

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

Sur une variation sélective du nombre Z appliquée au calcul des niveaux d'énergie de l'éthylène

Par

HÉLÈNE CAMBRON-BRUDERLEIN et C. SANDORFY

L'éthylène a été traité comme un problème à deux électrons π par la technique de la méthode de la mésomérie. Les intégrales théoriques contenant l'Hamiltonien ionique ont été utilisées et on n'a pas eu recours aux approximations de GOEPPERT-MAYER et SKLAR. On montre que le calcul redonne correctement l'énergie d'excitation de la première transition singulet-singulet si Z_{eff} est légèrement diminué dans les intégrales qui proviennent de la présence simultanée de deux électrons π sur le même carbone, ajustement que permet d'effectuer la technique de la mésomérie. Les énergies apparaissent très sensibles à de légères variations de Z_{eff} dans ces intégrales.

Ethylene has been treated as a two π -electronic problem with the valence-bond method. Theoretical integrals were used containing the ionic Hamiltonian without using GOEPPERT-MAYER and SKLAR's approximations. It is shown that the excitation energy for the first singlet-singlet transition is correctly predicted if Z_{eff} is slightly diminished in integrals related to the presence of two π -electrons at the same carbon atom. The valence-bond method makes this adjustment readily feasible. The energies are very sensitive to slight variations of Z_{eff} in these integrals.

Wir untersuchten das 2π -Elektronensystem des Äthylens mit der Valenzstrukturmethode. Dabei wurden kinetische und Rumpfennergien ohne die W_{2p} -Näherung von GOEPPERT-MAYER und SKLAR bestimmt. Die erste Singulettanregungsenergie wird richtig, wenn Z_{eff} in Integralen für zwei π -Elektronen an einem C-Atom etwas vermindert wird, was in der Valenzstrukturmethode einfach ist. Die Energien sind gegen kleine Änderungen von Z_{eff} in diesen Integralen sehr empfindlich.

L'éthylène considéré comme un problème à deux électrons π a été traité par HARTMANN [3] et par PARR et CRAWFORD [8] qui ont utilisé la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées avec interaction de configurations. On sait qu'entre autres cette méthode conduit à une valeur trop élevée de la première énergie d'excitation singulet-singulet.

Afin de disposer des intégrales cinétiques, PARR et CRAWFORD ont eu recours à l'équation

$$[T(1) + H_a^+(1)] \psi_a(1) = W_{2p} \psi_a(1)$$

utilisée par GOEPPERT-MAYER et SKLAR [2] où la valeur propre W_{2p} serait une sorte d'énergie d'ionisation du carbone dans son état de valence approprié. L'approximation de GOEPPERT-MAYER et SKLAR [2] permet d'introduire l'Hamiltonien neutre H^* à la place de l'Hamiltonien ionique H^+ dans le calcul des intégrales de coeur. L'introduction de W_{2p} dans les calculs comporte des incertitudes qui ont été discutées notamment par STEWART [11].

Les intégrales cinétiques sont :

$$(T:aa) = - \int \psi_a^* (1) \Delta \psi_a (1) d\tau_1$$

et

$$(T:ab) = - \int \psi_a^* (1) \Delta \psi_b (1) d\tau_1$$

où $a = \psi_a$, $b = \psi_b$ représentent les orbitales atomiques de Slater et les intégrales de coeur sont :

$$(A^+:aa) = - \int \psi_a^* (1) H_a^+ \psi_a (1) d\tau_1$$

$$(A^+:ab) = - \int \psi_a^* (1) H_a^+ \psi_b (1) d\tau_1$$

et

$$(A^+:bb) = - \int \psi_b^* (1) H_b^+ \psi_b (1) d\tau_1 .$$

Il nous a paru intéressant de refaire les calculs dans le cas de l'éthylène en utilisant ces intégrales, sans avoir recours aux approximations de GOEPPERT-

Tableau 1. *Intégrales atomiques en ev**

Z_{eff}	3.25	3.18	2.90	3.25 PREUSS	3.25 (H^*) PARR et CRAWFORD
($A:aa$)	41.47903	40.58560	37.01186		
($A:ab$)	3.90677	4.04970	4.62141	3.93438	2.04809
($A:bb$)	9.82364	9.77848	9.59784	9.81384	0.96503
($aa:aa$)	17.30256	16.92987	15.43904		17.30240
($aa:bb$)	9.36062	9.30289	9.07199	9.37178	9.38062
($ab:ab$)	1.03756	1.13169	1.50819	1.04327	1.06096
($aa:ab$)	3.55910	3.67989	4.16303	3.58073	3.56614
($T:aa$)	-35.91771	-34.45381	-28.59820		
($T:ab$)	-2.95218	-3.08999	-3.64125		
S	0.27130	0.28530	0.34132		0.27147

* 1 unité atomique = 27,204 ev.

