

## Recherches complémentaires sur la théorie LCAO améliorée

### I. Le problème de l'évaluation des termes $W_p$ et la réduction des intégrales de coeur ( $A^+$ , $b^2$ )

ANDRÉ JULG

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille

Reçu le 6 Juin, 1966

L'analyse théorique de données spectroscopiques atomiques montre que l'énergie  $W_p$  d'un électron  $2p$  dans un coeur atomique donné varie proportionnellement avec la charge effective  $Z$  de l'orbitale et non paraboliquement comme on l'admet généralement par analogie avec la loi de GLOCKLER relative à des séries isoélectroniques. Une justification directe est donnée. La modification du calcul des  $W$  n'apporte pratiquement aucun changement pour les valeurs numériques des caractéristiques des molécules. Le facteur de réduction des intégrales  $\left(\frac{1}{r_a}, b^2\right)$  et ( $A^+$ ,  $b^2$ ) est évalué en fonction du facteur de réduction des intégrales coulombiennes. Le facteur de réduction de l'intégrale ( $A^+$ ,  $b^2$ ) est égal à celui des coulombiennes quand on néglige l'échange.

The energy  $W_p$  of one  $2p$  electron in an atomic core of a given element varying the effective atomic charge  $Z$  is shown, by a theoretic analysis of atomic spectral data, to be essentially proportional to Slater's effective charge  $Z$  and not parabolic as it is generally accepted by analogy with GLOCKLER's law in isoelectronic series. A direct justification is proposed. The modification of the calculation of  $W$  does practically not change the numeric results for the molecule's characteristics. The reduction factors for the integrals  $\left(\frac{1}{r_a}, b^2\right)$  and ( $A^+$ ,  $b^2$ ) are evaluated and related to the reduction factor for Coulomb integral. The reduction factor of ( $A^+$ ,  $b^2$ ) is equal to the reduction factor of Coulomb integrals, when the exchange is neglected.

Die theoretische Analyse spektroskopischer atomarer Daten zeigt, daß die  $W_p$ -Energie eines  $2p$ -Elektrons in einem gegebenen atomaren Rumpf proportional zur effektiven atomaren Ladung  $Z$  ist und nicht parabolisch wie es im allgemeinen in Analogie zu GLOCKLER'S Gesetz für isoelektronische Reihen angenommen wird. Eine direkte Rechtfertigung wird vorgeschlagen. Die Abänderung der  $W$ -Berechnung bringt praktisch keine Veränderung für die numerischen Werte der Molekülcharakteristiken. Der Reduktionsfaktor der  $\left(\frac{1}{r_a}, b^2\right)$  und ( $A^+$ ,  $b^2$ )-Integrale ist in Beziehung zum Coulombintegralreduktionsfaktor berechnet. Der Reduktionsfaktor der ( $A^+$ ,  $b^2$ )-Integrale ist gleich dem der Coulombintegrale, wenn der Austausch vernachlässigt wird.

Lorsqu'en 1960, nous avons proposé la méthode L.C.A.O. améliorée [1], malgré un certain nombre d'arguments théoriques, celle-ci se présentait essentiellement comme une méthode semi-empirique au même titre que celle de Parr et Pariser. Notre procédé, rappelons-le, est une théorie S.C.F. qui diffère du procédé classique uniquement par le calcul de certaines intégrales. Nous avons donné, à cette époque, les règles qui permettent l'évaluation de ces intégrales. Ces règles

étaient initialement des hypothèses de travail, en particulier pour les intégrales de coeur ( $A^+$ ,  $b^2$ ) et ( $A^+$ ,  $ab$ ). Par la suite un certain nombre de justifications ont pu être données en ce qui concerne la réduction des intégrales coulombiennes [13]. Le but de cette série d'articles est de préciser les relations qui existent entre la réduction des intégrales de coeur, ioniques et d'échange avec celle des intégrales de Coulomb ( $a^2$ ,  $b^2$ ) supposée connue. Dans cet article nous nous intéresserons, en ce qui concerne le problème de la réduction, essentiellement aux termes ( $A^+$ ,  $b^2$ ). Comme pour les intégrales coulombiennes, nous nous adresserons d'abord à l'atome avant de généraliser au cas des molécules. Ceci nous amène à reprendre plus en détail le problème de l'énergie  $W_p$  d'un électron dans un coeur atomique donné.

