

UN PROCEDE GENERAL DE TRAITEMENT DES MOLECULES CONJUGUEES

LA METHODE LCAO AMELIOREE AVEC INTERACTION VIBRONIQUE (APPLICATION AUX HYDROCARBURES)

A. JULG et M. BENARD

Laboratoire de Chimie Theorique, Faculte des Sciences, Marseille

(Received in France 29 January 1968; Received in the UK for publication 28 March 1968)

Résumé—La méthode LCAO améliorée a été utilisée pour l'étude de la structure électronique des 8 premiers polyènes linéaires, des 3 premiers polyacènes, du phénanthrène et du chrysène. Une interaction de configuration vibronique réduit, dont les conditions d'application sont discutées, a été utilisée. Cette méthode conduit à une interprétation nouvelle du spectre des hydrocarbures aromatiques benzénoides.

Abstract—The improved LCAO method has been used to study the electronic structure of the 8 first linear polyenes, the first polyacenes, phenanthrene and chrysene. A reduced vibronic configuration interaction, the application of which is discussed, has been used. This method leads to a new interpretation of the spectrum of benzene aromatic hydrocarbons.

PARMI toutes les méthodes proposées pour déterminer les caractéristiques électroniques des molécules conjuguées réduites à leur système π , la plus satisfaisante est certainement la méthode du champ moléculaire self-consistent proposée par Roothaan.¹ Cependant, les résultats numériques obtenus sont en général en mauvais accord avec l'expérience pour les énergies de transition qui sont systématiquement surestimées d'environ 50 %. Si cette méthode, sans défaut mathématique dans son développement, ne donne pas des résultats en accord avec l'expérience, c'est que les défauts se situent à la base, dans les hypothèses de départ. Un des plus flagrants est l'utilisation pour fonction d'onde polyélectronique d'un déterminant de Slater construit sur des spin-orbitales monoélectroniques. En d'autres termes, cette méthode, telle qu'elle a été proposée, ne tient pas compte de la corrélation entre les électrons. D'autre part, dans la méthode SCF on détermine les caractéristiques de l'état fondamental ψ_0 de façon à ce que son énergie soit la plus basse possible et c'est à partir du jeu de fonctions ainsi obtenues que l'on construit les fonctions ψ_i décrivant les états excités. Or, en général, les éléments de la matrice énergie $H_{ij} = (\psi_i^* H \psi_j)$ que l'on peut construire à partir de ces fonctions ne sont pas nuls, si bien que les diverses fonctions ψ_i ne sont pas solution de l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$. Les énergies que l'on associe à ces fonctions $E_i = (\psi_i^* H \psi_i)$ ne correspondent donc pas aux énergies réelles des états i et en particulier leur énergie n'est pas extrémale par rapport aux coefficients des fonctions d'onde.

Pour remédier à ce défaut, plutôt que de traiter séparément chaque état excité afin de minimiser son énergie, comme on le fait pour l'état fondamental—procédé qui en plus de sa longueur conduirait, pour les états excités, à des fonctions non orthogonales à celle du fondamental—it est préférable de faire de l'interaction de con-

figuration. Ce procédé consiste à réorthogonaliser par rapport à H les fonctions $\psi_0, \dots, \psi_i \dots$ obtenues, en formant des combinaisons linéaires $\sum C_i \psi_i$ rendant extrémales les énergies des divers états par rapport aux coefficients introduits C .

Pour tenir compte de la corrélation électronique, l'idéal serait de pouvoir introduire explicitement dans les fonctions d'onde la distance entre les électrons. Mais devant la complexité insurmontable à l'heure actuelle qui en résulterait pour des molécules tant soit peu volumineuses, on s'adresse à des solutions moins bonnes mais praticables. C'est dans cette ligne que se placent les travaux faits sur les fonctions de paires ou sur les biorbitales.^{5, 6} Un autre moyen d'approche a été proposé en 1959 par l'un de nous sous le nom de *méthode LCAO améliorée*.² Ce procédé revient à conserver pour fonction polyélectronique le déterminant de Slater construit sur des fonctions monoélectriques, mais à utiliser un nouvel hamiltonien :

$$H = \sum_{(\mu)} [T(\mu) + I(\mu)] + \sum_{(\mu\nu)} \frac{f^2(r_{\mu\nu})}{r_{\mu\nu}},$$

introduisant une fonction de réduction universelle $f(r_{\mu\nu})$ dépendant de la distance entre les électrons μ et ν .