MAYER et SKLAR. Celles que nous avons utilisées sont données dans les Tab. 1 et 2. Ces intégrales sont celles de l'Hamiltonien ionique H^+ sauf dans la colonne indiquée

par H^* , où il s'agit de l'Hamiltonien neutre. a et a' indiquent deux spin-orbitales atomiques π centrées sur le même atome. Dans l'opérateur H_a^+ les fonctions $2s$ et $2p \sigma$ ont été introduites avec les Z_{eff} indiqués dans les tableaux. Les fonctions $1s$ des hydrogènes et des carbones ont été considérées entièrement compensées par les charges nucléaires respectives.

Nous avons posé $R = 1,337 \text{ \AA}$ pour la distance internucléaire $[I]$. Les intégrales ($A:ab$), ($A:bb$), ($aa:bb$), ($ab:ab$) et ($aa:ab$) sont indiquées dans les tables

de PREUSS [9] et sont pratiquement les mêmes que les nôtres.

Pour ces calculs on a le choix entre la méthode des orbitales moléculaires et celle de la mésométrie. En effet les deux méthodes sont entièrement équivalentes

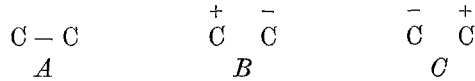
Tableau 2. *Intégrales atomiques en ev*

	$Z_{\text{eff}} 3.25$	$Z'_{\text{eff}} 2.90$
($A^+:a'a$)	38.92839	
($A^+:a'b$)	4.12929	
($A^+:ab'$)	4.36869	
($A^+:b'b$)	9.64055	
($T:a'a$)	-31.79087	
($T:a'b$)	-3.28896	
$S' = \int \psi'_a \psi_b d\tau$	0.30372	
$S'_a = \int \psi'_a \psi_a d\tau$	0.99192	
$S'' = \int \psi_a \psi_b d\tau$	0.34132	

si l'on tient compte, à la fois, de toutes les configurations et de toutes les formules ioniques et non-ioniques [4], ce qui est naturellement possible dans le cas simple de l'éthylène considéré comme un problème biélectronique. Selon la technique de la mésomérie notre fonction d'onde est de la forme

$$X = S_A \Psi_A + S_B \Psi_B + S_C \Psi_C$$

où Ψ_A , Ψ_B , Ψ_C se réfèrent aux formules



respectivement. Nous avons préféré d'utiliser cette méthode pour une raison qui apparaîtra par la suite.

Pour une distance internucléaire $R = 1,337 \text{ \AA}$ et $Z_{\text{eff}} = 3,25$ nous obtenons les énergies suivantes en électron-volts (Tab. 3, colonne I):

Tableau 3. *Energies des niveaux singulets en ev*

I	II	III
$Z_{\text{eff}} = 3,25$	$Z_{\text{eff}} = 3,25$	$Z_{\text{eff}} = 3,25$
$E_N = -21.48974$	$2 W_{2p} -17.63553$	$2 W_{2p} -13.10743$
$E_V = -12.80996$	$2 W_{2p} - 8.39991$	$2 W_{2p} -1.51317$
$E_Z = -12.29423$	$2 W_{2p} - 7.32875$	$2 W_{2p} +2.03231$
$E_V \leftarrow E_N = 8.76978$	9.23562	11.59426
IV	V	VI
$Z_{\text{eff}} = 3,25$	$Z_{\text{eff}} = 3,18$	$Z_{\text{eff}} = 2,90$
$Z'_{\text{eff}} = 2,90$		
-21.45003	-22.57514	-26.13658
-20.67714	-14.33049	-20.67719
-19.88488	-13.91669	-20.19866
0.77289	8.24465	5.45939

Les résultats qui sont donnés dans la colonne II du Tab. 3 ont été obtenus avec l'approximation de W_{2p} mais sans introduire l'Hamiltonien neutre. L'énergie d'excitation $V \leftarrow N$ est nettement améliorée par rapport aux calculs originaux de PARR et CRAWFORD présentés dans la colonne III du Tab. 3. (Nous les avons recalculées avec $Z = 3,25$ et $R = 1,337 \text{ \AA}$ avec les intégrales de PARR et CRAWFORD qui contiennent l'Hamiltonien neutre.)

