

## Influence des charges nucléaires effectives $\sigma$ et $\pi$ sur les calculs LCAO-MO-SCF- $\pi$

Cas des polyènes linéaires complètement trans et du fulvène

JACQUES-CLAUDE SIMON et LOUIS PUJOL

Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, F-13 Marseille (3e)

Reçu le 16 septembre 1970

### *The Influence of Effective Nuclear $\sigma$ and $\pi$ Charges on LCAO-MO-SCF- $\pi$ Calculations*

*The Case of Completely Trans-Linear Polyenes and Fulvene*

Application of the LCAO-MO-SCF- $\pi$  method to conjugated hydrocarbons leads with the effective nuclear Slater's charges,  $Z_{\text{eff}\pi} = Z_{\text{eff}\sigma} = 3.25$  to electronic transitions higher than experimental ones by about 50%.

We show that in the case of all trans linear polyenes and fulvene, one may obtain satisfying results by the same method, without any reference to experience, by taking  $Z_{\text{eff}\pi} = 3.0$   $Z_{\text{eff}\sigma} = 3.55$ . There the effective nuclear charges are near of these of the valence state of carbon  $V_4 1s^2 t_1 t_2 t_3 2p_z$ :  $Z_{\text{eff}\pi} = 2.971$ ;  $Z_{\text{eff}\sigma} = 3.382$  [10].

Les calculs *ab initio*, relatifs aux atomes et molécules, permettent, puisque l'on introduit alors tous les électrons, la détermination précise des paramètres des fonctions exponentielles des orbitales de base qu'elles soient du type de Slater  $r^n e^{-\zeta r}$  ou gaussiennes  $r^n e^{-\alpha r^2}$ . Il suffit d'écrire que l'énergie totale de l'atome ou molécule est minimale par rapport à chaque paramètre  $\zeta$  ou  $\alpha$ .

L'application de la méthode LCAO-MO-SCF au seul système  $\pi$  des molécules conjuguées ne permet pas une telle détermination puisque l'énergie totale ne peut être calculée. Un choix *a priori* de ces paramètres est nécessaire. Ce choix repose sur le fait qu'à proximité de chaque noyau, l'hamiltonien du système moléculaire étant voisin de l'hamiltonien de l'atome isolé, les fonctions atomiques pour ces régions de l'espace sont solutions approchées de l'hamiltonien complet. Il est donc logique de prendre comme orbitales de base les orbitales de l'atome isolé. Lorsque les calculs sont effectués avec une base minimale d'orbitales du type de Slater, la détermination des paramètres (appelés alors charges nucléaires effectives) des fonctions exponentielles se fait en général en appliquant les règles de Slater [1]. Ces règles très simples conduisent entre autres à admettre que les charges nucléaires effectives des électrons  $\pi$  ( $Z_{\text{eff}\pi}$ ) et  $\sigma$  ( $Z_{\text{eff}\sigma}$ ) relatives à un même noyau sont égales, ce qui simplifie considérablement les calculs. Dans ces conditions, les résultats obtenus sont pour les transitions électroniques trop élevés. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples [2].

Molécules	Calcul LCAO-MO-SCF $\pi$ classique	Expérience
Ethylène	11,5 eV	7,0 eV
Butadiène	8,2	5,9
Fulvène	5,0	3,3
Azulène	3,6	2,1

En vue de palier cet inconvénient des méthodes semi-empiriques ont été mise au point [3–6]. Ces méthodes, qui donnent des résultats très satisfaisants, attribuent en particulier aux intégrales du type

$$(p^2, p^2) = \left\langle 2p_{\pi a}^{(\mu)} 2p_{\pi a}^{(\nu)} \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| 2p_{\pi a}^{(\mu)} 2p_{\pi a}^{(\nu)} \right\rangle$$

rencontrées dans les calculs relatifs aux molécules une valeur semi-empirique. Ainsi dans le cas du carbone alors que le calcul donne  $(p^2, p^2) = 17,30$  eV ou 16,93 eV suivant que  $Z_{\text{eff}\pi} = 3,25$  ou 3,18, une valeur « expérimentale », variant suivant les auteurs de 9,85 à 11 eV [3, 6–9] est préconisée. L'écart est considérable<sup>1</sup>.