Nous avons eu l'occasion de développer ce point de vue dans divers articles auxquels nous renvoyons le lecteur intéressé.^{3, 4, 7} L'avantage de ce procédé est de permettre l'utilisation du formalisme de Roothaan, la seule différence apparaissant dans le calcul des intégrales de base.

Dans l'impossibilité où nous nous trouvons actuellement de connaître la forme exacte de la fonction $f(r)$, donc de calculer les intégrales électroniques, nous avons proposé un ensemble de règles simples qui reviennent pratiquement à utiliser pour calculer les intégrales coulombiennes des orbitales atomiques caractérisées par une charge effective réduite par un certain facteur, et à réduire convenablement les intégrales monoélectroniques de cœur. Rappelons que ce facteur, valable pour tous les éléments d'une même ligne, est le *seul paramètre* empirique introduit dans la méthode avec les *énergies d'ionisation des atomes*, énergies que l'on peut d'ailleurs espérer un jour calculer directement avec une bonne précision.

Les résultats obtenus pour des molécules peu volumineuses sont en accord remarquable avec l'expérience en ce qui concerne les énergies de transition.^{8, 9} Cependant, la difficulté évoquée plus haut à propos du calcul même des caractéristiques des états excités subsiste. L'un de nous a déjà fait remarquer que l'introduction de la fonction $f(r)$ équivaut dans une certaine mesure à faire de l'interaction de configuration.¹⁰ La justification même de la structure du nouvel hamiltonien le confirme. Rappelons aussi que l'énergie de corrélation est plus faible que lorsqu'on ne réduit pas les intégrales.¹⁰ Toutefois, l'interaction de configuration reste nécessaire pour diagonaliser la matrice énergie.

Bien que simple dans son principe, l'interaction de configuration pose un grave problème, celui du choix de la base de développement. La suite des fonctions ϕ_i décrivant les états excités est en effet infinie. Elle comprend non seulement les fonctions obtenues à partir du traitement de l'état fondamental—fonctions qui sont en nombre élevé mais fini—, mais aussi toutes les fonctions construites sur des orbitales atomiques excitées, sans parler du continuum. Initialement, lorsque cette méthode fut proposée, on se contentait de choisir les configurations excitées situées dans un

domaine assez restreint: 10 eV par exemple, au dessus de l'état fondamental. De nos jours, les progrès réalisés dans le domaine des ordinateurs permet d'augmenter considérablement ce nombre et même d'introduire toutes les configurations excitées déduites de la base d'orbitales atomiques qui a servi pour l'état fondamental. L'amélioration est sensible, mais il reste un nombre infini de configurations qui n'ont pas été introduites, si bien que la validité du procédé peut être mise en doute.