### Les termes $W_p$ dans les théories semi-empiriques

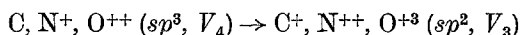
L'application de méthodes perfectionnées, comme la méthode S.C.F., à des molécules conjuguées réduites à leur système  $\pi$  ou éventuellement  $\pi$  et  $\pi'$  pour les molécules de type acétylénique, conduit à des termes monocentriques  $W_p$  qui représentent l'énergie d'un électron dans le squelette de l'atome P isolé. En principe ces termes sont calculables sans faire appel à des hypothèses supplémentaires, mais, en fait, les résultats obtenus sont inacceptables, étant en désaccord avec les valeurs déduites de la spectroscopie atomique. Pour éviter cette difficulté, on adopte pour ces termes les valeurs déduites de l'expérience. En fait le problème ne se pose que lorsque les atomes de la molécule ne sont pas de même nature puisque, si tous les autres ont même  $W$ , celui-ci s'élimine des calculs des fonctions moléculaires. Le fait de faire appel à des résultats expérimentaux pour évaluer ces termes ne constitue pas une objection majeure à la validité de ces méthodes car on peut toujours espérer savoir un jour calculer correctement ces quantités et par conséquent ne plus avoir à faire appel à l'expérience. Il est d'ailleurs à noter que lorsqu'on introduit tous les électrons de la molécule dans le calcul, cette difficulté semble disparaître puisque les termes  $W_p$  ne s'introduisent pas. En fait, elle n'en subsiste pas moins puisque les quantités monocentriques qui apparaissent ont des valeurs en désaccord avec la réalité.

Ainsi donc l'introduction dans le calcul des valeurs tirées de l'expérience, les  $W_p$ , permet de pallier l'insuffisance de la théorie. Mais une difficulté nouvelle surgit pour ce procédé lorsque dans la molécule les charges nettes  $Q$  calculées ne sont pas nulles et que, conformément aux règles de Slater, on modifie les charges effectives  $Z$  des orbitales de base [1, 12]. L'atome dans la molécule ne porte plus 1 ou 2 électrons selon les cas sur l'orbitale entrant dans le système conjugué comme lorsqu'il est isolé. L'expérience ne peut donc plus nous fournir les valeurs des termes  $W_p$  qui représentent l'énergie d'un électron placé dans un coeur donné et décrit par une orbitale de  $Z$  donné. Pour évaluer ces termes dans de pareils cas, on admet que  $W_p$  varie paraboliquement en fonction de la charge effective  $Z$  de l'orbitale  $p$ :  $Z = Z_0 + Qs$ ,  $Z_0$  étant la charge effective dans l'atome neutre et  $s$  la constante d'écran relative à l'orbitale en question (0,35 pour les électrons  $2p$ ); on sait en effet que si on utilise des orbitales de Slater on a pour  $W$  une expression de la forme:

$$W = aZ^2 + bZ$$

$a$  et  $b$  sont des paramètres dépendant respectivement de la nature de l'orbitale et de la structure du coeur. Pratiquement, la loi de variation est obtenue en inter-

polant les énergies d'ionisation dans une série isoélectronique en fonction du paramètre  $Z$ . Par exemple pour un atome de carbone éthylénique, on considère la suite des processus d'ionisation :



correspondant respectivement à des charges effectives : 3,25 ; 4,25 et 5,25. Admettant une variation continue de l'énergie d'ionisation :  $\mathcal{I} = \mathcal{I}(Z)$ , on tire la valeur de  $W$  pour un  $Z$  quelconque. BROWN et HEFFERNAN [2] cependant pensent que cette variation avec  $Z$  est trop importante et, invoquant le théorème du viriel, estiment qu'il y a lieu de réduire les énergies d'ionisation dans les rapports 4/4, 4/5 et 4/6 pour le cas envisagé ci-dessus lorsqu'on cherche la variation du terme  $W$  relatif à un atome de carbone, avant d'interpoler. Bien que théoriquement parabolique, la loi de variation ainsi obtenue est pratiquement linéaire. Ces auteurs indiquent que les corrections qui découlent de cette modification dans le calcul des  $W$  sont minimes et n'affectent pas les valeurs numériques obtenues pour les caractéristiques moléculaires. Le problème n'en reste pas moins important sur le plan théorique. C'est pourquoi nous allons en premier lieu essayer de trouver une loi générale pour la variation des termes  $W$  en fonction du paramètre  $Z$ .

#### Nécessité de modifier la valeur déduite par interpolation des énergies d'ionisation dans une série isoélectronique

Considérons un atome dans un état d'hybridation donné. Soit  $p$  l'orbitale entrant dans le système  $\pi$ . Par définition, le terme  $W_p$  s'écrit :

$$W_p = (T, p^2) - N \left( \frac{1}{r}, p^2 \right) + \sum (t^2, p^2)$$

$T$  représente l'opérateur énergie cinétique,

$1/r$  l'opérateur potentiel créé par une charge ponctuelle  $+1$  localisée sur le noyau,  $N$  la charge positive portée par le noyau diminuée de 2 unités si l'on remplace les deux électrons (1 s) par la charge  $-2$  localisée sur le noyau,

$\sum (t^2, p^2)$  représente l'interaction électrostatique (termes d'échange inclus) entre les orbitales  $t$  constituant le coeur et l'orbitale  $p$ .