Il convient toutefois de remarquer que le calcul par minimisation de l'énergie ( $\partial E / \partial Z_{\text{eff}i} = 0$  quelque soit  $i$ ) des charges nucléaires effectives des atomes dans leurs états spectroscopiques [13–16] et dans leurs états de valence [10] montre que les  $Z_{\text{eff}}$  sont fonction de l'état et que les écarts par rapport aux  $Z_{\text{eff}}$  de Slater sont parfois sensibles. Ainsi, pour le carbone neutre on obtient dans l'état  $^3P$   $Z_{\text{eff}2s} = 3,217$ ,  $Z_{\text{eff}2p} = 3,136$  [15] et dans l'état  $V_4$   $1s^2 t_1 t_2 t_3 2p_z$ ,  $Z_{\text{eff}2p_z} = 2,971$ ,  $Z_{\text{eff}t} = 3,382$  [10] alors que les règles de Slater donnent uniformément

$$Z_{\text{eff}2s} = Z_{\text{eff}2p} = Z_{\text{eff}t} = 3,25.$$

Dans ces conditions, l'échec relatif de la méthode LCAO-MO-SCF- $\pi$  classique peut provenir d'un mauvais choix des charges nucléaires effectives  $\pi$  [11, 12] et  $\sigma$  des orbitales atomiques. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence des charges nucléaires effectives dans les calculs LCAO-MO-SCF- $\pi$  et d'examiner en particulier:

1) Si le remplacement des charges effective de Slater par celles des états de valence appropriés [10] n'améliorent pas les résultats.

2) S'il est possible d'obtenir des charges effectives voisines de celles des états de valence faisant cadrer correctement les résultats théoriques et expérimentaux.

Stewart [17] a déjà étudié l'influence du paramètre  $Z_{\text{eff}}$  dans le cas du benzène, mais avec la condition  $Z_{\text{eff}2p} = Z_{\text{eff}2s}$ . Notre étude portera sur les polyènes linéaires complètement trans et le fulvène en supposant aucune relation *a priori* entre les  $Z_{\text{eff}\pi}$  et  $Z_{\text{eff}\sigma}$ .

### Mode de calcul

La méthode LCAO-MO-SCF est bien décrite dans de nombreux ouvrages et articles, par exemple [18, 2]. Les divergences possibles dans l'application au seul

<sup>1</sup> L'intégrale  $(p^2, p^2)$  rencontrée dans les calculs moléculaires provient du développement mathématique des intégrales relatives aux orbitales moléculaires:

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i^{(\mu)} \varphi_j^{(\nu)} \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_i^{(\mu)} \varphi_j^{(\nu)} \right\rangle \quad \text{et} \quad K_{ij} = \left\langle \varphi_i^{(\mu)} \varphi_j^{(\nu)} \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_j^{(\mu)} \varphi_i^{(\nu)} \right\rangle$$

avec  $\varphi_i = \sum_a C_{ia} 2p_{\pi a}$ , l'orbitale de base  $2p_{\pi a}$  désignant une orbitale  $\pi$  de l'atome neutre dans l'état de valence du carbone  $V_4$ ,  $1s^2 t_1 t_2 t_3 2p_z$ , tandis que la valeur semi-empirique de Parr et Pariser  $(p^2, p^2) = I - A$  correspond à l'intégrale  $(2p_z^2, 2p_z^2)$  de l'état de valence  $C^- V_3$ ,  $1s^2 t_1 t_2 t_3 2p_z^2$ . Or, nous trouvons [10]  $Z_{\text{eff}2p_z} = 2,971$  pour  $C$   $1s^2 t_1 t_2 t_3 2p_z$  et 1,895 pour  $C^-$   $1s^2 t_1 t_2 t_3 2p_z^2$ . Les deux intégrales  $(p^2, p^2)$  ne correspondent donc pas à la même charge nucléaire effective de l'orbitale  $2p_{\pi}$ , nous ne pensons pas que leurs valeurs puissent être identifiées [11].

système  $\pi$  des molécules conjuguées peuvent résulter d'une part de la localisation des électrons internes et  $\sigma$ , d'autre part du mode de calcul des intégrales.

Nous admettons comme cela se fait en général [19] que les électrons internes et  $\sigma$  sont respectivement décrits par des orbitales atomiques  $1s$  et par des orbitales hybrides  $sp_2$  de l'état de valence approprié.