En fait, le problème paraît se présenter autrement. Les niveaux qui doivent diagonaliser la matrice énergie ne sont pas des niveaux purement électroniques mais vibroniques. Si bien qu'un *calcul correct d'interaction de configuration doit se faire à partir de fonctions vibroniques en utilisant l'hamiltonien tenant compte à la fois des électrons et des noyaux*. Cette façon de procéder a, pour première conséquence, de réduire considérablement le nombre de configurations susceptibles d'interagir. En effet, seules les configurations électroniques stables sont à considérer. Les éléments de matrice correspondant à l'interaction entre un état stable et un instable sont négligeables, car la probabilité de présence du système sur un état instable est infiniment petite en raison de la dissociation. En particulier tous les états se situant dans le continuum sont à exclure. En fait, n'interagiront que les états situés *au-dessous du premier potentiel d'ionisation*. L'interaction de configuration, prend donc un sens physique au lieu de n'être qu'un simple artifice de calcul. Si le problème du choix des niveaux est résolu, reste celui du calcul effectif des termes d'interaction. Born et Oppenheimer¹¹ ont montré que la fonction d'onde vibronique pouvait être construite comme le produit de la fonction purement électronique et de la fonction de vibration. Leur démonstration utilise le fait que les fonctions électroniques sont fonctions propres de l'hamiltonien purement électronique. Cependant, comme l'interaction de configuration est un calcul de variation, le choix de la base est secondaire, si bien qu'on peut se contenter comme point de départ de fonctions vibroniques approchées.¹³ Nous prendrons donc des fonctions vibroniques de type Born-Oppenheimer construites à partir des fonctions approchées déduites de la minimisation de l'énergie de l'état fondamental pour la partie électronique et de celle de l'oscillateur harmonique pour la partie vibrationnelle. Dans ces conditions, pour un mode de vibration donné, les termes d'interaction vibronique ($\psi_i^* H \psi_j$) sont pratiquement égaux au produit du terme d'interaction purement électronique: ($\Phi_i^e H_e \Phi_j^e$) et de l'intégrale de recouvrement des fonctions de vibrations: v_{ij} ¹² appartenant à ce mode. Comme les intégrales v sont nécessairement au plus égales à 1 en valeur absolue, les termes d'interaction vibronique sont plus faibles que les termes d'interaction électronique utilisés usuellement. On remarquera d'autre part que les intégrales v_{ij} dépendent du mode de vibration considéré, si bien que l'interaction entre les deux configurations i et j pourra être forte pour un mode de vibration donné et très faible pour un autre. De ce fait, il sera possible d'observer dans les spectres des systèmes de bandes distincts provenant d'un même saut électronique, celui-ci étant plus ou moins fortement altéré suivant le mode de vibration de la molécule.

L'évaluation exacte des intégrales v nécessite la connaissance des positions d'équilibre des états envisagés ainsi que celle de leur fréquence respective. On peut obtenir par le calcul des indices de liaison des valeurs très acceptables pour la géométrie d'équilibre des divers états.¹⁴ Mais il n'en est pas de même pour les fréquences de vibration qui ne peuvent être obtenues que par une analyse du spectre d'absorption

TABLEAU I.

ou d'émission. Il est cependant facile de voir que lorsque les géométries de deux états sont suffisamment voisines, l'intégrale v est voisine de 1 et que lorsque les géométries sont assez différentes, les intégrales v sont pratiquement nulles. Le calcul exact de ces intégrales étant impossible pour la raison indiquée plus haut, l'un de nous¹² avait proposé de prendre :

$$v = 1, \text{ si les géométries sont suffisamment voisines}$$

$$v = 0, \text{ dans les autres cas.}$$

En fait, une telle solution est trop schématique et il est probable qu'il existe une zone de transition pour laquelle la valeur de v doit être intermédiaire. Pour définir le critère qui servira à établir la coupure entre les divers cas, nous nous adresserons à la valeur moyenne des carrés des différences entre les longueurs de liaisons ou, ce qui revient au même, entre les indices de liaisons π : l_{pq} , relatifs aux états i et j considérés :

$$A_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{(pq)} (l_{pq}^i - l_{pq}^j)^2$$

n étant le nombre de liaisons.

Pratiquement, nous distinguerons trois domaines :

(1) celui qui correspond à des géométries très voisines : $A_{ij} < A_1$ pour lequel nous prendrons : $v = 1$,

(2) celui dans lequel les géométries sont très différentes : $A_{ij} > A_2$, pour lequel nous prendrons : $v = 0$,

(3) le domaine intermédiaire, pour lequel nous prendrons : $v = 0.5$.

Le problème revient alors à déterminer la valeur des bornes A_1 et A_2 . Des essais successifs nous ont conduit aux valeurs suivantes :

$$A_1 = 0.05 \quad A_2 = 0.1$$

qui rendent le mieux compte des résultats expérimentaux. Ces essais ont été conduits sur la série des polyènes linéaires et sur certains hydrocarbures benzéniques condensés.

Un tel procédé bien qu'encore très schématique doit plus se rapprocher de la réalité que ne le font les deux cas limites classiques qui reviennent à prendre tous les v égaux à 1 ou à 0, selon que l'on fait ou ne fait pas d'interaction de configuration. Effectivement, comme nous allons voir, le procédé tel qu'il vient d'être décrit, améliore notablement l'accord avec l'expérience pour les énergies de transition.

