Calcul simultané de la polarisabilité et de l'énergie de transition électronique des molécules. Cas particulier de l'éthylène et du benzène - Deuxième Partie : Comparaison des incréments de réfractivité de la double liaison éthylénique et du cycle benzénique

J. Barriol, Jérémie Regnier

► **To cite this version:**

J. Barriol, Jérémie Regnier. Calcul simultané de la polarisabilité et de l'énergie de transition électronique des molécules. Cas particulier de l'éthylène et du benzène - Deuxième Partie : Comparaison des incréments de réfractivité de la double liaison éthylénique et du cycle benzénique. J. Phys. Radium, 1955, 16 (8-9), pp.641-644. 10.1051/jphysrad:01955001608-9064100 . jpa-00235236

HAL Id: jpa-00235236

<https://hal.science/jpa-00235236>

Submitted on 1 Jan 1955

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

**CALCUL SIMULTANÉ DE LA POLARISABILITÉ
ET DE L'ÉNERGIE DE TRANSITION ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES.
CAS PARTICULIER DE L'ÉTHYLÈNE ET DU BENZÈNE**

Par J. BARRIOL et J. RÉGNIER,

Faculté des Sciences de Nancy.

Sommaire. — Selon la méthode exposée dans la première partie, l'incrément de polarisabilité de la double liaison éthylénique est calculé à l'aide de MO simples. Le résultat moins bon que celui déjà obtenu à partir d'une fonction d'onde plus élaborée, peut toutefois être utilement comparé à l'incrément dû aux doubles liaisons du cycle benzénique. On montre ainsi que l'incrément du cycle benzénique (qui vaut trois fois l'incrément de double liaison éthylénique) est dû aux seules doubles liaisons.

Dans un second paragraphe l'identification de deux valeurs de la polarisabilité longitudinale, obtenues de façon différente, permet d'arriver à une évaluation de la longueur d'onde de la transition parallèle dans C_2H_4 . La formule, qui rappelle celle obtenue à partir du modèle métallique, est toutefois en bien meilleur accord avec les faits.

Deuxième Partie :

**Comparaison des incréments de réfractivité de la double liaison éthylénique
et du cycle benzénique ⁽¹⁾.**

La méthode générale donnée dans la première partie sera encore employée ici, la seule différence étant le choix de la fonction d'onde ψ_0 représentant l'état fondamental. Pour la simplicité des calculs, on prendra pour le benzène la MO antisymétrisée sans faire intervenir les formes ioniques, ou ce qui revient au même, sans tenir compte des interactions de configurations. Ceci exigé alors que la fonction d'onde de l'état fondamental de C_2H_4 soit une MO simple sans correction d'état ionique.

Éthylène. — Les notations sont les mêmes que dans la première partie, mais cette fois la distribution des électrons π est donnée dans l'état fondamental par

$$\psi_0 = \frac{[a(1) + b(1)][a(2) + b(2)]}{2(1 + S)}.$$

Le calcul de la polarisabilité suivant Oy se ramène à celui de

$$K_y^2 = \int (\gamma_1 + \gamma_2)^2 \psi_0^2 d\tau_1 d\tau_2.$$

Négligeant encore les intégrales du type

$$\int \gamma^2 ab d\tau,$$

nous obtenons

$$K_y^2 = \frac{R^2 + 4C_1^2}{2(1 + S)}.$$

ce qui conduit à l'aide de (5.1) à

$$\alpha_y = \frac{(R^2 + 4C_1^2)^2}{2(1 + S)^2 \alpha_0}. \quad (1)$$

De la même manière la polarisabilité suivant Ox s'évalue à partir de

$$K_x^2 = \frac{2C_1^2}{1 + S}.$$

Pour l'axe Oz il s'introduit encore l'intégrale

$$\int z^2 ab d\tau$$

que l'on ne peut plus négliger mais que l'on ramène à

$$\zeta^2 \int ab d\tau = \zeta^2 S,$$

⁽¹⁾ Les renvois à la première partie seront désignés par la lettre I.

où S est l'intégrale de superposition et ζ la cote z donnant le chevauchement maximum. Ainsi

$$K_z^2 = \frac{2(C_z^2 + \zeta^2 S)}{1 + S}.$$

La polarisabilité moyenne

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3}$$

s'écrit alors

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{6(1+S)^2 a_0} [(R^2 + 4C_1^2)^2 + 16C_1^4 + 16(C_z^2 + \zeta^2 S)^2],$$

les grandeurs C_1 , C_z , C_3 et ζ ayant les mêmes valeurs que dans I.

