons par  $t_1$  l'orbitale hybride portée par un atome terminal entrant dans la liaison avec l'atome central et  $t_2$  celle décrivant le doublet. Ces orbitales sont de la forme :

$$\begin{cases} t_1 = \sqrt{1-a^2}(2s) + a(2p\sigma) \\ t_2 = a(2s) - \sqrt{1-a^2}(2p\sigma) \end{cases}$$

( $2s$ ) désigne l'orbitale  $2s$  de l'atome de carbone, ( $2p\sigma$ ) l'orbitale  $2p$  de ce même atome, celle-ci pointant de l'atome terminal vers l'atome central.  $a$  est un paramètre positif inconnu qui vaudrait  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  si l'hybridation était symétrique. Nous avons d'abord effectué un calcul en admettant que le champ créé par le squelette  $\sigma$  est celui créé par les atomes isolés convenablement hybridés et dépouillés de leurs électrons  $\pi$  et  $\pi'$ . Après quoi nous avons introduit un déplacement de charge électronique le long des liaisons  $\sigma$ .

#### Calcul sans déplacement électronique le long des liaisons $\sigma$

Le premier problème qui se pose est celui de la détermination du coefficient d'hybridation  $a$  relatif aux atomes terminaux, l'hybridation de l'atome central étant symétrique. Nous choisirons comme pour la molécule  $N_2$  [7], la valeur qui rend minimale l'énergie totale des électrons  $\pi$  et  $\pi'$  dans le coeur  $\sigma$ . Pour cela, nous devons effectuer plusieurs calculs numériques en fonction du paramètre  $a$ . Pour une valeur donnée de  $a$ , on doit déterminer les charges effectives  $Z_1 = Z_3$  et  $Z_2$  entrant dans l'expression des orbitales atomiques des atomes terminaux 1 et 3 et de l'atome central 2, en accord avec les charges électroniques obtenues en fin de calcul; on procédera par itération. On notera que les éléments de la matrice, associée à l'opérateur énergétique de Fock,  $L_{12}$  et  $L_{21}$  qui devraient être égaux sont en réalité différents car  $I_{12}$  et  $I_{21}$  ne sont pas identiques. Nous avons alors systématiquement remplacé ces deux valeurs distinctes par leur demi-somme:  $1/2 (I_{12} + I_{21})$ . Par exemple, pour:  $a = 0,769$  et  $Z_1 = 3,334$ :

$$I_{12} = -14,03 \text{ eV} \quad \text{et} \quad I_{21} = -14,41 \text{ eV}.$$

Nous avons donc utilisé la valeur de  $-14,22$  eV qui fournit pour les quantités portant sur les orbitales orthogonalisées:

$$I'_{12} = I'_{21} = -3,65 \text{ eV}.$$

Les valeurs des énergies des électrons dans le coeur en fonction du  $Z$  de l'orbitale correspondante ont été déduites de la série isoélectronique:  $B^-$ ,  $C$ ,  $N^+$  [8].

Le Tab. 1 résume les résultats relatifs aux trois essais effectués: énergie de l'état fondamental, énergie de la première transition  $N \rightarrow V$ , et charges nettes  $q$ .

Pour les trois cas, la relation que nous avons proposé dans l'article précédent entre l'indice de liaison mobile et la distance interatomique, fournit la valeur de  $1,286$  Å. Admettant une loi parabolique pour la variation de l'énergie de l'état fondamental en fonction du paramètre  $a$ , on trouve:  $a = 0,737$ . D'autre part,

on peut constater que l'énergie mise en jeu dans la première transition  $N \rightarrow V$  ( ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ ) est insensible à une variation assez importante du paramètre  $a$ . De même les charges nettes  $q$  des atomes ne varient que fort peu. C'est pourquoi par la suite nous conserverons la valeur de  $a$  ainsi déterminée.

Tableau 1

$a$	Energie de l'état fondamental	Energie de transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$	$q_1 = q_3$	$q_2$
$1/\sqrt{2}$	-113,761 eV	3,8 eV	+0,23	-0,46
0,769	-113,742 eV	3,8 eV	+0,24	-0,48
0,850	-113,148 eV	3,8 eV	+0,24	-0,48

### Introduction d'un déplacement électronique le long des liaisons $\sigma$

Le fait qu'entre des atomes de carbone nous obtenions par le calcul précédent de grandes charges nettes d'une part et l'écart entre les intégrales de coeur  $I_{12}$  et  $I_{21}$  d'autre part, nous ont amené à utiliser le procédé que l'un de nous (A. J.) avec P. CARLES [6] avaient appliqué pour l'ion iminium. Nous avons introduit un déplacement de charge le long des liaisons  $\sigma$  unissant les atomes de carbone, dans le sens de l'atome le moins électronégatif vers le plus électronégatif, c'est-à-dire du carbone central vers les carbones extrêmes. Soit  $q^\sigma$  la valeur de ce déplacement pour chaque liaison  $\sigma$ .

