



HAL
open science

Application de methodes de calcul numérique a la détermination de fonctions d'ondes moléculaires

Jérôme Douady

► **To cite this version:**

Jérôme Douady. Application de methodes de calcul numérique a la détermination de fonctions d'ondes moléculaires. Modélisation et simulation. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1969. Français. NNT: . tel-00281595

HAL Id: tel-00281595

<https://theses.hal.science/tel-00281595>

Submitted on 23 May 2008

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.

THÈSE

DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

**Application de méthodes de calcul numérique à la
détermination de fonctions d'onde moléculaires**

Jérôme DOUADY

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de Docteur de 3e cycle

de Chimie Physique Quantique

par

Jérôme DOUADY

APPLICATION DE METHODES DE CALCUL NUMERIQUE
A LA DETERMINATION DE FONCTIONS D'ONDE MOLECULAIRES

Soutenu le 5 septembre 1969

devant la Commission d'Examen

MM. A. RASSAT, Président

G. BERTHIER

N. GASTINEL Examineur

J. TERRIER

DOYEN HONORAIRE : Monsieur MORET

DOYEN : Monsieur BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL Louis	Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chimie Organique
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
BENOIT Jean	Radioélectricité
CHENE Marcel	Chimie Papetière
FELICI Noël	Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Botanique
FALLOT Maurice	Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
SOUTIF Michel	Physique Générale
CRAYA Antoine	Hydrodynamique
REULOS René	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chimie Minérale
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie Animale
PILLET E.	Physique Industrielle & Electrotechnique
YOCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
GERBER Robert	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
BARJON Robert	Physique Nucléaire
BARBIER Jean-Claude	Physique
SILBER R.	Mécanique des Fluides
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
KLEIN Joseph	Mathématiques
VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
ARNAUD Paul	Chimie
SENGEL Philippe	Zoologie
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la Cellulose
BRISSONNEAU P.	Physique
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme KOFLER Lucie	Botanique
DEGRANGE Charles	Zoologie
PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
RASSAT André	Chimie Systématique
DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
LACAZE Albert	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GIDON P.
GIRAUD P.
PERRET R.
Mme BARBIER M.J.
Mme SOUTIF J.
COHEN Joseph
DEPASSEL R.
GASTINEL Noël
GLENAT René
BARRA Jean
COUMES André
PERRIAUX Jacques
ROBERT André
BIAREZ Jean
BONNET Georges
CAUQUIS Georges
BONNETAIN Lucien
DEPOMMIER Pierre
HACQUES Gérard
POLOUJADOFF Michel
Mme KAHANE Josette
Mme BONNIER J.M.
VALENTIN Jacques
PAYAN Jean-Jacques

Géologie et Minéralogie
Géologie
Servomécanisme
Electrochimie
Physique
Electrotechnique
Mécanique des Fluides
Mathématiques Appliquées
Chimie
Mathématiques Appliquées
Electronique
Géologie et Minéralogie
Chimie Papetière
Mécanique Physique
Electronique
Chimie Générale
Chimie Minérale
Physique Nucléaire et Génie Atomique
Calcul Numérique
Electrotechnique
Physique
Chimie
Physique
Mathématiques

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. NAPP-ZINN
RODRIGUES Alexandre
STANDING Kenneth

Botanique
Mathématiques Pures
Physique Nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES

MM. LANCIA Roland
DEPORTES C.
Mme BOUCHE Liane
SARROT-REYNAULD J.
KAHANE André
DOLIQUE Jean-Michel
BRIERE Georges
DESRE Georges
LAJZEROWICZ
BERTRANDIAS J.P.
LAURENT P.
Mme BERTRANDIAS Françoise
LONGEQUEUE J.P.
SOHM Jean-Claude
ZADWORNÝ François
DURAND F.
CARLIER Georges
AUBERT Georges
DELPUECH Jean-Jacques
PFISTER Jean-Claude
CHIBON P.
IDELMAN S.
BOUVARD Maurice
RICHARD Lucien
PELMONT Jean
BLOCH Daniel

Physique Atomique
Chimie
Mathématiques
Géologie Propédeutique
Physique Générale
Electronique
Physique
Chimie
Physique
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Pures
Physique
Electrochimie
Electronique
Chimie Physique
Biologie Végétale
Physique
Chimie Organique
Physique
Biologie Animale
Physiologie Animale
Hydrologie
Botanique
Physiologie Animale
Electrotechnique I.P.