$(T, p^2)$  est proportionnel à  $Z^2$ ,  $(1/r, p^2)$  est de la forme  $AZ$  et  $\sum (t^2, p^2)$  est proportionnel à  $Z$ .  $W_p$  est donc une fonction du  $Z$  de l'orbitale et du nombre  $N$  caractérisant l'atome :  $W(Z, N)$ . Avec ces notations, on voit que si, d'après le théorème de KOOPMANS [14, 4] on identifie les termes  $W$  à l'opposé des énergies d'ionisation, on a dans la série isoélectronique C, N<sup>+</sup>, O<sup>++</sup> :

$$\mathcal{I}_C = -W(Z_C, 4)$$

$$\mathcal{I}_{N^+} = -W(Z_{N^+}, 5) = -W(Z_{N^+}, 4) + A(Z_C + 1)$$

$$\mathcal{I}_{O^{++}} = -W(Z_{O^{++}}, 6) = -W(Z_{O^{++}}, 4) + 2A(Z_C + 2).$$

Ces relations montrent que si l'on veut évaluer le terme  $W$  relatif à une orbitale de  $Z$  donné (différent de celui de l'atome neutre) pour un atome de carbone, c'est-à-dire déterminer la valeur de la fonction  $-W(Z, 4)$ , nous devons retrancher la quantité :

$$y = AZ(Z - Z_C)$$

à la valeur obtenue par interpolation dans la série isoélectronique  $\mathcal{I}_C, \mathcal{I}_{N^+}, \mathcal{I}_{O^{++}}$  décrite par la relation :

$$\mathcal{I} = A' (Z - Z_C)^2 + B' (Z - Z_C) + \mathcal{I}_C$$

si l'on admet une formule parabolique, soit :

$$-W(Z, 4) = (A' - A) Z (Z - Z_C) + (B' - A' Z_C) (Z - Z_C) + \mathcal{I}_C.$$

On verrait de même que les courbes  $-W(Z, 5)$  et  $-W(Z, 6)$  se déduisent de la courbe  $\mathcal{I}(Z)$  en retranchant les quantités  $AZ(Z - Z_{N^+})$  et  $AZ(Z - Z_{O^{++}})$ .

Pour évaluer la constante  $A$ , on calculera de deux façons différentes la valeur de  $W$  relative, par exemple, à l'atome d'azote neutre, c'est-à-dire  $W(Z_N, 5)$ .  $A$  la valeur déduite de la courbe  $\mathcal{I} = \mathcal{I}(Z)$  pour  $Z = Z_N$  on retranchera  $AZ_N(Z_N - Z_{N^+})$ . La valeur obtenue doit être égale à celle calculée directement à partir de l'énergie d'ionisation de l'ion  $N^+$ . Nous avons précédemment admis [10, 11, 13] pour évaluer les intégrales coulombiennes que pour un atome donné  $W$  variait proportionnellement à  $Z$ . La cohérence des résultats obtenus justifiait le procédé. Si cette hypothèse est correcte, elle doit ici encore s'appliquer et nous fournir pour la constante  $A$  une valeur indépendante de l'atome considéré. D'autre part, nous devons aboutir à une loi de variation linéaire en  $Z$ .

Nous avons déterminé la valeur de la constante  $A$  en procédant comme il est indiqué, successivement pour divers atomes et ions : C,  $N^+$ ,  $O^{++}$  hybridés en  $sp_2$ ,  $N^-$ , O,  $F^+$  hybridés en  $sp_2$  symétrique ( $tr_1 tr_2^2 tr_3^2$ ).

D'après les valeurs tirées des références [8, 9] on trouve respectivement : 3,3 - 3,3 - 3,3 - 3,4 - 3,3 eV.

À la précision de l'expérience et de notre calcul, on voit que  $A$  garde une valeur constante, indépendante du système considéré : 3,3 eV. Ce résultat justifie l'hypothèse faite sur la variation de  $W$  avec  $Z$ .

On remarquera d'autre part que la formule d'interpolation dans la série C,  $N^+$ ,  $O^{++}$  s'écrit avec une bonne approximation :

$$\mathcal{I} = 3,3 (Z - Z_C)^2 + 14,6 (Z - Z_C) + 11,3 \text{ (eV)}$$

si bien que le coefficient  $A'$  est égal à  $A$  et la relation  $W(Z, 4)$  est linéaire en  $Z$ . Pour la série  $N^-$ , O,  $F^+$ ,  $A'$  vaut 3,8 eV. La différence  $A' - A$  est faible, le terme du second degré qui en résulte  $0,5 (Z - Z_O)^2$  dont la valeur maximale est atteinte pour  $Z - Z_O = 0,35$  — soit 0,06 eV — est négligeable car, dans la pratique, on n'a jamais une telle variation du  $Z$  dans la molécule. Pour une charge nette de comme dans l'ion formiate [3], ce terme vaut 0,01 eV. Si bien qu'avec une excellente précision nous pouvons conclure à une variation de  $W$  linéaire en  $Z$  dans l'intervalle susceptible d'être utilisé.