Nous avons cette fois un paramètre inconnu de plus. Pratiquement nous avons vu que les résultats ne sont pas très sensibles à la variation du paramètre  $a$ ; aussi avons-nous adopté la valeur déterminée plus haut: 0,737. Restent donc à déterminer les charges  $\pi$ :  $q^\pi$  et le déplacement  $q^\sigma$  de façon à ce que soient réalisées d'une part la cohérence entre les charges nettes et les charges effectives  $Z_1 = Z_3$  et  $Z_2$  des orbitales utilisées et d'autre part l'égalité nécessaire:  $I_{12} = I_{21}$ . Nous avons:

$$\begin{cases} Z_1 = Z_3 = 3,25 + 0,35 (q_1^\pi - q^\sigma) \\ Z_2 = 3,25 - 0,70 (q_1^\pi - q^\sigma) \end{cases}$$

en désignant par  $q_1^\pi$  (et  $q_2^\pi$ ) les charges nettes ( $\pi + \pi'$ ) des atomes 1 (et 2). Les potentiels créés par les coeurs deviennent:

$$\begin{cases} C_1^+ = -\frac{4}{r_1} + (1 + q^\sigma) t_1^2 + 2 t_2^2 \\ C_2^{++} = -\frac{4}{r_2} + (1 - q^\sigma) s^2 + (1 - q^\sigma) \sigma^2 \end{cases}$$

$s$  et  $\sigma$  désignant les orbitales  $2s$  et  $2p\sigma$  de l'atome central. Les intégrales  $I_{12}$  et  $I_{21}$  ne sont fonction que de  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $q^\sigma$ , c'est-à-dire en fait que de  $Z_1$  et  $q^\sigma$  par exemple puisque:  $2 Z_1 + Z_2 = 9,75$ . L'égalité  $I_{12} = I_{21}$  fournit donc une relation entre  $Z_1$  et  $q^\sigma$ . Nous avons déterminé la valeur de  $q^\sigma$  pour trois valeurs de  $Z_1$  (Tab. 2) valeurs qui montrent que la relation entre  $Z_1$  et  $q^\sigma$  est linéaire:

$$Z_1 = 3,3024 - 0,0833 q^\sigma .$$

Si on se fixe  $q^\sigma$ ,  $Z_1$  et  $Z_2$  sont déterminés et par conséquent les charges nettes  $\pi$ :  $q_1^\pi$  et  $q_2^\pi$ . Or en général, le calcul effectif de ces charges à partir des  $Z$  ainsi déter-

minés fournit des valeurs:  $q_1^{\prime\pi}$  et  $q_2^{\prime\pi}$  différentes. Pour obtenir la cohérence, nous avons procédé par essais successifs. Nous avons effectué trois calculs complets; les résultats sont réunis dans le Tab. 2:

Tableau 2

$q^\sigma$	$Z_1$	$I'_{12} = I'_{21}$	$q_1^\pi$	$q_1^{\prime\pi}$	Transitions en eV		
					${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$	${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$	${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$
0,6289	3,2500	-3,87 eV	0,6289	0,3289	4,73	4,77	7,30
0,1182	3,2927	-3,66 eV	0,2400	0,3609	4,69	4,74	7,21
-0,4719	3,3417	-3,56 eV	-0,2099	0,3831	4,74	4,80	7,26

Il résulte des valeurs obtenues que la différence:  $(q_1^{\prime\pi} - q_1^\pi)$  est une fonction linéaire de  $q^\sigma$ :

$$q_1^{\prime\pi} - q_1^\pi = 0,2102 - 0,8112 q^\sigma .$$

Ce qui nous permet de déterminer la valeur de  $q^\sigma$  qui conduit à la cohérence:

$$q^\sigma = 0,2591 .$$

D'où l'on déduit par interpolation, les charges nettes  $(\pi + \pi')$  finales:

$$q_1^\pi = q_3^\pi = 0,3471 \quad \text{et} \quad q_2^\pi = -0,6942 .$$

Compte tenu du déplacement  $q^\sigma$ , les charges nettes *totales* sont donc:

$$q_1 = q_3 = +0,088 \quad \text{et} \quad q_2 = -0,176$$

correspondant aux charges effectives:  $Z_1 = Z_3 = 3,281$  et  $Z_2 = 3,188$ . Les indices de liaison mobile  $(\pi + \pi')$  sont respectivement pour les trois essais effectués: 1,354, 1,341 et 1,332. On en déduit la valeur définitive: 1,346 correspondant à la distance C—C: 1,286 Å, en bon accord avec la géométrie postulée. Les énergies mises en jeu dans les premières transitions  $N \rightarrow V$  sont:

Transitions	Valeurs en eV
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$	4,7
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$	4,8
${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$	7,3

## Discussion des résultats

### 1. Charges électroniques et indices de liaison mobile

Expérimentalement les charges électroniques ne sont pas connues. Toutefois nous rapprocherons notre résultat de celui obtenu par CLEMENTI et McLEAN [1] qui trouvent comme charges nettes: + 0,14 pour les atomes terminaux et - 0,28 pour l'atome central. Quant à l'indice de liaison mobile, comme nous l'avons vu, il permet de retrouver avec une bonne précision la valeur expérimentale de la distance C—C.

### 2. Énergies de transition

Expérimentalement le spectre de la molécule  $C_3$  des milieux cométaires montre une bande d'absorption située aux environs de 3 eV ( $\sim 4000$  Å). Celle-ci est due à une transition de type  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Pi_u$  [3], c'est-à-dire correspondant au passage d'un

électron du coeur  $\sigma$  sur un niveau excité  $\pi$  ou  $\pi'$ . Cette transition est donc de type  $N \rightarrow A$ . Notre calcul ne permet pas de l'atteindre car il aurait fallu introduire tous les électrons de la molécule. Nous sommes en effet dans une situation différente de celle rencontrée pour la première transition  $N \rightarrow A$  des groupements carbonyles [5] où le doublet peut être considéré comme parfaitement localisé sur une orbitale  $p$ . Ici en effet les doublets ne sont pas localisés sur les hybridés  $sp$  des atomes terminaux, car ces hybridés ne sont pas orthogonales aux fonctions moléculaires décrivant les liaisons  $\sigma$  entre atomes de carbone.

Malheureusement, l'absorption causée par l'atmosphère terrestre empêche l'étude du spectre des comètes au delà de  $3050 - 3000 \text{ \AA}$  [2] c'est-à-dire environ  $4,0 - 4,1 \text{ eV}$ . Or après les systèmes des transitions  $N \rightarrow A$  situé aux alentours de  $3 \text{ eV}$ , on n'observe plus aucune absorption. Par conséquent la première transition  $N \rightarrow V$  doit se situer *au delà de*  $4,1 \text{ eV}$ . Notre calcul conduit donc à un résultat très plausible. Nous noterons en passant que seule la transition  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$  est permise. Comme nous l'avons dit, la molécule  $C_3$  a pu être produite au laboratoire. Cependant l'étude de son spectre qui est en cours est très délicate, étant donné les conditions très particulières dans lesquelles se trouvent ces molécules. Certainement, le spectre cométaire serait plus facile à interpréter; c'est ce que l'on réalisera peut-être d'ici peu à partir d'une observation extra-terrestre.

### 3. Remarque

Nous remarquerons enfin que la valeur commune de  $I'_{12}$  et  $I'_{21}$  obtenue en introduisant un déplacement des électrons le long des liaisons  $\sigma$  est pratiquement la même que celle obtenue sans introduction de déplacement  $\sigma$  et en utilisant la demi-somme:  $1/2 (I_{12} + I_{21})$ . Il en était de même lorsque l'on introduisait la déformation des orbitales atomiques. Ce fait est extrêmement intéressant car il justifie l'hypothèse faite usuellement lorsqu'on utilise pour fonction atomique les orbitales des atomes isolés sans déformation ni déplacement  $\sigma$ , qui admet que cette demi-somme est la valeur exacte.

Nous remercions le Professeur P. SWINGS (Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique) ainsi que le Professeur Ch. FEHRENBACH (Observatoire de Marseille), pour les échanges de vue que nous avons eu avec eux sur ce sujet.

### Bibliographie

- [1] CLEMENTI, E., and A. D. McLEAN: J. chem. Physics **36**, 45 (1962).
- [2] FEHRENBACH, Ch.: Communication personnelle.
- [3] GAUSSET, L., G. HERZBERG, A. LAGERQVIST, and B. ROSEN: Discus. Farad. Soc. **35**, 113 (1963).
- [4] JULG, A.: J. Chim. physique, **57**, 19 (1960).
- [5] —, et M. BONNET: J. Chim. physique, **57**, 434 (1960).
- [6] —, et P. CARLES: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **251**, 1782 (1960).
- [7] —, et A. PELLÉGATTI: Theoret. chim. Acta **2**, 202 (1964).
- [8] SKINNER, H. A., and H. O. PRITCHARD: Trans. Farad. Soc. **49**, 371 (1953).

(Manuscrit reçu le 23 mars 1964)