MAITRES DE CONFERENCES (suite)

MM. BOUSSARD Jean-Claude
MOREAU René
BRUGEL L.
SIBILLE R.
ARMAND Yves
BOLLLET Louis
KUHNS Gérard
GERMAIN Jean-Pierre
CONTE René
JOLY Jean-René
Mlle PIERY Yvette
BERNARD Alain

Mathématiques Appliquées I.P.
Hydraulique I.P.
Energétique I.U.T.
Construction Mécanique I.U.T.
Chimie I.U.T.
Informatique I.U.T.
Energétique I.U.T.
Construction Mécanique I.U.T.
Thermodynamique
Mathématiques Pures
Biologie Animale
Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.
CHEEKE John
YAMADA O.
NATR Lubomir
NAYLOR Arch
SILBER Léo
NOZAKI Akihiro
RUTLEDGE Joseph
DONOHO Paul
EGGER Kurt

Mécanique des Fluides
Thermodynamique
Physique du Solide
Biologie Végétale
Physique Industrielle
Radioélectricité
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Appliquées
Physique Générale
Biologie Végétale

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur le Professeur RASSAT qui m'a accueilli dans son laboratoire de Chimie Organique Physique et qui a permis, par son soutien constant, la réalisation de ce travail.

Je remercie tout spécialement Monsieur BERTHIER, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui m'a guidé tout au long de ce travail par ses conseils et ses suggestions.

Je remercie très vivement Monsieur TERRIER, Chef du Laboratoire de Calcul Numérique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée au cours de la réalisation de ce travail.

Monsieur le Professeur GASTINEL a bien voulu juger cette thèse. Je le prie de bien vouloir accepter le témoignage de ma reconnaissance.

Je remercie Messieurs LEMAIRE, LEVI et MILLIE pour l'aide généreuse qu'ils m'ont prodiguée.

Je tiens à remercier spécialement Messieurs ELLINGER et SUBRA pour la collaboration constante qu'il m'ont apportée tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que tous mes camarades et Mesdames les secrétaires du laboratoire pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer.

Je remercie Messieurs GILBERT, SCHAUER, RELAVE et FILIPPI dont les conseils m'ont été très utiles pour la réalisation des programmes de calcul.

Enfin, je remercie tout particulièrement Madame MORELLO qui a réalisé la dactylographie de ce texte.

TABLE DES MATIERES

	Pages
Ie Partie - Exposé de la méthode	
1. Introduction	1
2. Expression de la fonction d'onde et de l'hamiltonien	4
3. Expression de l'énergie	11
4. Détermination du minimum de l'énergie par la méthode des variations	16
5. Etude de la fonction d'onde	22
 Iie Partie - Mise en oeuvre de la méthode	
1. Détermination des intégrales de recouvrement	37
2. Détermination des intégrales de moment dipolaire	51
3. Détermination de l'hamiltonien effectif	56
4. Localisation des orbitales moléculaires	66
 IIIe Partie - Programmation de la méthode	
Programmes	67
 IVe Partie - Application de la méthode	
1. Introduction	80
2. Géométrie	81
3. Résultats	81
 Ve Partie -	
Conclusion	111

Ière Partie

EXPOSE DE LA METHODE DE

CALCUL

I - I N T R O D U C T I O N

L'un des buts de la chimie quantique est la recherche de la solution approchée de l'équation de SCHRÖDINGER.

$$H\psi = E\psi \quad (I,1)$$

pour un système de n électrons et de N noyaux; H étant l'opérateur hamiltonien du système; ψ et E étant les fonctions propres et les valeurs propres associées à cet opérateur.

L'opérateur H est la somme de deux opérateurs : un opérateur énergie cinétique T , et un opérateur énergie potentielle V .