La Fig. 1 représente les courbes  $\mathcal{I}$  relatives aux séries isoélectroniques  $B^-$ , C,  $N^+$ ,  $O^{++} sp_2$  et  $N^-$ , O,  $F^+ sp_2$  symétrique ( $tr_1 tr_2^2 tr_3^2$ ) ainsi que les segments de droite  $W(Z, N)$  et  $W'(Z, N)$  correspondant aux domaines de variation de  $Z$  des termes  $W$  et  $W'$  de ces deux séries. Nous avons ajouté la courbe (— · — · —) déduite de la réduction proposée par BROWN et HEFFERNAN. On voit que ces variations dans les intervalles utiles sont aussi pratiquement linéaires mais plus importantes pour un  $Z$  donné.

Dans la pratique  $W(Z, N)$  se déduira de la valeur expérimentale relative à l'atome neutre ou d'un ion convenable pris dans le même état de valence  $W(Z_0, N)$

par la formule :

$$W(Z, N) = \frac{Z}{Z_0} W(Z_0, N).$$

$Z$  et  $Z_0$  étant les charges effectives déduites des règles de Slater. Cette façon de procéder dispense donc de faire appel à des séries isoélectroniques.

A titre indicatif, indiquons que pour un atome de carbone  $sp_2$  on a  $\Delta W = 3,47 \Delta Z$  et pour un atome d'oxygène du groupement carbonyle  $\Delta W = 3,84 \Delta Z$ , si on suppose l'hybridation  $sp_2$  symétrique.

On notera que cette loi de variation linéaire n'est nullement en contradiction avec la loi de GLOCKLER [6] qui s'applique à des séries isoélectroniques, c'est-à-dire

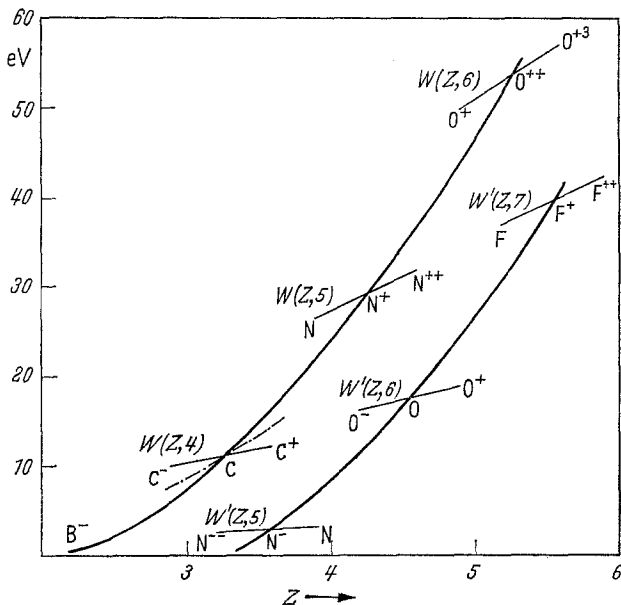


Fig. 1. Variation de l'énergie d'un électron  $\pi$  dans divers coeurs atomiques

à des édifices ayant même nombre d'électrons mais des charges nucléaires différentes, alors qu'ici les édifices envisagés ont même charge nucléaire mais un nombre différent d'électrons.

On remarquera enfin que le raisonnement précédent a été fait en admettant des charges effectives de Slater. En fait, il est plus général. Il suffit que la charge effective varie linéairement avec la charge nucléaire:  $Z_{O^{++}} - Z_{N^+} = Z_{N^+} - Z_C$  ou  $Z_{F^+} - Z_O = Z_O - Z_{N^-}$ . Toutefois la valeur numérique de  $A$  à laquelle nous aboutissons est intimement liée aux orbitales de Slater. Un autre jeu d'orbitales fournirait une autre valeur pour cette constante. Il en est de même pour les facteurs de réduction des intégrales coulombiennes.

### Essai de justification théorique de la proportionnalité de $W$ à $Z$

L'évaluation directe des intégrales coulombiennes ainsi que celle du facteur  $A$  reposent toutes deux sur la proportionnalité des  $W$  aux  $Z$ . La cohérence de

résultats obtenus justifie *a posteriori* l'hypothèse. Cependant, il est intéressant d'examiner le problème d'un point de vue théorique.