Les orbitales atomiques de base  $2p_{na}$  sont orthogonalisées selon le procédé de Landshoff [20] repris et généralisé par Löwdin [21]. Dans ces conditions, l'application de l'approximation de Mulliken [22], très valable pour les orbitales  $\pi$ , fait que toutes les intégrales biélectroniques ( $p'q'$ ,  $r's'$ ) construites sur ces orbitales orthogonalisées, sont nulles au second ordre en  $S_{pq}$  (intégrale de recouvrement), sauf si on a simultanément  $p' = q'$  et  $r' = s'$ .

Les orbitales  $1s$  ont été localisées sur le noyau sauf en ce qui concerne le calcul des intégrales monocentriques,

$$\langle 2p_{\pi q}^{(\pi)} | T^{(v)} + Q^+ | 2p_{\pi q}^{(\pi)} \rangle$$

qui a été effectué exactement alors qu'en général ces intégrales sont identifiées à l'énergie d'ionisation  $W_q$  des atomes pris dans leur état de valence approprié [2].

Soit  $A^+$  le potentiel créé par l'atome de carbone A privé de son électron  $\pi$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  des orbitales  $2p_\pi$  centrées sur les noyaux des atomes A, B et C.

Les intégrales d'échange provenant des ( $A^+$ ,  $b^2$ ), et les intégrales biélectroniques de ( $A^+$ ,  $ab$ ) sont calculées dans le cas où les charges nucléaires effectives des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  sont différentes en utilisant l'approximation de Mulligan [23].

Les intégrales tricentriques ( $A^+$ ,  $bc$ ) sont calculées en utilisant l'approximation de Cizek [24, 25].

Toutes les autres intégrales sont calculées soit algébriquement [26], soit par interpolation parabolique à partir de tables [27-29].

L'interaction de configuration est limitée aux états monoexcités.

## Résultats

Nous avons appliqué la méthode précédemment décrite aux polyènes linéaires  $C_{2n}H_{2n+2}$  sous leur forme complètement trans depuis  $n = 1$  jusqu'à  $n = 8$ , d'une part avec les charges nucléaires effectives obtenues par application des règles de Slater soit  $Z_{\text{eff}\pi} = Z_{\text{eff}\sigma} = 3,25$ , d'autre part avec les charges nucléaires effectives correspondant à l'état de valence du carbone  $V_4 1s^2 t_1 t_2 t_3 2p_z$  soit  $Z_{\text{eff}\pi} = 2,971$   $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,382$  [10].

Les longueurs de liaison postulées sont celles obtenues théoriquement par Julg et Benard [30]. Les angles  $\text{C}\ddot{\text{C}}\text{C}$  ont été supposés tous égaux à  $120^\circ$ <sup>2</sup>. Les

<sup>2</sup> Nous avons testé l'influence des longueurs de liaison,  $n$  variant de 1 à 6. Une variation de 0,01 Å d'une longueur de liaison quelconque n'affecte en aucun cas les résultats d'une manière sensible. Dans le cas de l'octatetraène par exemple nous avons postulé  $Z_{\text{eff}\pi} = 3$   $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,5$   $d_{1,2} = 1,34$  Å  $d_{2,3} = 1,47$  Å  $d_{3,4} = 1,35$  Å  $d_{4,5} = 1,465$  Å, puis nous avons modifié successivement chaque distance de +0,01 Å et -0,01 Å. La première transition électronique a varié au maximum de 0,06 eV. Si les variations des distances sont choisies de façon que les effets s'ajoutent, c'est à dire diminution des liaisons « doubles » et augmentation des liaisons « simples » ou vice versa, la première transition varie de 0,14 eV.

Pour tester l'influence des angles nous avons effectué deux essais avec  $Z_{\text{eff}\pi} = Z_{\text{eff}\sigma} = 3,25$  et  $Z_{\text{eff}\pi} = 3$   $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,5$  sur l'octatetraène. Nous avons considéré successivement les angles  $\text{C}\ddot{\text{C}}\text{C}$  tous égaux à  $120^\circ$  puis à  $116^\circ$ . Malgré cet écart notable la première transition électronique varie seulement de 0,06 eV.