Pour simplifier l'écriture de ces opérateurs, on utilise le système d'unité atomique, où

- l'unité de masse = masse de l'électron
- l'unité de longueur = rayon de BOHR a_0 , soit 0,529 Å
- l'unité de charge = charge de l'électron e
- l'unité d'énergie = $\frac{e^2}{a_0}$ soit 27,21 eV.
- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$, où h est la constante de PLANCK.

Pour le système de n électrons ν et de N noyaux M de charge Z_M , l'opérateur H s'écrit : (1)

$$H = \sum_{\nu=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\nu}^2 - \sum_{M=1}^N \frac{Z_M}{r_{M,\nu}} \right) + \sum_{\substack{\mu,\nu=1 \\ \mu < \nu}}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\substack{L,M=1 \\ L < M}}^N \frac{Z_L Z_M}{r_{L,M}} \quad (I,2)$$

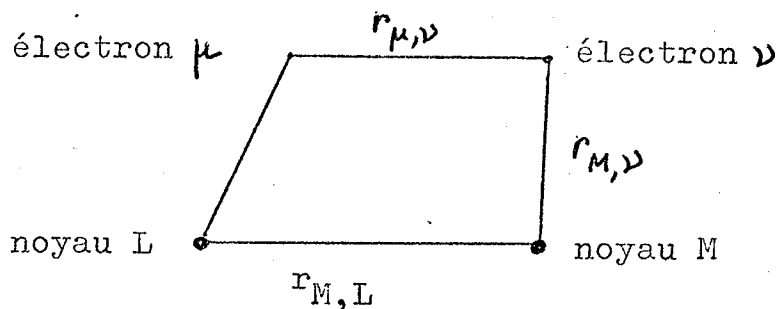
où $-\frac{1}{2} \nabla_{\nu}^2$ est l'opérateur énergie cinétique de l'électron ν

$\frac{Z_M}{r_{M,\nu}}$ représente l'attraction électrique de l'électron ν par le noyau M.

$\frac{1}{r_{\mu,\nu}}$ représente la répulsion électrostatique des électrons μ et ν .

$\frac{Z_L Z_M}{r_{L,M}}$ Représente la répulsion électrostatique des noyaux L et M.

Les distances $r_{M,L}$, $r_{M,\nu}$ et $r_{\mu,\nu}$ sont représentées sur le schéma suivant :



Cet opérateur est linéaire et hermitique.

à la suite des "opérateurs fonctionnels" sur lequel "opère" cet opérateur.

Limitation théorique de l'opérateur H :

Cet opérateur est non relativiste. Il néglige l'énergie cinétique des noyaux. Il ne fait pas intervenir le spin des électrons et néglige les interactions magnétiques qui sont très inférieures aux interactions électriques (de l'ordre de 10^{-4}).

La résolution approchée de l'équation de SCHRODINGER s'effectue par une méthode variationnelle en

considérant la fonction d'onde Ψ comme une fonction de 4 x n variables :

3 x n variables de position et n variables de spin, soit

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \dots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n)$$

Notons par :

(T) l'ensemble des variables $x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \dots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n$,

t_i l'ensemble des variables x_i, y_i, z_i, σ_i (vecteur)

v_i l'ensemble des variables x_i, y_i, z_i .

La méthode variationnelle employée consiste à déterminer les variables de (T) réalisant le minimum du rapport :

(2)

$$E(\Psi) = \frac{\int \Psi^*(T) \cdot H \cdot \Psi(T) dT}{\int \Psi^*(T) \cdot \Psi(T) dT} \quad (I, 3)$$