Rappelons rapidement le raisonnement relatif au calcul des intégrales coulombiennes. Les notations sont celles de la référence [13].

$$\begin{aligned} E_{A^+} &= E_c (1 + \varepsilon_c) + \Delta^+ \\ E_A &= E_c + \Delta + I \\ E_{A^-} &= E_c (1 - \varepsilon_c) + \Delta^- + 2 I (1 - \varepsilon') + J (1 - \varepsilon) . \end{aligned}$$

Les électrons des couches internes sont supposés localisés sur le noyau.  $I$  désigne l'énergie d'un électron dans l'atome neutre A d'une orbitale simplement occupée. Dans l'ion  $A^-$ , l'énergie de la paire d'électrons est de la forme  $2 I' + J'$ , la charge effective de l'orbitale est  $Z' = Z (1 - \varepsilon)$  d'après Slater. La variation de  $I$ , comme celle de  $Z$  étant faible, nous poserons:  $I' = I (1 - \varepsilon')$ .  $J$  est l'intégrale coulombienne relative à la charge  $Z$ . De même, la variation de l'énergie des électrons du coeur est supposée faible, elle est de la forme  $\pm \varepsilon_c E_c$  pour les ions  $A^+$  et  $A^-$ .  $\Delta^+$ ,  $\Delta$  et  $\Delta^-$  représentent les corrections dues à la corrélation qu'il faut introduire pour décrire correctement le système. Nous admettrons que les énergies de corrélation sont proportionnelles au nombre d'électrons [7], si bien que:

$$\Delta^+ - \Delta = \Delta - \Delta^- .$$

L'énergie d'ionisation est:

$$\mathcal{I} = - I + [\varepsilon_c E_c + \Delta^+ - \Delta] .$$

L'affinité électronique:

$$\mathcal{A} = - I (1 - 2 \varepsilon') - J (1 - \varepsilon) + [\varepsilon_c E_c + \Delta - \Delta^-] .$$

D'où par différence:

$$J = (\mathcal{I} - \mathcal{A}) - [(2 \varepsilon' - \varepsilon) \mathcal{I} + \varepsilon \mathcal{A}] .$$

Si nous supposons que la différence  $(\varepsilon' - \varepsilon)$  est faible devant  $\varepsilon$ , on obtient:

$$J = (\mathcal{I} - \mathcal{A}) - \varepsilon (\mathcal{I} + \mathcal{A}) .$$

On notera que pour obtenir cette relation *seule* la condition  $\varepsilon' \sim \varepsilon$  intervient et qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir le théorème de KOOPMANS comme le prétend LEROY dans un article récent [15]. Ce dernier théorème n'intervient que pour identifier  $\mathcal{I}$  à  $-I$ . Il s'écrit:

$$[\varepsilon_c E_c + \Delta^+ - \Delta] = 0 .$$

Les énergies des divers systèmes  $A^+$ ,  $A$  et  $A^-$  sont minimales par rapport aux paramètres  $Z^+$ ,  $Z$  et  $Z^-$  correspondants. Nous supposons que toutes les orbitales de la couche périphérique correspondantes ont le même  $Z$ . Comme d'autre part, les énergies de corrélation ne dépendent que du nombre d'électrons et non pas du paramètre  $Z$ , pour l'atome neutre A, on a:

$\frac{\partial}{\partial Z} (E_c + I) = 0$ . Posons d'une façon générale  $A_Z = (E_c + I)_Z$ . Pour la valeur  $Z + \Delta Z$  du paramètre on a:

$$A_{Z + \Delta Z} = A_Z + \frac{1}{2} B (\Delta Z)^2$$

en se bornant au 2ème ordre en  $\Delta Z$ .

Pour l'ion  $A^+$ , nous avons donc:

$$(E_c)_{Z^+} = (E_c + I)_{Z^+} - I_{Z^+} = A_Z + \frac{1}{2} \varepsilon^2 Z^2 B - I_{Z^+}$$

et pour l'ion  $A^-$ :

$$(E_c + 2I + J)_{Z^-} = (E_c + I)_{Z^-} + (I + J)_{Z^-} = A_Z + \frac{1}{2} \varepsilon^2 Z^2 B + (I + J)_{Z^-}.$$

L'énergie de ces ions est minimale par rapport au  $Z$  correspondant on a donc:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Z} [A_Z + \frac{1}{2} \varepsilon^2 Z^2 B - I_{Z^+}] &= \varepsilon^2 Z^+ B - \frac{\partial}{\partial Z^+} (I_{Z^+}) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial Z^-} [A_Z + \frac{1}{2} \varepsilon^2 Z^2 B + (I + J)_{Z^-}] &= \varepsilon^2 Z^- B + \frac{\partial}{\partial Z^-} (I + J)_{Z^-} = 0. \end{aligned}$$