L'expression définitive de α

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{6(1+S)^2 a_0} \left[\left(R^2 + 24 \frac{a_0^2}{Z^2} \right)^2 + \left(24 \frac{a_0^2}{Z^2} \right)^2 + \left(8 \frac{a_0^2}{Z^2} (9 + S) + 4 \frac{a_0}{Z} R \right)^2 \right]$$

conduit pour incrément de double liaison éthylénique

$$P = \frac{4\pi}{3} N \bar{\alpha}$$

à la valeur $P = 5,05$, nettement moins bonne que la valeur expérimentale 2,95.

Il est hors de doute que cette divergence doit être attribuée au fait que la fonction MO introduit une contribution trop grande des états ioniques. Ne tenant aucun compte de la corrélation électronique, elle fait que le champ appliqué accumule les électrons en bout de chaîne et explique ainsi la prédominance du terme α_3 .

Benzène. — Avec les notations de la figure 1,

Fig. 1.

la distribution des électrons π dans l'état fondamental s'obtiendra à partir des MO occupées

$$\begin{aligned} \Phi_A &= A(a + b + c + d + e + f), \\ \Phi_B &= B(a + 2b + c - d - 2e - f), \\ \Phi_C &= C(a - c - d + f). \end{aligned}$$

en construisant la fonction d'onde antisymétrique

$$\Theta = \frac{1}{\sqrt{6!}} \alpha \Phi_A(1) \alpha(1) \Phi_A(2) \beta(2) \dots \Phi_C(5) \alpha(5) \Phi_C(6) \beta(6),$$

où A , B , C sont des constantes de normation et α et β les fonctions de spin.

Ceci posé, le calcul de la polarisabilité le long de l'axe Oy revient là encore à l'évaluation de

$$A_j^2 = \int (y_1 + y_2 + \dots + y_6)^2 \Theta^2 d\tau_1 \dots d\tau_6.$$

Une transformation classique permet d'écrire

$$A_j^2 = \int (y_1 + y_2 + \dots + y_6)^2 \Phi_A(1) \alpha(1) \dots \times \Phi_C(6) \beta(6) \alpha \Phi_A(1) \alpha(1) \dots \Phi_C(6) \beta(6) d\tau_1 \dots d\tau_6.$$

Or les fonctions Φ_A , Φ_B et Φ_C étant orthogonales, l'expression de K_j^2 se simplifie et devient

$$\begin{aligned} K_j^2 &= 2 \left[\int y^2 \Phi_A^2 d\tau + \int y^2 \Phi_B^2 d\tau + \int y^2 \Phi_C^2 d\tau \right. \\ &\quad - 2 \int y \Phi_A \Phi_B d\tau - 2 \int y \Phi_A \Phi_C d\tau \\ &\quad \left. - 2 \int y \Phi_B \Phi_C d\tau \right]. \end{aligned}$$

Chacune de ces intégrales s'effectue sans difficulté. Il vient ainsi

$$\int y^2 \Phi_A^2 d\tau = A^2 \left[3R^2 + \frac{9R^2 S}{2} + 6C_1^2 \right],$$

où

$$C_j^2 = \int y_a^2 a^2 d\tau,$$

l'origine étant au centre de symétrie de la molécule.

La normation de Φ_A fournit

$$6A^2 = \frac{1}{1 + 2S},$$

d'où

$$\int y^2 \Phi_A^2 d\tau = \frac{R^2 \left(1 + \frac{3S}{2} \right) + 2C_1^2}{2(1 + 2S)}.$$

On montrerait de même que

$$\int y^2 \Phi_B^2 d\tau = \frac{3R^2}{4} + \frac{C_1^2}{1 + S}$$

et que

$$\int y^2 \Phi_C^2 d\tau = \frac{R^2 + 4C_3^2}{4(1 + S)}.$$

Enfin les termes rectangles donnent :

$$\int \gamma \Phi_A \Phi_B d\tau = \frac{R^2(2+3S)^2}{4(1+2S)(1+S)},$$

$$\int \gamma \Phi_A \Phi_C d\tau = \int \gamma \Phi_B \Phi_C d\tau = 0,$$

de sorte que

$$K_j^2 = \frac{R^2}{1+S} + 2C_j^2 \left(\frac{1}{1+2S} + \frac{2}{1+S} \right).$$

Par raison de symétrie on a d'ailleurs :

$$K_x^2 = K_j^2.$$

Il reste donc à évaluer :

$$K_z^2 = \int (z_1 + \dots + z_6)^2 \Phi_A(1) \alpha(1) \dots$$

$$\times \Phi_C(6) \beta(6) \alpha \Phi_A(1) \alpha(1) \dots \Phi_C(6) \beta(6) d\tau_1 \dots d\tau_6$$

qui se trouve être égal à

$$2 \left[\int z^2 \Phi_A^2 d\tau + \int z^2 \Phi_B^2 d\tau + \int z^2 \Phi_C^2 d\tau \right.$$

$$\left. - 2 \int z \Phi_A \Phi_B d\tau - 2 \int z \Phi_A \Phi_C d\tau - 2 \int z \Phi_B \Phi_C d\tau \right].$$