971
pour voir plus

c'est peut-être l'ensemble des fonctions

Ψ que ce minimum est cherché

- II -

EXPRESSION DE LA FONCTION

D'ONDE ET DE L'HAMILTONIEN

A - EXPRESSION DE LA FONCTION D'ONDE

On peut développer les solutions $\psi(T)$ de l'équation de SCHRODINGER (I, 1) en séries par rapport à une base de fonctions $\tilde{\phi}_K(T)$:

$$\psi(T) = \sum_{K=0}^{\infty} d_K \tilde{\phi}_K(T) \quad (\text{II, 1})$$

Les fonctions $\tilde{\phi}_K(T)$ doivent vérifier des conditions aux limites compatibles avec les conditions imposées à la fonction d'onde $\psi(T)$. Pour rendre compte du principe d'indiscernabilité des électrons du système et de la statistique de FERMI-DIRAC, on prend comme fonctions $\tilde{\phi}_K(T)$ des produits antisymétriques de fonctions monoélectroniques $\varphi_i(t)$ dépendant des coordonnées d'espace et de spin d'un seul électron :

$$\tilde{\phi}_K(T) = \sum_p (-1)^P \varphi_{K_1}(t_{i_1}) \cdot \varphi_{K_2}(t_{i_2}) \cdots \varphi_{K_n}(t_{i_n}) \quad (\text{II, 2})$$

\uparrow
 h

la sommation étant faite sur toutes les permutations (i_1, i_2, \dots, i_n) de la suite $(1, 2, \dots, n)$, P étant la parité de ces permutations.

On peut représenter $\tilde{\Phi}_K$ par un déterminant appelé déterminant de SLATER :

$$\tilde{\Phi}_K (T) = \left(\frac{1}{n!} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_{K_1} (t_1) & \varphi_{K_2} (t_1) & \dots & \varphi_{K_n} (t_1) \\ \varphi_{K_1} (t_2) & \varphi_{K_2} (t_2) & \dots & \varphi_{K_n} (t_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{K_1} (t_n) & \varphi_{K_2} (t_n) & \dots & \varphi_{K_n} (t_n) \end{vmatrix}$$

(II, 3)

que l'on note encore

$$\tilde{\Phi}_K (T) = \left(\frac{1}{n!} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \varphi_{K_1} \cdot \varphi_{K_2} \dots \varphi_{K_n} \right| ;$$

le facteur $\left(\frac{1}{n!} \right)^{\frac{1}{2}}$ assure la normalisation de la fonction $\tilde{\Phi}_K$.
(à vérifier.)

Cette écriture rend compte du principe d'exclusion de PAULI, la fonction $\tilde{\Phi}_K (T)$ s'annulant lorsque deux colonnes du déterminant sont identiques.

Les fonctions $\varphi_{K_i} (t), i = 1, n$, doivent donc être linéairement indépendantes; on suppose dans toute la suite de ce travail que ces fonctions sont orthonormées.

Quels sont les espaces.

!

B - METHODE DU CHAMP SELF-CONSISTANT

Cette méthode de résolution approchée de l'équation (I, 1) consiste à exprimer la fonction d'onde $\psi(T)$ par un développement limité des fonctions $\tilde{\phi}_K(T)$:

$$\psi(T) = \sum_{K=0}^m d_K \cdot \tilde{\phi}_K(T) \tag{II, 4}$$

A chaque fonction $\tilde{\phi}_K(T)$ on fait correspondre une configuration électronique donnée.

En choisissant soigneusement les spin-orbitales $\phi_{K_i}(t)$, on peut se limiter à une seule configuration $\tilde{\phi}_0(T)$; l'étude du système se ramène alors à celle d'un modèle à particules indépendantes (3).

L'orthonormalisation des fonctions $\phi_{o_i}(t)$ permet d'écrire

$$\int \psi^*(T) \cdot \psi(T) dT = 1$$

C - EXPRESSION DE L'HAMILTONIEN

- Première approximation

Dans tout ce travail, nous supposerons les noyaux immobiles (Hypothèse de BORN-OPPENHEIMER).