Principe du calcul

La méthode utilisée est la méthode LCAO améliorée. Nous avons déterminé par itérations successives la géometrie des molécules à l'aide de la formule : $d(A) = 1.523 - 0.190 l$. Les charges effectives des orbitales atomiques ont été de même déterminées à 0.001 près en accord avec les règles de Slater. Les angles \widehat{CCC} ont été tous supposés égaux à 120° . Un essai a été effectué sur le naphtalène, pour lequel les angles ont été optimisés selon la méthode de Brown et Coller.¹⁵ Les corrections sont de l'ordre du demi-degré et les résultats du calcul n'en sont pratiquement pas affectés.

Tous les calculs ont été programmés et effectués par nos soins sur l'ordinateur Pallas 15 du Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Marseille.

Polyènes

Nous avons étudié les polyènes linéaires de formule générale $C_{2n} H_{2n+2}$ depuis $n = 1$, jusqu'à $n = 8$, sous leur forme complètement *trans*. La plupart des spectres expérimentaux dont nous disposons ont été obtenus en phase liquide dans des solvants tels que l'hexane ou l'isoctane. Une comparaison effectuée pour l'hexatriène et l'octatétrène entre les spectres en phase gazeuse et en solution montre que les hydrocarbures utilisés comme solvant introduisent un effet bathochrome de l'ordre de 0.2 à 0.3 eV. Nous utiliserons ce fait pour évaluer les énergies de transition en phase gazeuse lorsque les données expérimentales feront défaut.

Dans le tableau 1, nous avons indiqué les résultats relatifs aux énergies de transition : les transitions brutes obtenues sans interaction de configuration (énergie, force oscillatrice, symétrie); les énergies de première ionisation; les premières transitions obtenues par interaction vibronique effectuée selon les critères définis plus haut; les énergies obtenues pour les premières transitions en incluant toutes les configurations monoélectroniques, sans tenir compte des facteurs v (c'est ce que nous nommerons "Interaction monoélectronique complète"); et enfin, les valeurs expérimentales.

TABLEAU 2.

| n | q_1 d_{1-2} | q_2 d_{2-3} | q_3 d_{3-4} | q_4 d_{4-5} | q_5 d_{5-6} | q_6 d_{6-7} | q_7 d_{7-8} | q_8 d_{8-9} |
|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 1 1.333 | | | | | | | |
| 2 | 0.983 1.341 | 1.017 1.472 | | | | | | |
| 3 | 0.981 1.341 | 1.018 1.469 | 1.001 1.348 | | | | | |
| 4 | 0.980 1.341 | 1.018 1.469 | 1.000 1.349 | 1.002 1.466 | | | | |
| 5 | 0.980 1.341 | 1.018 1.469 | 0.999 1.349 | 1.002 1.466 | 1.000 1.350 | | | |
| 6 | 0.980 1.341 | 1.018 1.469 | 0.999 1.349 | 1.003 1.466 | 1.000 1.350 | 1.001 1.466 | | |
| 7 | 0.980 1.341 | 1.018 1.469 | 0.999 1.349 | 1.003 1.466 | 0.999 1.350 | 1.001 1.466 | 1.000 1.350 | |
| 8 | 0.980 1.341 | 1.018 1.469 | 0.998 1.349 | 1.003 1.466 | 0.999 1.350 | 1.001 1.466 | 1.000 1.350 | 1.000 1.466 |

Les valeurs indiquées pour les énergies d'ionisation ont été déterminées soit à partir de l'expérience pour les premiers termes, soit par extrapolation à partir de valeurs calculées par Adams et Miller¹⁶ (valeurs entre parenthèses).

Il ressort de l'examen des résultats obtenus que pour la première transition, l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est toujours inférieur à 0·3 eV. On remarquera aussi que l'interaction monoélectronique complète donne des résultats un peu moins bons pour les premiers termes de la série.

