

NOTE SUR LA CORRÉLATION DES ÉLECTRONS  $\pi$   
EN COLORANTS ORGANIQUES. II<sup>10)</sup>

ÉI ITI TAKIZAWA

*Section de Dynamique*

et

NOBUHISA IMAI

*Section de Chimie Appliquée*

(Reçu le 30 Mai, 1953)

Si l'on considère une molécule à plusieurs électrons, l'énergie potentielle  $V$  du système est une fonction des coordonnées  $\mathbf{r}_j$  ( $j=1, 2, \dots, n$ ) des  $n$  électrons, et l'équation ondulatoire de SCHRÖDINGER donnant la fonction d'onde spatiale  $\Phi$  s'est écrit:

$$\sum_{j=1}^n \Delta_j \Phi + (E - V) \Phi = 0, \quad (1)$$

où  $\Delta_j$  est l'opérateur de Laplace du  $j$ -ième électron. Cette équation ne peut, en générale, être résolue directement. Une assomption, selon laquelle chaque électron se meut dans un champ du potentiel déterminé qui ne dépend pas des coordonnées des autres électrons, conduit à la séparation d'équations:

$$\Delta_j \varphi_j(\mathbf{r}_j) + (E_j - V_j(\mathbf{r}_j)) \varphi_j(\mathbf{r}_j) = 0, \quad (2)$$

et

$$\Phi = \prod_{j=1}^n \varphi_j(\mathbf{r}_j). \quad (3)$$

L'énergie totale est alors de la forme:

$$E = \sum_{j=1}^n E_j, \quad (4)$$

$E_j$  étant les énergies de chacun des électrons dans leurs états  $j$  ( $j=1, 2, \dots, n$ ).

Considérons une molécule organique à longue chaîne, par exemple polyméthine symétrique, et supposons ses électrons  $\pi$ , qui se trouvent facilement dans un état agité. Ces électrons paraissent courir le long de la chaîne des doubles liaisons conjuguées dans la molécule, comme s'ils formaient *du gaz*<sup>1)</sup> *des électrons*. C'est-à-dire, on prend l'assomption *du modèle des électrons libres*<sup>1) 2)</sup> dans la molécule.

Si l'on a un système axialement symétrique, l'équation (1) ou les équations (2) sont représentées avec les formes suivantes dans la molécule:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi_1(z) + (E_1 - V_1(z)) \varphi_1(z) = 0, \quad (5)$$

et

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \varphi_2(r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \varphi_2(r) + (E_2 - V_2(r)) \varphi_2(r) = 0, \quad (6)$$

sous cette condition-ci:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} = 0, \quad (\vartheta \text{ est l'argument})$$

et  $z$  est l'axe et  $r$ , un rayon de la molécule.

Souposons encore le potentiel,<sup>1)</sup>

$$V_1(z) = \begin{cases} \text{constant} & \text{en } 0 \leq z \leq L, \\ & L \text{ est la longueur de la chaîne,} \\ + \infty & \text{en autre cas,} \end{cases} \quad (7)$$

quand on traite les électrons dans un des molécules, par exemple polyméthines symétriques.

Selon (5) et (7), on a, par suite, la solution et l'énergie propre:

$$\varphi_1(z) = \sin \frac{n\pi}{L} z, \quad (8)$$

$$E_1 = \frac{n^2}{L^2} \pi^2, \quad (9)$$

où  $n$  est un numéro des niveaux de l'énergie dans la direction axiale.

En la solution de (6), on a naturellement un grand nombre des niveaux de l'énergie dans la direction radiale de la molécule. L'apparition des niveaux de l'énergie *dans la direction radiale*<sup>7)</sup> est utile et très intéressante, lorsque'on discute les propriétés moléculaires, par exemple la couleur, etc. Cette apparition des niveaux de l'énergie dans les directions *radiale* et *axiale*, doit causer l'*anisotropie* des propriétés moléculaires, comme la dichroïsme ou la diamagnétisme anisotrope ou l'agitation asymétrique entre deux molécules dans le champ électrique mutuellement opératif (polarisation mutuelle).