L'opérateur $\sum_{\substack{L, M=1 \\ L < M}}^N \frac{Z_L \cdot Z_M}{r_{L, M}}$ intervenant dans la relation

(I, 2) devient alors une constante C_N

et cette relation s'écrit :

$$H = H' + C_N \quad (\text{II, 5})$$

avec

$$H' = \sum_{\nu=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\nu}^2 - \sum_{M=1}^N \frac{Z_M}{r_{M, \nu}} \right) + \sum_{\substack{\mu, \nu=1 \\ \mu < \nu}}^n \frac{1}{r_{\mu, \nu}} \quad (\text{II, 6})$$

On peut noter que :

$$E = \frac{\int \psi^*(T) \cdot (H' + C_N) \cdot \psi(T) \, dT}{\int \psi^*(T) \cdot \psi(T) \, dT} = \frac{\int \psi^*(T) \cdot H' \cdot \psi(T) \, dT}{\int \psi^*(T) \cdot \psi(T) \, dT} + C_N \quad (\text{II, 7})$$

Cette première approximation permet d'utiliser la méthode variationnelle avec l'opérateur H' et d'ajouter la constance C_N au minimum de E ainsi déterminé.

- Deuxième approximation

On peut écrire l'opérateur H' sous la forme d'une somme d'opérateurs monoélectroniques et biélectroniques :

$$H'(\mu, \nu) = \sum_{\nu=1}^n \cdot H_1(\nu) + \sum_{\substack{\mu, \nu=1 \\ \mu < \nu}}^n \cdot H_2(\mu, \nu) \quad (\text{II, 8})$$

avec

$$H_1(\nu) = - \frac{1}{2} \nabla_{\nu}^2 - \sum_{M=1}^N \cdot \frac{Z_M}{r_{M, \nu}} \quad (\text{II, 9})$$

$$\text{et } H_2(\mu, \nu) = \frac{1}{r_{\mu, \nu}} \quad (\text{II, 10})$$

Nous supposerons, dans un premier temps, que $H_2(\mu, \nu)$ est négligeable devant $H_1(\nu)$; cette approximation est à l'origine de la notion de niveaux d'énergie individuels pour les électrons. L'opérateur H' se réduit à la somme de n opérateurs $H_1(\nu)$ n'agissant que sur l'ensemble t_{ν} des variables d'espace de l'électron ν ; on décompose alors chaque spin-orbitale $\varphi_i(t)$ en un produit d'une fonction d'espace $\phi_i(\nu)$, appelée orbitale moléculaire et d'une fonction de spin $f_i(\sigma)$ qui est l'une des fonctions propres $\alpha(\sigma)$ et $\beta(\sigma)$ associées respectivement aux valeurs propres $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ de l'opérateur de spin S_z de l'électron :

$$\Psi_i(t_i) = \phi_i(v_i) \cdot f_i(\sigma_i) \quad (\text{II, 11})$$

Les fonctions $\Psi_i(t)$ étant supposées orthonormées, il en sera de même des fonctions $\phi_i(v)$ et $f_i(\sigma)$.

Nous devons alors résoudre le système d'équation suivant :

$$H_1(i) \cdot \phi_i(v_i) = e_i \phi_i(v_i) \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{II, 12})$$

Approximation L.C.A.O.

Dans le cas des atomes, la résolution du système (II, 12) est simplifiée par l'existence d'un centre de symétrie; par contre, dans les molécules, la disparition de ce centre de symétrie rend la résolution de ce système extrêmement difficile et on introduit alors une nouvelle approximation en développant chaque orbitale moléculaire $\phi_i(t)$ par rapport à une base finie de fonctions $\chi_p(v)$ appelées orbitales atomiques

$$\phi_i(v) = \sum_{p=1}^L c_{pi} \cdot \chi_p(v) \quad (\text{II, 13})$$

$$i = 1, 2, \dots, n.$$

Les orbitales moléculaires étant linéairement indépendantes, cela impose la condition suivante: (2)

$$L \geq n$$

EXPRESSION ANALYTIQUE DES ORBITALES ATOMIQUES.

On utilise des orbitales atomiques de type SLATER qui s'expriment en coordonnées sphériques par la relation :

$$\chi_p = N_p r^n \cdot \exp(-\xi \cdot r) \cdot Y_l^{|m_l|}(\theta, \phi) \quad (\text{II, I4})$$

La détermination des paramètres N_p , n , ξ , et des fonctions sphériques $Y_l^{|m_l|}$ a été étudiée par SLATER (4), ZENER (5), DUNCANSON(6), MORSE (7) et TUBIS (8).