Tableau 1. Polyènes  $C_{2n}H_{2n+2}$  *trans*

n	Energie en eV de la première transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $^1B_u$ )		Charges électroniques $\pi^b$								
			$q_1$		$q_2$						
Nos calculs		LCAO	Résultats		Nos calculs		LCAO	Nos calculs		LCAO	
$Z_{eff\pi} = 3,25$		$Z_{eff\pi} = 2,971$	$Z_{eff\pi} = 3$	améliorée	exp.	$Z_{eff\pi} = 3,25$	$Z_{eff\pi} = 2,971$	$Z_{eff\pi} = 3$	$Z_{eff\pi} = 3,25$	$Z_{eff\pi} = 2,971$	$Z_{eff\pi} = 3$
$Z_{eff\sigma} = 3,25$		$Z_{eff\sigma} = 3,382$	$Z_{eff\sigma} = 3,55$	[30]		$Z_{eff\sigma} = 3,25$	$Z_{eff\sigma} = 3,382$	$Z_{eff\sigma} = 3,55$	$Z_{eff\sigma} = 3,25$	$Z_{eff\sigma} = 3,382$	$Z_{eff\sigma} = 3,55$
1	10,99	7,65	7,16	6,97	7,6	1	1	1	1	1	1
2	8,26	6,05	5,52	5,61	5,9	0,964	0,933	0,934	0,936	1,067	1,066
3	6,91	5,17	4,75	4,86	5,0	0,959	0,924	0,924	1,038	1,074	1,018
4	6,12	4,68	4,32	4,45	4,45	0,958	0,920	0,921	1,039	1,077	1,018
5	5,63	4,38	4,08	3,96	(4) <sup>a</sup>	0,957	0,918	0,919	1,039	1,078	1,018
6	5,30	4,20	3,92	3,79	(3,7) <sup>a</sup>	0,956	0,918	0,919	1,039	1,078	1,018
7	5,07	4,07	3,82	3,69	(3,55) <sup>a</sup>	0,956	0,917	0,918	1,039	1,078	1,018
8	4,91	3,98	3,74	3,65	(3,4) <sup>a</sup>	0,956	0,917	0,918	1,039	1,078	1,018

<sup>a</sup> Lorsque les spectres expérimentaux ont été obtenus uniquement en phase liquide dans des solvants tels que l'isooctane ou l'hexane, nous avons admis pour évaluer les transitions en phase gazeuse, que les solvants utilisés introduisent un effet bathochrome de 0,25 eV [30].

<sup>b</sup> Les charges électroniques  $q_3 - q_n$  sont toutes pratiquement égales à 1.

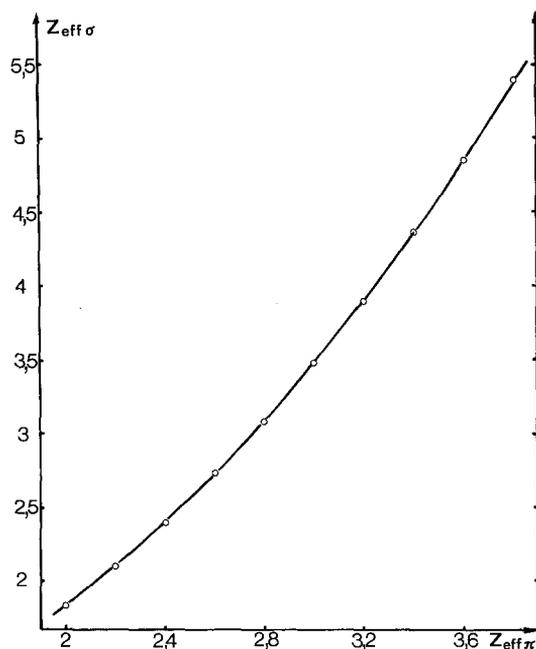


Fig. 1. Courbe représentant la fonction  $Z_{\text{eff}\sigma} = f(Z_{\text{eff}\pi})$  telle que la première transition électronique  ${}^1B_u$  calculée coïncide avec la valeur expérimentale dans le cas de l'éthylène

résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Nous constatons en particulier qu'effectivement avec les  $Z_{\text{eff}}$  de Slater les premières transitions électroniques sont trop élevées d'environ 50%, tandis qu'avec les charges effectives de l'état de valence approprié, la surrestimation n'est plus que de 10% au maximum.

Cette amélioration très sensible nous a incité à chercher s'il était possible de trouver des charges nucléaires effectives améliorant les résultats déjà satisfaisants, obtenus avec les  $Z_{\text{eff}}$  des états de valence.