Les transitions biélectroniques n'interviennent pas dans l'interaction vibronique telle que nous la faisons : soit elles mettent en jeu des énergies supérieures à l'énergie d'ionisation, soit les états excités correspondants ont des géométries trop différentes. En particulier, l'état fondamental n'est pas affecté. Dans le tableau 2, nous avons indiqué les charges π : q_p , des atomes numérotés à partir de l'extrémité de la chaîne et les distances d_{pq} en Å.

Comme on devait s'y attendre, à part les atomes terminaux très légèrement positifs et ceux immédiatement adjacents très légèrement négatifs, tous les autres sont pratiquement neutres. D'autre part, on observe bien une stabilisation pour les longueurs des "simples" et "doubles liaisons" : 1·47 et 1·35 Å, lorsque la chaîne s'allonge.²⁵

Hydrocarbures aromatiques benzenoïdes

Nous avons étudié les premiers termes des polyacènes (naphtalène, anthracène, naphtacène) ainsi que le phénanthrène et le chrysène. Comme pour les polyènes, ce sont les énergies de transition qui nous serviront de critère. Toutefois ici, l'interprétation des spectres est un peu plus délicate. Comme Klevens et Platt l'ont remarqué, tous les spectres de ces molécules se présentent d'une façon analogue.²³ Ils comprennent en effet toujours trois systèmes de bandes : le premier très faible, le second d'intensité moyenne, le troisième fort. Le premier système peut être entièrement visible comme dans le phénanthrène, mais il est souvent partiellement masqué par le deuxième système d'intensité moyenne (naphtalène, chrysène) ou même entièrement masqué par la bande intense (naphtacène).²⁴ Lorsque ce système est partiellement masqué, nous admettrons qu'il s'étend sur environ 0·8 eV, ce qui nous permettra de situer la transition verticale qui correspond au maximum de l'enveloppe des divers pics formant le système.

Les résultats obtenus pour les premières transitions sont rassemblés dans le tableau 3. Nous leur avons adjoint ceux relatifs au benzène. Comme pour les polyènes, nous avons indiqué les transitions brutes, le résultat de l'interaction vibronique, le résultat de l'interaction monoélectronique complète et les valeurs expérimentales. Une comparaison entre le spectre du naphtalène en phase liquide et en phase gazeuse montre que les spectres en solution présentent un effet bathochrome variant selon les transitions entre 0 et 0·15 eV, la transition de faible intensité semblant la plus affectée. Cet effet se retrouve avec une amplitude de 0·15 eV, pour le naphtacène.²⁴

Les énergies d'ionisation proviennent de déterminations par impact électro-nique.^{35, 36}

Dans l'ensemble, l'accord entre les données expérimentales et les résultats obtenus se révèle satisfaisant pour les deux premiers systèmes. En ce qui concerne le système de forte intensité, dont l'énergie apparaît fortement surestimée après les calculs d'interaction, nous devrons admettre qu'il fait intervenir des niveaux vibroniques en interaction très faible, ce qui entraîne une variation négligeable de l'énergie au cours

TABLEAU 3.