Reprenant les travaux de MORSE et TUBIS, SLATER (9) a proposé la forme analytique suivante :

$$\chi_p^{n,1,\lambda} = N_{n,1} \cdot r^{n-1} \cdot \exp(-Z_{\text{eff}} \cdot r/a_0) \cdot Y_l^\lambda(\theta, \phi) \quad (\text{II, I5})$$

où n , l , m_l sont respectivement les nombres quantiques principaux, azimuthaux et magnétiques;

$\lambda = |m_l|$ est le nombre quantique diatomique.

$N_{n,1}$ est une constante dépendant des nombres quantiques n et l .

Z_{eff} est la charge nucléaire effective que l'on peut évaluer pour toute orbitale atomique par la règle de SLATER (9).

- III - EXPRESSION DE L'ENERGIE

Dans l'expression de l'hamiltonien $H' (\mu, \nu)$ définie par la relation (II - 8), nous avons négligé l'opérateur $H_2 (\mu, \nu)$ afin d'exprimer la fonction d'onde Ψ sous la forme d'un déterminant de SLATER.

Le problème consiste maintenant à résoudre de manière approchée l'équation de SCHRÖDINGER (I - 1) en tenant compte de l'opérateur $H_2 (\mu, \nu)$, et en conservant l'expression de Ψ sous la forme du déterminant de SLATER défini par la relation (II - 3). Nous devons donc minimiser l'expression :

$$E (\Psi) = \frac{\int \Psi^*(T) \cdot H' (\mu, \nu) \cdot \Psi(T) \cdot dT}{\int \Psi^*(T) \cdot \Psi(T) \cdot dT} \quad (\text{III, 1})$$

où

$$H' (\mu, \nu) = \sum_{\nu=1}^n H_1 (\nu) + \sum_{\substack{\mu', \nu = 1 \\ \mu' < \nu}}^n H_2 (\mu, \nu) \quad (\text{III, 2})$$

$$\Psi(T) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_p (-1)^p \varphi_1(t_{i_1}) \cdot \varphi_2(t_{i_2}) \dots \dots \varphi_n(t_{i_n}) \quad (\text{III - 3})$$

En se servant de la propriété suivante : (IO)
La fonction $\Psi(T)$ étant définie par un déterminant de SLATER, l'opérateur $H' (\mu, \nu)$ agissant symétriquement sur les coordonnées des électrons μ et ν , le calcul de l'intégrale :

$$\int \left(\frac{1}{n!}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_p (-1)^p \varphi_1^*(t_{i_1}) \cdot \varphi_2^*(t_{i_2}) \dots \varphi_n^*(t_{i_n}) \cdot H'(\mu) \\ \left(\frac{1}{n!}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_q (-1)^q \varphi_1(t_{j_1}) \dots \varphi_n(t_{j_n}) dT$$

se ramène au calcul de l'intégrale :

$$\int \varphi_1^*(t_1) \dots \varphi_n^*(t_n) \cdot H'(\mu, \nu) \sum_p (-1)^p \varphi_1(t_{i_1}) \dots \\ \dots \varphi_n(t_{i_n}) dT$$

On montre que :

$$\int \psi^*(T) \cdot \psi(T) dT = 1$$

et que $E(\psi)$ s'exprime par : (2)

$$E(\psi) = \sum_{i=1}^n I_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n R_{i,j} - \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n B_{i,j} \quad (\text{III, 4})$$

avec

$$I_i = \int \varphi_i^*(t_\mu) \cdot H_1(\mu) \cdot \varphi_i(t_\mu) \cdot dt \quad (\text{III, 5})$$

$$A_{i,j} = \int \varphi_i^*(t_\mu) \cdot \varphi_j^*(t_\nu) \cdot H_2(\mu, \nu) \cdot \varphi_i(t_\mu) \cdot \varphi_j(t_\nu) dt \quad (\text{III, 6})$$

$$B_{i,j} = \int \varphi_i^*(t_\mu) \cdot \varphi_j^*(t_\nu) \cdot H_2(\mu, \nu) \cdot \varphi_i(t_\nu) \cdot \varphi_j(t_\mu) dt \quad (\text{III, 7})$$

en tenant compte de la relation (II - 11)