Dans ce but, nous avons en premier lieu vérifié qu'il était toujours possible de trouver pour chaque polyène et pour chaque valeur de  $Z_{\text{eff}\pi}$  une valeur de  $Z_{\text{eff}\sigma} = f(Z_{\text{eff}\pi})$  telle que la première transition électronique  ${}^1B_u(x, y)$  calculée, coïncide exactement avec la valeur expérimentale.

Nous représentons sur la Fig. 1 la courbe  $Z_{\text{eff}\sigma} = f(Z_{\text{eff}\pi})$  dans le cas de l'éthylène. Nous ne pouvons pas tracer sur la même figure les courbes correspondant aux autres polyènes car elles sont trop voisines les unes des autres.

Quel que soit  $n$ , ces courbes sont monotones pratiquement confondues, et se placent légèrement les unes au-dessus des autres lorsque  $n$  croît. Ceci signifie d'ores et déjà que dans la mesure où les données expérimentales sont rigoureuses, il est impossible de trouver un couple de valeurs  $Z_{\text{eff}\pi}$   $Z_{\text{eff}\sigma}$  tel que la première transition électronique  ${}^1B_u$  calculée cadre très exactement avec la valeur expérimentale pour tous les polyènes<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Si nous considérons par exemple  $Z_{\text{eff}\pi} = 3$  les valeurs de  $Z_{\text{eff}\sigma} = f(Z_{\text{eff}\pi})$  telles que la première transition électronique calculée et expérimentale coïncident sont:  $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,48$  pour  $n = 1, 2, 3$ ,  $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,5$  pour  $n = 4$ ,  $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,55$  pour  $n = 5$ ,  $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,65$  pour  $n = 6$ ,  $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,7$  pour  $n = 7$  et 8.

Toutefois, étant donnée l'imprécision sur les données expérimentales, les courbes sont malgré tout suffisamment proches les unes des autres pour que l'on puisse admettre qu'il existe une infinité de couples ( $Z_{\text{eff}\pi}$ ,  $Z_{\text{eff}\sigma}$ ) tels que les résultats théoriques et expérimentaux concernant la première transition cadrent d'une façon satisfaisante sinon rigoureuse pour tous les polyènes.

Mais les transitions électroniques ne sont pas les seules grandeurs physiques. La valeur absolue de la valeur propre  $e_i$  de l'opérateur de Hartree Fock correspondant à la dernière orbitale moléculaire occupée doit être voisine de l'énergie d'ionisation de la molécule (théorème de Koopmans [31]) et dans le cas des polyènes les charges  $\pi$  portées par chaque atome doivent être voisines de l'unité. Il en résulte que les valeurs de  $Z_{\text{eff}\pi}$  inférieures à 2,8 et supérieures à 3,2 sont à exclure. En effet pour  $Z_{\text{eff}\pi} < 2,8$  les charges  $\pi$  des atomes extrêmes sont trop différentes de 1 et les valeurs propres  $e_i$  sont trop faibles; pour  $Z_{\text{eff}\pi} > 3,2$  les valeurs propres  $e_i$  sont trop élevées et même positives<sup>4</sup>.

Donc finalement, seules les valeurs  $2,8 < Z_{\text{eff}\pi} < 3,2$  et les  $Z_{\text{eff}\sigma}$  correspondants sont susceptibles de donner des résultats théoriques cadrant correctement avec l'expérience. Pour réduire l'indétermination, nous avons étudié la structure électronique du fulvène hydrocarbure de symétrie  $C_{2v}$  dont la conjugaison des électrons  $\pi$  est voisine de celle des polyènes puisque les distances interatomiques restent différenciées en «simple» et «double» (1,47 et 1,34 Å). Cette molécule est très intéressante pour la détermination des charges nucléaires effectives car outre les deux premières transitions électroniques évaluées à 3,3 et 5,1 eV [32], son moment dipolaire est également connu expérimentalement. Bien que des études récentes du spectre micro onde conduisent à un moment dipolaire du fulvène de 0,44 Debye [32], nous avons retenu les valeurs plus classiques de 1,1 Debye [33] et 1,2 Debye [34].