Quant à une assumption dans le potentiel radialement effectif, un des auteurs, Imai, considère:

$$V_2(r) = \alpha \cdot \log \beta r, \quad \text{en } a \leq r \leq b, \quad (\alpha, \beta \text{ constantes}), \quad (10)$$

sous les conditions:

$$\varphi_2(b) = 0,$$

et

$$\varphi_2(a) = 0, \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial a} = 0.$$

L'équation (10) est un potentiel dans le champ axialement symétrique. La forme (10), donne les effets de la chaîne principale composée d'atomes négativement chargés, et ceux des électrons  $\sigma$  qui composent les liaisons simples en doubles liaisons conjuguées. Mais on ne considère pas que ce potentiel (10) admet suffisamment des effets des autres électrons  $\pi$ . Ces effets peut-être doivent former un champ électrique après la moyenne des effets des autres électrons sur l'espace total.

L'assomption de *l'électron libre*  $\pi$  signifie que les interactions entre des électrons sont négligeables, mais cette assomption du gaz des électrons n'est pas exacte.

Puis on y introduit les interactions ou les corrélations en utilisant la méthode de perturbation, au cas où les interactions sont relativement petites. En générale, les actions perturbatrices nonlinéaires ne sont pas très petites, par conséquent il faut essayer d'autres méthodes, comme celles des variations, celles de TOMONAGA<sup>3)</sup> et d'ARAKI,<sup>4)</sup> et la méthode présentée par l'un des auteurs.<sup>5)</sup>

Les méthodes directes de résolution ne sont pas données ici, mais les auteurs veulent présenter une assomption que voici

$$V_2(r) = \alpha e^{-\kappa r} \cdot \log \beta r, \quad (\alpha, \beta, \text{ et } \kappa \text{ étant constantes}) \quad (11)$$

ou

$$V_2(r) = \alpha K_0(\kappa r), \quad (\alpha \text{ et } \kappa \text{ étant constantes}) \quad (12)$$

où  $K_0$  est une des fonctions cylindriques. (11) et (12) ressemblent à l'assomption présentée par MACKE.<sup>6)</sup>

Une autre suggestion concernant l'assomption sur le potentiel est, pour ainsi dire, « statistique », et cette suggestion dans l'équation (1) ou (2) s'écrit comme

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_l \int \phi_{(\mathbf{r}_j)}^{(l)*} U_{ij} \phi_{(\mathbf{r}_j)}^{(l)} \cdot e^{-E_l/\alpha} d\tau_j, \quad (\alpha \text{ étant une constante}) \quad (13)$$

où  $U_{ij}$  est les potentiels d'interaction entre des électrons  $i$  et  $j$ , et  $\phi^{(l)}$  la fonction ondulatoire des électrons chez niveau  $l$ . L'énergie  $E_l$  chez niveau  $l$ , s'écrit

$$E_l = \int \phi^{(l)*} V \phi^{(l)} d\tau_j, \quad (14)$$

où l'intégration couvre l'espace total.

Car cette approximation est très différente de celle de HARTREE ou de BLOCH, ce qui est digne de remarquer spécialement ici que cette approximation se conduit d'après l'idée qui n'est pas purement « quantique » mais « statistique ». L'assomption (13) est peut-être utilisée pour le système à plusieurs électrons, ou pour celui à petite différence des niveaux d'énergie, qui montre les propriétés moléculaires similaires aux métaux, comme les molécules organiques géantes et peut-être ce qui est dit « MARKITE ».<sup>8)</sup> C'est bien connu que des protéines et des colorants organiques se conduisent comme des semi-conducteurs,<sup>9)</sup> mais que « MARKITE » est distingué à cause de sa très haut *conductivité électrique*.