La relation (III, 6) peut encore s'écrire, en intégrant séparément la variable de spin, car $H_2(\mu, \nu)$ n'agit pas sur cette variable :

$$A_{i,j} = \int f_i^*(\tau_\mu) \cdot f_i(\tau_\mu) d\sigma \int f_j^*(\tau_\nu) \cdot f_j(\tau_\nu) d\sigma \cdot J_{i,j} \quad (\text{III, 8})$$

où $J_{i,j}$ est l'intégrale coulombienne définie par :

$$J_{i,j} = \int \phi_i^*(v_\mu) \cdot \phi_j^*(v_\nu) \cdot H_2(\mu, \nu) \cdot \phi_i(v_\mu) \cdot \phi_j(v_\nu) dv \quad (\text{III, 9})$$

la relation (III, 7) s'écrit :

$$B_{i,j} = \int f_i^*(\tau_\mu) \cdot f_i(\tau_\nu) \cdot d\sigma \cdot \int f_j^*(\tau_\mu) \cdot f_j(\tau_\nu) d\sigma \cdot K_{i,j} \quad (\text{III, 10})$$

où $K_{i,j}$ est l'intégrale d'échange définie par :

$$K_{i,j} = \int \phi_i^*(v_\mu) \cdot \phi_j^*(v_\nu) \cdot H_2(\mu, \nu) \cdot \phi_i(v_\nu) \cdot \phi_j(v_\mu) dv \quad (\text{III, 11})$$

Les fonctions de spin $f_i(\tau)$ étant orthonormées, on a :

$$A_{i,j} = J_{i,j}$$

si les électrons μ et ν ont même spin, on a

$$B_{i,j} = K_{i,j}$$

si les électrons μ et ν ont des spin différents, on a

$$B_{i,j} = 0$$

La relation (III, 4) peut donc s'écrire :

$$E(\psi) = \sum_{i=1}^n I_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n J_{i,j} - \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \alpha K_{i,j} - \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \beta K_{i,j}$$

(III, 12)

où \sum_{α} indique une sommation sur toutes les paires de spin-orbitales de spin α ,

et \sum_{β} indique une sommation sur toutes les paires de spin-orbitales de spin β .

SYSTEME A COUCHES COMPLETES :

C'est un système comprenant un nombre pair d'électrons : $n = 2p$. Ces électrons se répartissant par paires de spin opposés sur les mêmes orbitales d'espace, la donnée des orbitales $\phi_i(v)$, $i = 1, 2, \dots, p$, suffit à déterminer les n spin-orbitales $\psi_j(t)$, $j = 1, 2, \dots, n$, en posant :

$$\psi_j(t) = \phi_i(v) \alpha(\sigma)$$

$$\psi_{j+1}(t) = \phi_i(v) \beta(\sigma) \quad \text{notée aussi } \overline{\phi}_i.$$

La relation (III, 12) peut alors s'écrire (11) :

$$E(\psi) = 2 \sum_{i=1}^p I_i + \sum_{i,j=1}^p (2 J_{i,j} - K_{i,j}) \quad (\text{III, 13})$$

SYSTEME A COUCHES INCOMPLETES :

Nous nous limiterons à l'étude des systèmes ayant un seul électron découplé : $n = 2p + 1$. La connaissance des orbitales $\phi_i(v)$, $i = 1, 2, \dots, p, p + 1$, suffit à déterminer les n spin-orbitales $\psi_j(t)$, $j = 1, 2, \dots, n$.

La relation (III, 12) s'écrit alors :

$$E(\psi) = 2 \sum_{i=1}^p I_i + I_{p+1} + \sum_{i,j=1}^p (2 J_{i,j} - K_{i,j}) + \sum_{j=1}^p (2 J_{p+1,j} - K_{p+1,j}) \quad (\text{III, 14})$$

IV - D E T E R M I N A T I O N D U M I N I M U M

D E E (ψ) P A R L A M E T H O D E D E S

V A R I A T I O N S

Cette méthode consiste à déterminer les spin-orbitales $\varphi_i(t)$ telles que si on introduit une variation $\delta\varphi_i$ sur les fonctions φ_i , la variation δE sur la fonction E définie par la relation (III, I2) soit nulle.