Les distances postulées sont celles obtenues théoriquement par Francois [35]. Les angles ont été optimisés selon la méthode de Brown et Coller [36]. Dans ces

Tableau 2. Fulvène 

	Nos calculs		Résultats exp.
	$Z_{\text{eff}\pi} = 3$	$Z_{\text{eff}\sigma} = 3,55$	
Transitions électroniques (eV)	3,4		3,3
	4,7		5,1
Charges électroniques $\pi$	$q_1$	1,010	
	$q_2$	0,996	
	$q_3$	1,168	
	$q_6$	0,819	
Moment dipolaire $\pi$ (Debyes)	1,34		1,1-1,2 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ces valeurs représentent le moment dipolaire total. Le moment dipolaire  $\sigma$  serait  $-0,195 D$  [19].

<sup>4</sup> Dans le cas de l'octatétrène par exemple: Pour  $Z_{\text{eff}\pi} = 2,4$  et par suite  $Z_{\text{eff}\sigma} = 2,38$  on obtient  $q_1 = 0,74$ ,  $q_2 = 1,25$  et  $e_4 = -17,1$  eV alors que l'énergie d'ionisation expérimentale est de 7,8 eV [37]. Pour  $Z_{\text{eff}\pi} = 3,6$  et par suite  $Z_{\text{eff}\sigma} = 4,9$  toutes les valeurs propres de l'opérateur de Hartree Fock sont positives.

conditions, si nous imposons de faire cadrer avec l'expérience à la fois la première transition électronique et le moment dipolaire, nous trouvons pour les charges nucléaires effectives un seul couple de valeur, soit  $Z_{\text{eff}\pi} = 3$ ,  $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,55$ .

Les résultats obtenus pour le fulvène sont rassemblés dans le Tableau 2. Les moments dipolaires, théorique et expérimental, cadrent très correctement car le moment dipolaire  $\sigma$  est évalué à  $-0,195$  Debye [19].

Le couple de valeurs  $Z_{\text{eff}\pi} = 3$   $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,55$  appartenant à l'ensemble des couples de valeurs possibles pour les polyènes, et vu l'analogie entre les polyènes et le fulvène nous estimons logique de poser que les charges effectives optimales pour les polyènes sont également  $Z_{\text{eff}\pi} = 3$  et  $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,55$ .

Avec ce couple de valeurs, en ce qui concerne les transitions électroniques des polyènes (Tableau 1), l'accord avec l'expérience est analogue à celui obtenu par les méthodes semi-empiriques [30, 38–41]. Pour ce qui est des charges électroniques  $\pi$ , nous remarquons pour les deux atomes terminaux un écart de 0,05 électron entre nos résultats et ceux obtenus par la méthode LCAO améliorée [30]. Cet écart n'est pas négligeable, mais les charges électroniques  $\pi$  n'étant pas directement observables, il est difficile de trancher.

### Conclusion

Cette étude a montré que l'application de la méthode LCAO-MO-SCF classique, au système  $\pi$  des polyènes linéaires et du fulvène, permet d'obtenir des résultats satisfaisants sans recours à l'expérience pour le calcul des intégrales. Il suffit de considérer pour les charges nucléaires effectives des orbitales atomiques de base du type de Slater  $Z_{\text{eff}\pi} = 3,0$   $Z_{\text{eff}\sigma} = 3,55$ . Ces charges nucléaires effectives proches de celles de l'état de valence du carbone  $V_4$ ,  $1s^2 t_1 t_2 t_3 2p_z$  sont plausibles et leur moyenne arithmétique 3,275 est peu différente de 3,25, valeur obtenue en appliquant les règles de Slater.

Il convient toutefois de bien remarquer que les charges effectives précédentes sont optimales pour une série de molécules (les polyènes linéaires et le fulvène) étudiées par application d'une méthode bien déterminée (LCAO-MO-SCF) dans des conditions bien déterminées (limitation au seul système  $\pi$ , électrons  $\sigma$  localisés dans un coeur  $C^+$ , approximations de Mulliken, de Cizek et de Mulligan pour le calcul de certaines intégrales).

Signalons enfin, d'une part, un calcul *ab initio* de  $H_2CO$  [42] qui conduit également à  $Z_{\text{eff}\pi} < Z_{\text{eff}\sigma}$  pour le carbone ( $Z_{\text{eff}2p_z} = Z_{\text{eff}\pi} = 2,94$ ;  $Z_{\text{eff}2s} = 3,564$ ;  $Z_{\text{eff}2p_x} = 3,64$ ;  $Z_{\text{eff}2p_y} = 3,964$ ) et d'autre part, une étude récente [43] qui utilisant une base isotrope analyse les effets des interactions  $\pi$  et  $\sigma\pi$  sur les énergies de transition  $\pi\pi^*$  dans la série des polyènes linéaires.