Et, si nécessaire, on peut prendre au lieu de (13)

$$V(\mathbf{r}_i) = f(\phi_i^* \phi_i). \quad (15)$$

En ce dernier cas, on peut développer (15) en série puissance, et on obtient cette forme:

$$V = \alpha + \beta \phi_i^* \phi_i + \gamma \phi_i^{*2} \phi_i^2 + \dots, \quad (16)$$

avec les constantes  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ . Omettant les termes  $O(\phi^{*2} \phi^2)$  et ceux à plus haut degré, on obtient l'équation fondamentale, qui a été déjà utilisée par l'un des auteurs.<sup>10)</sup> Les détails précis des résultats obtenus en utilisant les potentiels précédés (10)~(13), seront publiés bientôt en ce mémoire.

À la fin de la présente note les auteurs veulent exprimer leur reconnaissance profonde à M. le Professeur Z. Sakadi pour des discussions instructives et des suggestions à ce travail. Les auteurs tiennent également à remercier vivement MM. les Professeurs S. Oka, I. Oshida, I. Kagawa, T. Mine, et F. Oosawa pour leurs intérêts à ce travail et pour leurs encouragements qu'ils ont donnés toujours aux auteurs avec bonté.

Ce travail était financièrement soutenu de la Concession des Recherches Scientifique du Ministère de l'Instruction Publique du Japon.

### Références et Remarques

- 1) H. Kuhn: *Helv. Chim. Acta* **31** (1948), 1441.  
 H. Kuhn: *J. Chem. Phys.* **16** (1948), 840.  
 N. S. Bayliss: *J. Chem. Phys.* **16** (1948), 287.  
 W. T. Simpson: *J. Chem. Phys.* **16** (1948), 1124.  
 W. T. Simpson: *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 1218.  
 J. R. Platt: *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 484.  
 H. Kuhn: *Chimica* **2** (1948), 11.  
 H. Kuhn: *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 1198.
- 2) par exemple, A. Sommerfeld et H. Bethe: *Handbuch der Physik*. Bd. **24** (1933), 2-ième édition.
- 3) S. Tomonaga: *Prog. Theor. Phys.* **5** (1950), 544.
- 4) G. Araki et T. Murai: *Prog. Theor. Phys.* **8** (1952), 639.
- 5) É. I. Takizawa: *Memo. Fac. Engineering, Nagoya Univ.* **5** (1953), 49.
- 6) W. Macke: *Z. f. Naturforschng.* **5a** (1950), 192.  
 L'assomption de (11) ou (12) des auteurs vise à considérer aussi l'effet d'écran des électrons que dans la methode de Macke.
- 7) H. Kuhn: *Helv. Chim. Acta* **34** (1951), 2371.  
 La présente proposition (6), qui introduit une nouvelle sorte de l'énergie potentielle *radiale*, a le caractère de la direction toute différente idéalement et spatialement de la proposition de Kuhn.
- 8) M. A. Coler *et al.*: *Chem. Indust.* **64** (1949), 741; *Electronics* **22** (1949), 96; *Proc. I. R. E.* **38** (1950), 117; *Electr. Manufacturing* **44** (1949), 60, 170, 172, 174, 176, 178, 180; *Engineer's Digest* **10** (1949), 441.
- 9) W. Hallwachs: *Handbuch der Radiologie*. Bd. **III** (Leipzig, 1916).  
 A. T. Vartanyan: *Zhur. Fiz. Khim.* **22** (1948), 769; **20** (1945), 1065.  
 A. T. Vartanyan: *Acta Physicochem. URSS* **22** (1947).  
 H. Akamatu et H. Inokuchi: *J. Chem. Phys.* **18** (1950), 810.  
 A. Szent-Györgyi: *Science* **93** (1941), 609.  
 A. Szent-Györgyi: *Nature* **157** (1946), 875.  
 A. Szent-Györgyi: *Chemistry of Muscular Contraction*. (New York, 1951), 2-ième édition.  
 A. Szent-Györgyi: *Nature of Life*. (New York, 1948), First Lecture.
- 10) É. I. Takizawa: *Memo. Fac. Engineering, Nagoya Univ.* **4** (1952), 216.  
 Ce travail se nomme Note I. sur la corrélation des électrons par les auteurs.