Ces relations montrent qu'au second ordre près,  $I_{Z^+}$  est minimum pour  $Z^+$  et  $(I + J)$  pour  $Z^-$ . Dans l'intervalle  $(Z, Z^-)$  nous pouvons, au second près, écrire que la variation de  $(I + J)$  est nulle puisque cette quantité est extrémale pour  $Z^-$ :  $\Delta I + \Delta J = 0$ . Soit en réintroduisant  $\varepsilon$  et  $\varepsilon'$ :  $\varepsilon' I + \varepsilon J = 0$ , ou encore, d'après le théorème de Koopmans:  $\varepsilon' \mathcal{I} = \varepsilon J$ . Remplaçons  $J$  par sa valeur approchée  $\mathcal{I} - \mathcal{A}$ . On obtient:

$$\varepsilon' \mathcal{I} = \varepsilon (\mathcal{I} - \mathcal{A}).$$

Comme les affinités électroniques sont très inférieures aux énergies d'ionisation, on peut pour évaluer l'ordre de grandeur du rapport  $\varepsilon'/\varepsilon$  négliger  $\mathcal{A}$  devant  $\mathcal{I}$ . On en conclut que  $\varepsilon'$  est de l'ordre de  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon' \sim \varepsilon.$$

Ce qui entraîne que le rapport  $W/Z$  est constant au second ordre près. Comme il ne s'agit pour  $J$  comme pour  $W$  que d'un terme correctif, cette approximation est suffisante.

### Conséquence pratique de la proportionnalité de $W$ à $Z$

La première conséquence qui découle de la proportionnalité entre  $W$  et  $Z$  est la nécessité de revoir les calculs qui ont été faits en adoptant une loi déduite de la variation des énergies d'ionisation. Pour l'atome de carbone par exemple la variation était, au second ordre en  $\Delta Z$  près:  $\Delta W = 14,6 \Delta Z$  alors qu'elle est maintenant plus faible  $3,5 \Delta Z$ . D'après BROWN et HEFFERNAN [2] elle serait de  $12,2 \Delta Z$  et d'après LEROY:  $7,7 \Delta Z$  [15].

Pour évaluer l'effet de la modification, un calcul complet a été fait sur les molécules de fulvène et d'azulène [5] où les charges ne sont pas unitaires. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour les énergies de transition  $N \rightarrow V$  en eV.

	<i>Ancien procédé</i>	<i>Nouveau procédé</i>	<i>Expérience</i>
Fulvène	3,4 et 5,2	3,4 et 5,2	3,3 et 5,1
Azulène	2,0	2,2	2,1

De même pour les moments dipolaires en Debye:

	<i>Ancien procédé</i>	<i>Nouveau procédé</i>	<i>Expérience</i>
Fulvène	0,8	1,0	$\sim 1$
Azulène	0,8	1,3	$\sim 1$

Divers calculs en cours au laboratoire semblent montrer que pour les molécules contenant des hétéroatomes la modification est faible. L'écart risque cependant d'être plus important pour des ions comme l'ion formiate [3].

### Application à la réduction des intégrales ( $A^+$ , $b^2$ )

La seconde conséquence que nous pouvons tirer de ce qui précède est que la valeur trouvée pour le coefficient  $A$  (3,3 eV environ) est inférieure à celle déduite classiquement à partir des orbitales de Slater (6,8 eV pour des orbitales  $2p$ ). Ceci peut s'interpréter, comme pour les intégrales coulombiennes monocentriques en introduisant un facteur de réduction  $\mu$  pour ces intégrales afin de tenir compte de la corrélation entre les électrons du coeur non ponctuels et ceux de l'orbitale en question [13]. Ce facteur vaudrait 0,49 environ. Il serait donc inférieur à celui relatif à l'intégrale coulombienne monocentrique  $J_p^2$ : 0,57.

D'une façon générale,  $b$  désignant une orbitale  $\pi$  centrée sur un atome B différent de A, on a :

$$(A^+, b^2) = -N \left( \frac{1}{r_a}, b^2 \right) + \sum_t (J - \frac{1}{2} K)_{tb}.$$

$t$  désignant les orbitales atomiques du coeur de l'atome A. Si  $\lambda$  désigne le facteur de réduction des termes  $(J - \frac{1}{2} K)$ ,  $\mu$  celui de l'intégrale  $\left( \frac{1}{r_a}, b^2 \right)$  et  $\mu'$  celui de  $(A^+, b^2)$ , on a :

$$\mu' (A^+, b^2) = -N \left( \frac{1}{r_a}, b^2 \right) \mu + \lambda \sum (J - \frac{1}{2} K)_{tb}.$$

Si la distance A - B tend vers zéro, cette formule nous permet de calculer la valeur  $\mu'_0$  de  $\mu'$  à l'origine puisque nous connaissons les valeurs de  $\lambda$  et de  $\mu$  à l'origine (0,57 et 0,49).