On trouve facilement

$$\int z^2 \Phi_A^2 d\tau = \frac{C_z^2 + 2\zeta^2 S}{1+2S},$$

$$\int z^2 \Phi_B^2 d\tau = \frac{C_z^2 + \zeta^2 S}{1+S},$$

$$\int z^2 \Phi_C^2 d\tau = \frac{C_z^2 + \zeta^2 S}{1+S},$$

le terme C_z^2 représente l'intégrale

$$\int z^2 a^2 d\tau$$

et

$$\zeta^2 S = \int z^2 a b d\tau = \zeta^2 \int a b a\tau,$$

ζ étant la valeur de z donnant le maximum de ab .
De plus

$$\int z \Phi_A \Phi_B d\tau = \int z \Phi_A \Phi_C d\tau = \int z \Phi_B \Phi_C d\tau = 0.$$

Ainsi

$$K_z^2 = 2 \left(\frac{C_z^2 + 2\zeta^2 S}{1+2S} + 2 \frac{C_z^2 + \zeta^2 S}{1+S} \right).$$

Écrivant alors que la polarisabilité moyenne

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} = \frac{2\alpha_x + \alpha_z}{3}$$

est donnée par

$$\bar{\alpha} = \frac{8\pi^2 m e^2}{9 h^2} (2K_x^2 + K_z^2),$$

$$= \frac{2}{9\alpha_0} (2K_x^2 + K_z^2),$$

il vient pour incrément de réfractivité molaire du cycle benzénique

$$P = \frac{4\pi}{3} N \bar{\alpha} = 16,5$$

en prenant $R = 1,39 \text{ \AA}$, $Z = 3,43$ et $S = 0,232$. Or, la réfractivité moléculaire du cycle benzénique est, expérimentalement, égale à trois fois la réfractivité de la double liaison éthylénique. Le rapport des incréments calculés ici est de 3,25. Cependant, étant donné la grande sensibilité de α à la valeur de la charge d'écran, et la variation de la réfractivité des électrons σ avec la distance internucléaire (les tables de Landolt donnent [2] $(C_{11} - C_{110}) - (C_{\text{alt}} - C_{\text{alt}}) = 0,43$ pour $\bar{\alpha}$), l'accord peut être considéré comme satisfaisant.

On peut d'ailleurs remarquer qu'en introduisant dans la fonction d'onde du benzène les interactions de configurations, l'importance des termes α_x et α_y diminuerait beaucoup. Il est à penser que l'on retrouverait trois fois la valeur 2,81 calculée dans le cas de C_2H_4 , mais ce serait au prix d'une complication énorme des calculs.

Calcul approché de l'énergie de transition électronique dans l'éthylène. — Reprenons pour C_2H_4 la MO liante

$$\psi_0(1) = \frac{a(1) + b(1)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

et rappelons que pour le calcul de α , nous avons introduit une fonction ψ_2 telle que

$$K_y \psi_2 = \gamma \psi_0.$$

Or on peut montrer que le produit scalaire

$$\left(\frac{\gamma \psi_0(1)}{K_y}, \frac{a(1) - b(1)}{\sqrt{2(1-S)}} \right)$$

est très sensiblement égal à 1. Ceci suggère le calcul de α , donné par

$$\alpha_y = \frac{2e^2 \left(\int \psi_2 \gamma \psi_0 d\tau \right)^2}{E_2 - E_0}$$

en prenant pour ψ_0 et ψ_2 les MO liante et antiliante respectivement. On trouve

$$\alpha_y = \frac{e^2 R^2}{(E_2 - E_0)(1 - S^2)}. \quad (2)$$

Admettant alors que, par suite de l'insensibilité de α au choix de la fonction d'onde, les valeurs de α , données par (1. II) et (2. II) coïncident, il vient :

$$E_2 - E_0 = \frac{h^2}{2\pi^2 m R^2} \left(\frac{R^2}{R^2 + 4C_1^2} \right)^2 \frac{1+S}{1-S}.$$

On notera l'analogie de cette formule avec celle obtenue à partir du modèle métallique. La longueur

d'onde calculée

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_0} = 1560 \text{ \AA}$$

correspond approximativement à celle de la transition parallèle dans l'éthylène [3], cette approximation étant d'ailleurs meilleure dans le cas des chaînes courtes que celle donnée par le modèle de l'électron libre.

Manuscrit reçu le 9 février 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] BARRIOL J. et RÉGNIER J. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 528.
 [2] LANDOLT-BORNSTEIN. — 6 Auflage, I Band, 3 Teil, p. 513.
 [3] PRYCE W. C. et TUTTLE W. T. — *Proc. Roy. Soc.*, 1940, A **174**, 207.