| Nom | Premières transitions | | | | Interaction vibratoire | | | | Interaction totale | | | | Résultats expérimentaux | | | | |
|--------------|-----------------------|-----------------|------------|----------|------------------------|-------|----------|-----------------|--------------------|----------|-----------------|---------|-------------------------|-----------------|----------|--|--|
| | eV | $f(\text{cgs})$ | E.I. eV | eV | $f(\text{cgs})$ | sym. | eV | $f(\text{cgs})$ | sym. | eV | $f(\text{cgs})$ | sym. | eV | $f(\text{cgs})$ | milieu | sym. | |
| Benzène | 2-4 | 6.038 | 0.53 | | 4.94 | 0 | B_{2u} | 3.93 | 0.07 | B_{2u} | 4.95 | 0.0001 | | Gaz | | | |
| | 2-5 | 6.044 | 0.53 | | 4.95 | 0 | B_{1u} | 4.27 | 0.01 | B_{3u} | 4.65 | 0.1 | | B_{2u} | | | |
| | 3-4 | 6.044 | 0.53 | | 7.14 | 1.76 | E_{1u} | 6.07 | 2.03 | B_{3u} | 5.6 | 1 | | B_{3u} | | | |
| | 3-5 | 6.038 | 0.53 | | 7.14 | 1.76 | E_{1u} | | | | | | (22) | | | | |
| Naphthalène | 5-6 | 4.96 | 0.53 | B_{2u} | 4.46 | 0.01 | B_{3u} | 3.93 | 0.07 | B_{2u} | 4.3-4.4 | 0.0005 | | Gaz | B_{3u} | | |
| | 4-6 | 5.18 | 0.84 | B_{3u} | 4.68 | 0.19 | B_{2u} | 4.27 | 0.01 | B_{3u} | 4.65 | 0.18 | | B_{2u} | | | |
| | 5-7 | 5.47 | 0.92 | B_{3u} | 8.26 | 6.03 | 0.84 | B_{2u} | 6.07 | 2.03 | B_{3u} | 5.6 | 1 | | B_{3u} | | |
| | 4-7 | 5.86 | 0.52 | B_{2u} | 6.11 | 1.91 | B_{3u} | 6.24 | 0.70 | B_{2u} | | | (22, 26, 27) | Hydr. | | | |
| Anthracène | 7.8 | 4.13 | 0.52 | B_{2u} | 3.71 | 0.20 | B_{2u} | 3.40 | 0.17 | B_{2u} | 3.5 | 0.1 | | Hydr. | B_{2u} | | |
| | 6-8 | 4.63 | 1.07 | B_{3u} | 4.03 | 0.03 | B_{3u} | 3.73 | 0.03 | B_{3u} | 4.95 | 2.20 | | | B_{3u} | | |
| | 7-9 | 5.04 | 1.23 | B_{3u} | 7.55 | 5.06 | 0.02 | B_{2u} | 4.85 | 0.01 | B_{2u} | 5.7-5.8 | 0.6 | | | ? | |
| | 4-8 | 5.51 | 0.00 | B_{2u} | 5.60 | 2.54 | B_{3u} | 5.41 | 2.83 | B_{3u} | | | (22, 28) | | | | |
| | 77-88 | 6.98 | 0 | A_{1g} | | | | | | | | | | | | | |
| Naphthalène | 9-10 | 3.62 | 0.52 | B_{2u} | 3.31 | 0.29 | B_{2u} | 3.01 | 0.24 | B_{2u} | 2.80 | 0.11 | | EtOH | | | |
| | 6-10 | 5.42 | 0.00 | B_{2u} | 3.91 | 0.07 | B_{3u} | 3.42 | 0.06 | B_{3u} | 3.0 | | | Gaz | | | |
| | 7-10 | 4.30 | 1.24 | B_{3u} | 4.88 | 0.06 | B_{2u} | 4.54 | 0.04 | B_{2u} | 4.2 | 0.11 | | EtOH | | | |
| | 9-12 | 4.80 | 1.47 | B_{3u} | 5.24 | 2.93 | B_{3u} | 4.96 | 3.43 | B_{3u} | 4.5 | 1.35 | | | | | |
| | 99-1010 | 6.03 | | A_{1g} | | | | | | | | | (24, 31, 29) | | | | |
| Phénanthrène | 7-8 | 4.72 | 0.96 | B_1 | 4.18 | 0.14 | B_1 | 3.68 | 0.07 | B_1 | 3.8 | 0.0003 | | Hydr. | A_1 | | |
| | 6-9 | 5.14 | 0.81 | B_1 | 8.03 | 4.21 | A_1 | 4.05 | 0.004 | A_1 | 4.25 | 0.18 | | | B_1 | | |
| | 6-8 | 5.15 | 0.52 | A_1 | 4.90 | 0.003 | A_1 | 4.54 | 0.001 | A_1 | 4.95 | 1 | | | ? | | |
| | 7-9 | 5.38 | 0.53 | A_1 | 4.91 | 0.13 | B_1 | 4.71 | 0.02 | B_1 | 6.1 | ? | | | (22) | | |
| Chrysène | 9-10 | 4.42 | 0.84 | B | 3.76 | 0.20 | B | | | | 3.8 | 0.005 | | Gaz | | | |
| | 8-10 | 4.94 | 0.87 | B | 4.08 | 0.01 | B | | | | 4.0-4.1 | 0.36 | | | | | |
| | 9-11 | 5.17 | 0.93 | B | 8.01 | 4.89 | 0.77 | B | | | 4.9 | 1.29 | | | | | |
| | 8-11 | 5.44 | 0.80 | B | 5.37 | 1.67 | B | | | | 5.6 | 0.7 | | Hydr. | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | (24, 30) | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | Transitions de symétrie A_1 , interdites, au-delà de 5 eV. | |