Nous envisagerons divers coeurs. Pour un coeur ( $sxy$ ), on obtient pour une distance A - B nulle en remplaçant les intégrales  $\left( \frac{1}{r_a}, b^2 \right)$  et  $(J - \frac{1}{2} K)$  par leur valeur et en faisant le rapport des expressions  $\mu' (A^+, b^2)$  et  $(A^+, b^2)$  :

$$\mu'_0 = \frac{-0,245 N + 0,57}{-0,50 N + 1,00}$$

(les diverses intégrales sont évaluées en unité  $Z e^2/a_0$ ).

Soit pour l'atome de carbone ( $N = 4$ ),  $\mu'_0 = 0,41$ . Pour les ions  $N^+$  et  $O^{++}$ ,  $\mu'_0$  est légèrement plus grand : 0,43 et 0,45 respectivement. Pour les coeurs  $s^2x^2y$  et  $sx^2y^2$ , dans l'atome d'oxygène, on obtient 0,392 et 0,389, soit donc 0,39. En conclusion nous voyons que  $\mu'_0$  est de l'ordre de 0,40 pour les atomes neutres usuellement rencontrés. Ce facteur est donc nettement inférieur à  $\lambda_0 = 0,57$ .

Pratiquement les intégrales  $(A^+, b^2)$  qui apparaissent dans les calculs correspondent toujours à des valeurs du paramètre  $\varrho = RZ$  supérieures à 4. Si bien que le facteur de réduction  $\mu'$  est certainement supérieur à 0,40. Nous avons jusqu'ici toujours postulé que pour les valeurs de  $\varrho$  supérieures ou égales à 4, le facteur de réduction de ces intégrales était égal à celui des coulombiennes :

$$\mu' = \lambda.$$



Nous appuyant sur la relation classique de GOEPPERT-MAYER et SKLAR:

$$(A^+, b^2) = (A, b^2) - (a^2, b^2)$$

qui nous permet d'écrire

$$\mu' |(A^+, b^2)| = (1 - k) \lambda |(A, b^2)| + \lambda (a^2, b^2)$$

en posant égal à  $(1 - k) \lambda$  le facteur de réduction de l'intégrale de pénétration  $(A, b^2)$ ,  $k$  étant un nombre positif inférieur à un puisque l'intégrale  $(A, b^2)$  correspondant à un squelette A volumineux doit être plus réduite que l'intégrale  $(a^2, b^2)$ . D'où l'on tire:

$$\mu' = \lambda \left[ 1 - k \frac{(A, b^2)}{(A^+, b^2)} \right]$$

$\mu'/\lambda$  puisque  $|(A, b^2)| < |(A^+, b^2)|$ . Pour  $\varrho = 4$ , le rapport  $(A, b^2)/(A^+, b^2)$  entre atomes de carbone vaut 0,09. On voit donc que la différence entre  $\mu'$  et  $\lambda$  est faible:  $\frac{\mu'}{\lambda} > 0,9$  puisque  $k < 1$ .

Pour calculer directement  $\mu'$  pour une valeur de non nulle, nous poserons que le facteur de réduction  $\mu$  de l'intégrale  $\left(\frac{1}{r_a}, b^2\right)$  est de la forme  $\mu_0 \alpha$ ,  $\alpha$  étant un nombre supérieur à 1 et inférieur à 2,02 puisque la variation de  $\mu$  en fonction de doit être analogue à celle de  $\lambda$ , c'est-à-dire être monotone croissante entre  $\mu_0 = 0,49$  et 1 pour infini. Pour un coeur  $A^+$  de structure  $sxy$ , on obtient en supposant que les intégrales d'échange  $K$  sont réduites par le même facteur  $\lambda$  que les coulombiennes (la petitesse de ces intégrales autorise cette approximation):

$$\mu' = \frac{-0,111 \alpha N + 0,520}{-0,227 N + 0,658}$$

Pour un coeur  $(s^2 \pi^2 \bar{\pi})$ :

$$\mu' = \frac{-0,111 \alpha N + 0,355}{-0,227 N + 0,449}$$

Dans l'ignorance où nous sommes en ce qui concerne la valeur de  $\alpha$ , nous supposons d'abord que pour  $\varrho \geq 4$ , la valeur de  $\mu'$  est égale à celle de  $\lambda$  — c'était notre hypothèse première. On en déduit que pour le carbone  $\alpha = 1,62$  ( $\mu'$  vaut alors 0,79 comme  $\lambda$ ). Conservant cette valeur pour  $\alpha$ , nous calculerons la valeur de  $\mu'$  pour un autre atome, celui d'oxygène par exemple, on obtient  $\mu' = 0,79$ : Par conséquent, nous devons conclure que la valeur de  $\mu'$  ne dépend pratiquement que de  $\varrho$  et que comme pour le facteur  $\lambda$ , la réduction est la même quels que soient les atomes A et B considérés.