*Remerciements.* Nous remercions Messieurs les Professeurs G. Berthier et A. Julg, qui ont bien voulu relire et critiquer efficacement notre manuscrit.

### Références

1. Slater, J. C.: *Physic. Rev.* **36**, 57 (1930).
2. Julg, A.: *Chimie théorique*. Paris: Dunod 1964.
3. Pariser, R.: *J. chem. Physics* **21**, 568 (1953).

4. — Parr, R. G.: *J. chem. Physics* **21**, 767 (1953).
5. Pople, J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
6. Julg, A.: *J. Chim. physique* **57**, 19 (1960).
7. Hoyland, J. R., Goodman, L.: *J. chem. Physics* **36**, 12 (1962).
8. Pilcher, G., Skinner, H. A.: *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 937 (1962).
9. Hinze, J., Jaffé, H. H.: *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 540 (1962).
10. Simon, J. C., Pujol, L.: *J. Chim. physique* **66**, 1551 (1969).
11. Silverstone, H. J., Joy, H. W., Orloff, M. K.: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1325 (1966).
12. — — *J. chem. Physics* **47**, 1384 (1967).
13. Slater, J. C.: *Quantum theory of atomic structure*, Vol. I. New York: McGraw-Hill 1960.
14. Tubis, A.: *Physic. Rev.* **102**, 1049 (1956).
15. Clementi, E., Raimondi, D. L.: *J. chem. Physics* **38**, 2686 (1963).
16. Pujol, L., Simon, J. C.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **11**, 59 (1968).
17. Stewart, E. T.: *J. chem. Soc. (London)* **60**, 156 (1960).
18. Roothaan, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951).
19. Berthier, G.: *Chimia* **22**, 386 (1968).
20. Landshoff, R.: *Z. Physik* **102**, 201 (1936).
21. Löwdin, P. O.: *J. chem. Physics* **18**, 365 (1950).
22. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **46**, 500, 521 (1949).
23. Mulligan, J. F.: *J. chem. Physics* **19**, 347 (1951).
24. Cizek, J.: *J. molecular Physics* **6**, 19 (1963).
25. Benard, M.: *C. R. Acad. Sci.* **263**, 1521 (1966).
26. Roothaan, C. C. J.: *J. chem. Physics* **19**, 1445 (1951).
27. — *Tables of two-center coulomb integrals special technical report*, Office of Naval Research 1955.
28. Preuss, H.: *Integraltafeln zur Quantenchemie*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag Bd. 1 1956 et Bd. 2 1957.
29. Bonnet, M., Julg, A., Queffelec, J. F., Tardy, J. C.: *Tables d'intégrales moléculaires*. C.N.R.S. (1968).
30. Julg, A., Benard, M.: *Tetrahedron* **24**, 5575 (1968).
31. Koopmans, T.: *Physica* **1**, 104 (1933).
32. Brown, R. D., Burden, F. R., Kent, J. E.: *J. chem. Physics* **49**, 5542 (1969).
33. Thiec, J., Wiemann, J.: *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 177.
34. Wheland, G. W., Mann D. E.: *J. chem. Physics* **17**, 264 (1969).
35. Francois, P.: *Thèse es sciences physiques*, Marseille (1968).
36. Brown, R. D., Coller, B. A. W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **7**, 259 (1967).
37. Price, W. C., Walsh, A. D.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **185**, 182 (1946).
38. Forster, L. S.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 81 (1966).
39. Adams, W., Miller, R. L.: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 404 (1966).
40. Flurry, R. L., Bell, J. J.: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 525 (1967).
41. Bloor, J. E., Gilson, B. R., Brearly, N.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 35 (1967).
42. Switkes, E., Stevens, R. M., Lipscomb, W. N.: *J. chem. Physics* **51**, 5229 (1969).
43. Denis, A., Malrieu, J. P.: *J. chem. Physics* **52**, 4762, 4769 (1970).

Dr. Jacques-Claude Simon  
Laboratoire de Chimie théorique  
Faculté des Sciences  
Place Victor Hugo  
F-13 Marseille (3e), France