de l'interaction. Dans le cas du benzène, la situation est identique, mais les deux premiers systèmes (B_{2u} , B_{1u}) correspondant à des transitions interdites, sont pratiquement confondus vers 4.9 eV, alors que la bande *moyenne* située à 6 eV équivaut à la bande *intense* des carbures aromatiques supérieurs.

TABLEAU 4.

| Nom | Charges | distances | | Distances expérimentales | |
|--------------|---------|-----------|-------|--------------------------|-------|
| Naphtalène | 1 | 0.992 | 1-2 | 1.37 | 1.364 |
| | 2 | 0.995 | 2-3 | 1.42 | 1.415 |
| | 9 | 1.027 | 1-9 | 1.43 | 1.421 |
| | | | 9-10 | 1.41 | 1.418 |
| | | | | | 1.420 |
| | | | | | (32) |
| Anthracène | 1 | 0.992 | 1-2 | 1.36 | 1.368 |
| | 2 | 0.993 | 2-3 | 1.44 | 1.419 |
| | 9 | 0.978 | 1-11 | 1.45 | 1.436 |
| | 11 | 1.026 | 9-11 | 1.40 | 1.399 |
| | | | 11-12 | 1.42 | 1.428 |
| | | | | | 1.425 |
| | | | | | (32) |
| Naphtacène | 1 | 0.993 | 1-2 | 1.36 | 1.385 |
| | 2 | 0.992 | 2-3 | 1.44 | 1.479 |
| | 12 | 0.976 | 1-13 | 1.45 | 1.431 |
| | 13 | 1.025 | 12-13 | 1.39 | 1.398 |
| | 16 | 1.029 | 12-16 | 1.42 | 1.409 |
| | | | 13-14 | 1.43 | 1.439 |
| | | | 15-16 | 1.42 | 1.475 |
| | | | | | (33) |
| Phénanthrène | 1 | 0.991 | 1-2 | 1.38 | |
| | 2 | 0.995 | 1-11 | 1.42 | |
| | 3 | 0.992 | 2-3 | 1.41 | |
| | 4 | 0.990 | 3-4 | 1.38 | |
| | 10 | 0.988 | 4-12 | 1.41 | |
| | 11 | 1.021 | 9-10 | 1.36 | |
| | 12 | 1.023 | 10-11 | 1.45 | |
| | | | 11-12 | 1.40 | |
| | | | 12-13 | 1.46 | |
| Chrysène | 1 | 0.990 | 1-2 | 1.38 | 1.361 |
| | 2 | 0.992 | 1-13 | 1.42 | 1.427 |
| | 3 | 0.993 | 2-3 | 1.41 | 1.392 |
| | 4 | 0.989 | 3-4 | 1.38 | 1.379 |
| | 11 | 0.986 | 4-14 | 1.42 | 1.405 |
| | 12 | 0.987 | 11-16 | 1.44 | 1.423 |
| | 13 | 1.023 | 11-12 | 1.36 | 1.365 |
| | 14 | 1.025 | 12-13 | 1.44 | 1.418 |
| | 15 | 1.015 | 13-14 | 1.40 | 1.406 |
| | | | 14-15 | 1.45 | 1.465 |
| | | | 15-16 | 1.39 | 1.397 |
| | | | | | (34) |

On constate cependant une légère détérioration de cet accord lorsque le nombre d'atomes devient élevé: surestimation de l'énergie de la première transition du naphtacène, inversion des deux premiers systèmes du chrysène. On doit malgré tout remarquer l'amélioration certaine apportée par l'interaction vibronique, par rapport aux résultats obtenus par l'interaction monoélectronique complète classique. Le cas du naphtalène et celui du phénanthrène sont très nets.