Depuis les travaux de PARISER et PARR [6, 7] les valeurs calculées des intégrales du type $(aa:aa)$ et $(aa:bb)$ sont rarement utilisées; on les ajuste plutôt à l'aide des valeurs des potentiels d'ionisation et de l'affinité électronique du carbone. Il y avait, toutefois, des tentatives, notamment par STEWART [11] pour éviter l'ajustement empirique et faire varier de préférence la charge effective Z_{eff} qui apparaît dans l'exposant de la partie exponentielle des orbitales de Slater.

Nous avons pensé que la méthode de la mésomérie se prêtait bien à une variation sélective du nombre Z_{eff} étant donné qu'elle permet l'utilisation d'un Z_{eff} différent si un électron se trouve sur un carbone négativement chargé. Nous avons d'abord pris $Z_{\text{eff}} = 3,25$ et $Z_{\text{eff}} = 2,90$ selon un usage un peu naïf des règles de SLATER [10] (Tab. 2). Les résultats sont groupés dans la colonne IV du Tab. 3 et

apparaissent dérisoires. On voit, toutefois, que E_N est à peine affectée mais E_V et E_Z le sont beaucoup. Ce résultat était prévisible étant donné que E_N est presque entièrement non-polaire alors que E_V est entièrement polaire et E_Z est en grande partie polaire.

Dans les colonnes V et VI du Tab. 3 figurent les valeurs des énergies obtenues avec $Z_{\text{eff}} = 3,18$ et $2,90$ respectivement mais sans utiliser deux Z_{eff} différents comme en IV. En comparant ces valeurs il apparaît clairement que pour reproduire l'énergie d'excitation observée qui doit être de l'ordre de 7 à 7,5 eV (voir pour l'interprétation du spectre de l'éthylène la référence [5]) il faut combiner $Z_{\text{eff}} 3,25$ et $Z_{\text{eff}} 3,18$. Cela donnerait

$$E_N = -21,48 \text{ et } E_V = -14,33$$

$$\text{donc } E_V \leftarrow E_N = 7,15.$$

Une très légère variation de Z_{eff} permettrait donc de réaliser l'accord avec l'expérience dans ce cas particulier. Cela peut paraître surprenant. Il se trouve pourtant que même ce léger changement conduit à des changements appréciables dans les valeurs des intégrales ($A:aa$), ($T:aa$) et ($aa:aa$) qui sont les plus grandes et aussi celles qui sont liées aux formules polaires.

La grande sensibilité de la méthode à des légères variations dans les valeurs de certaines intégrales est quelque peu déconcertante.

Ces calculs ont été entrepris lors d'un séjour de l'un de nous (C.S.) au Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée à Paris. Nous exprimons nos remerciements à M. le Professeur RAYMOND DAUDEL pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Les intégrales utilisées dans notre travail ont été mises à notre disposition par le Dr. GEORGES BESSIS du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée de Paris. Nous tenons à lui en exprimer nos chaleureux remerciements aussi bien que de quelques échanges de lettres qui nous ont été très profitables.

Nous savons gré à l'Organisation du Traité Atlantique-Nord pour son aide financière.

Bibliographie

- [1] COSTAIN, C. C., and B. P. STOICHEFF: J. chem. Physics **30**, 777 (1959).
- [2] GOEPPERT-MAYER, M., and A. L. SKLAR: J. chem. Physics **6**, 645 (1938).
- [3] HARTMANN, H.: Z. physik. Chem. **B 53**, 96 (1943).
- [4] LONGUET-HIGGINS, H. C.: Proc. phys. Soc. **60**, 270 (1948).
- [5] MASON, S. F.: Quart. Revs. **15**, 287 (1961).
- [6] PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
- [7] - J. chem. Physics **21**, 568 (1953); **24**, 250 (1956).
- [8] PARR, R. G., and B. L. CRAWFORD: J. chem. Physics **16**, 526, 1049 (1948).
- [9] PREUSS, H.: Integraltafeln zur Quantenchemie, Vol. 1. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1956.
- [10] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **36**, 57 (1930).
- [11] STEWART, E. T.: J. chem. Soc. **1959**, 70, 1856.

(Manuscrit reçu le 8 mai, 1965)