On peut, pour progresser, postuler une loi de variation pour  $\mu$  en fonction de  $\varrho$ . Il est évident que le volume du coeur  $A^+$  qui est supérieur à celui de la densité  $a^2$ , qui entraînait à l'origine  $\mu_0 < \lambda_0$ , doit imposer que la différence  $\lambda - \mu$  tend vers zéro quand  $\varrho$  augmente. Nous poserons donc — à titre expérimental — la loi plausible:

$$\lambda - \mu = (\lambda_0 - \mu_0) S.$$

$S$  étant l'intégrale de recouvrement entre les orbitales  $\pi$ :  $a$  et  $b$ . On en déduit alors, pour  $\varrho = 4$ :  $\mu = 0,75$  ( $\alpha$  vaut alors 1,60). Cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue pour  $\lambda$ : 0,79 ( $\mu/\lambda = 0,86$ ). L'intégrale réduite  $(A^+, b^2)$  vaut

alors  $-0,250 \times 0,75 = -0,187 \left( Z \frac{e^2}{a_0} \right)$ . Mais nous remarquerons que les calculs faits ici tiennent compte des intégrales d'échange  $K$ . Or dans le procédé que nous utilisons, nous négligeons ces intégrales. La valeur brute de  $(A^+, b^2)$  est  $-0,237 \left( Z \frac{e^2}{a_0} \right)$  seulement. La réduisant par  $\mu = \lambda = 0,79$  on obtient  $-0,187 \left( Z \frac{e^2}{a_0} \right)$ . On voit donc que se trouve justifiée notre hypothèse première, qui consiste à réduire la valeur de  $(A^+, b^2)$  calculée *sans tenir compte de l'échange par  $\lambda$* . Il est d'ailleurs à noter que les intégrales  $(A^+, b^2)$  interviennent d'une façon minime dans la valeur des énergies de transition puisque se sont les quantités  $(A^+, ab)'$  portant sur les orbitales orthogonalisées qui interviennent, soit au second ordre près :

$$(A^+, ab)' = (A^+, ab) - S(A^+, b^2)$$

dans le cas des deux atomes de même nature. L'erreur absolue faite sur  $(A^+, b^2)$  en confondant  $\mu$  et  $\lambda$  est réduite par l'intégrale de recouvrement.

### Conclusion

Il résulte de ces calculs que d'une part, nous sommes en possession d'un meilleur procédé pour évaluer les termes monocentriques  $\bar{W}_p$ , procédé qui, en tout cas, est cohérent avec l'ensemble de la méthode et que, d'autre part, nous pouvons continuer à calculer les intégrales  $(A^+, b^2)$  en réduisant par  $\lambda$  la valeur obtenue sans introduire l'échange quelle que soit la nature des atomes A et B correspondants.

Nous remercions M. PH. FRANCOIS de notre Laboratoire pour nous avoir autorisé à mentionner les résultats qu'il a obtenus pour le fulvène et l'azulène avant leur publication.

### Bibliographie

- [1] BROWN, R. D., and M. L. HEFFERNAN: Trans. Faraday Soc. **54**, 26 (1958).
- [2] — — Austral. J. Chem. **12**, 319 (1959).
- [3] COCORDANO, M., et M. BONNET: C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. **258**, 4545 (1964).
- [4] DEVAQUET, A., et L. SALEM: J. Chim. physique **62**, 1267 (1965).
- [5] FRANCOIS, PH.: A paraître.
- [6] GLOCKLER, G.: Physic. Rev. **46**, 111 (1934).
- [7] GREEN, L. C.: Physic. Rev. **93**, 273 (1954).
- [8] SKINNER, H. A., and H. O. PRITCHARD: Trans. Faraday Soc. **49**, 1254 (1953).
- [9] HINZE, J., and H. H. JAFFÉ: J. Amer. chem. Soc. **84**, 540 (1962).
- [10] JULG, A.: J. Chim. physique **55**, 413 (1958).
- [11] —: J. Chim. physique **57**, 19 (1960).
- [12] —: J. Chim. physique **57**, 434 (1960).
- [13] —: Theoret. chim. Acta [Berlin] **2**, 134 (1964).
- [14] KOOPMANS, T.: Physica **1**, 104 (1933).
- [15] LEROY, G.: J. Chim. physique **63**, 291 (1966).

Prof. A. JULG  
Laboratoire de Chimie Théorique  
Faculté des Sciences  
Place Victor Hugo  
F-13 Marseille (France)