Pour l'anthracène et le naphtacène, on doit faire intervenir la première transition biélectronique, de symétrie A_1 . Celle-ci donne lieu à une interaction avec le fondamental, dont les caractéristiques ne sont pratiquement pas modifiées par rapport au calcul brut. Les résultats (charges π et distances interatomiques) sont rassemblés dans le tableau 4. La numérotation utilisée est celle de Coulson et Streitwieser.³⁷

Remerciements—Nous tenons à remercier le Docteur M. Bonnet pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée lors de la programmation de la méthode.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- ² A. Julg, *J. Chim. Phys.* **57**, 19 (1960).
- ³ A. Julg, *Theoret. Chim. Acta* **2**, 134 (1964).
- ⁴ A. Julg, *Ibid.* **6**, 26 (1966).
- ⁵ J. M. Parks and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **28**, 335 (1958).
- ⁶ S. Bratoz, *C.R. Acad. Sci., Paris* **256**, 5298 (1963).
- ⁷ A. Julg, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 25 (1963).
- ⁸ A. Julg et P. Francois, *C.R. Acad. Sci., Paris* **258**, 2067 (1964).
- ⁹ J. C. Béry et M. Bonnet, *Ibid.* **258**, 1805 (1964).
- ¹⁰ J. Cizek et A. Pellégnati, *International Journal of Quantum Chemistry* **1**, 653 (1967).
- ¹¹ M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- ¹² A. Julg, *J. Chim. phys.* **62**, 1372 (1965).
- ¹³ A. Julg, *Ibid.* **63**, 1459 (1966).
- ¹⁴ A. Julg, *Ibid.* **65**, 541 (1968).
- ¹⁵ R. D. Brown and B. A. W. Coller, *Theoret. Chim. Acta* **7**, 259 (1967).
- ¹⁶ O. W. Adams and R. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 404 (1966).
- ¹⁷ F. G. Woods and L. H. Schwartzman, *Ibid.* **71**, 1396 (1949).
- ¹⁸ F. Sondheimer, D. Ben-Efraim and R. Wolovsky, *Ibid.* **83**, 1675 (1961).
- ¹⁹ N. L. Allinger and M. A. Miller, *Ibid.* **86**, 2811 (1964).
- ²⁰ H. Schuler, E. Lutz und G. Arnold, *Spectrochim. Acta* **17**, 1043 (1961).
- ²¹ D. F. Eva's, *J. Chem. Soc.* 2566 (1961).
- ²² *American Petroleum Research Project* **44**, Serial number 39, 65, 91, 92.
- ²³ H. B. Klevens and J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 470 (1949).
- ²⁴ R. S. Becker, I. S. Singh and E. A. Jackson, *Ibid.* **38**, 2144 (1963).
- ²⁵ H. C. Longuet-Higgins, F.R.S. and L. Salem, *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 172 (1959).
- ²⁶ T. Abe, Y. Amako, T. Nishioka and H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 845 (1966).
- ²⁷ H. Sponer and C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **23**, 646 (1955).
- ²⁸ K. Fukui, K. Morokuma and T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 853 (1959).
- ²⁹ A. Bree and L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.* 5206 (1960).
- ³⁰ W. Conway and D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2229 (1956).
- ³¹ A. Etienne et B. Rutimayer, *Bull. Soc. Chim.* 1588 (1956).
- ³² O. Bastiansen and P. N. Skancke, *Advances in Chemical Physics* III Interscience, N.Y.
- ³³ J. M. Robertson, V. C. Sinclair and J. Trotter, *Acta Cryst.* **14**, 697 (1961).
- ³⁴ D. M. Burns and J. Iball, *Proc. Roy. Soc. A* **257**, 491 (1960).
- ³⁵ M. E. Wacks, *J. Chem. Phys.* **41**, 1661 (1964).
- ³⁶ M. E. Wacks and V. H. Dibeler, *Ibid.* **31**, 1557 (1959).
- ³⁷ C. A. Coulson and A. Streitwieser, Jr., *Dictionary of π -Electron Calculations*, Pergamon Press, Oxford