On peut écrire :

$$\delta E = \sum_{i=1}^n \delta I_i + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}}^n \delta J_{ij} - \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}}^n \delta K_{ij} \quad (\text{IV, 1})$$

où \sum' indique que la sommation est faite sur les spin-orbitales de même spin.

Si on définit

← l'opérateur coulombien $J_j(\mu)$ tel que, agissant sur une fonction $g(t\mu)$, on ait :

$$J_j(\mu)[g(t\mu)] = \left[\int \varphi_i^*(t_\nu) \cdot H_2(t,\nu) \cdot \varphi_j(t_\nu) dt_\nu \right] g(t\mu) \quad (\text{IV, 2})$$

- l'opérateur d'échange $K_j(\mu)$ tel que :

$$K_j(\mu)[g(t\mu)] = \left[\int \varphi_i^*(t_\nu) \cdot H_2(t,\nu) \cdot g(t_\nu) \cdot dt_\nu \right] \varphi_j(t\mu) \quad (\text{IV, 3})$$

On montre que la relation (IV, 1) peut alors s'écrire: (2)

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_{i=1}^n \int \delta \varphi_i^*(t_\mu) \left[H_1(\mu) + \sum_{j=1}^n J_j(\mu) - \sum_{j=1}^{n'} K_j(\mu) \right] \varphi_i(t_\mu) dt_\mu \\ & + \sum_{i=1}^n \int \delta \varphi_i(t_\mu) \left[H_1(\mu) + \sum_{j=1}^n J_j(\mu) - \sum_{j=1}^{n'} K_j(\mu) \right] \varphi_i^*(t_\mu) dt_\mu \end{aligned}$$

(IV, 4)

en tenant compte du fait que tous les opérateurs utilisés en mécanique quantique sont hermitiques.

Condition supplémentaire :

Nous avons supposé que les spin-orbitales φ_i étaient orthonormées; nous imposons comme condition que cette propriété soit satisfaite au cours de la variation; ce qui s'écrit :

$$\int \delta \varphi_i^*(t_\mu) \cdot \varphi_j(t_\mu) dt_\mu + \int \varphi_i^*(t_\mu) \cdot \delta \varphi_j(t_\mu) dt_\mu = 0 \quad (\text{IV, 5})$$

Pour satisfaire ces n^2 équations, ainsi que la relation $\delta E = 0$, nous avons utilisé la méthode des multiplicateurs de LAGRANGE; (12) soient $e_{i,j}$ ces multiplicateurs tels que

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_{ij} \left[e_{j,i} \int \delta \varphi_i^*(t_\mu) \cdot \varphi_j(t_\mu) \cdot dt_\mu \right. \\ & \left. + e_{i,j} \int \delta \varphi_i(t_\mu) \cdot \varphi_j^*(t_\mu) \cdot dt_\mu \right] \end{aligned} \quad (\text{IV- 6})$$

Nous aboutissons au système de n équations de HARTREE-FOCK.

$$\left(H_1(\mu) + \sum_{j=1}^n J_j(\mu) - \sum_{j=1}^n K_j(\mu) \right) \varphi_i(t\mu) = \sum_{j=1}^n \varphi_j(t\mu) \cdot e_{j,i} \quad (\text{IV, 7})$$

pour $i = 1, 2, \dots, n$.

Dans le cas des systèmes à couches complètes - système à $n = 2p$ électrons -, le système de HARTREE-FOCK se ramène à un système à p équations

$$H_1(\mu) + \sum_{j=1}^p (2 J_j(\mu) - K_j(\mu)) \phi_i = \sum_{j=1}^p \phi_j \cdot e_{j,i} \quad (\text{IV, 8})$$

pour $i = 1, 2, \dots, p$.

On peut effectuer sur les orbitales ϕ_i une transformation unitaire U de façon à éliminer les coefficients de LAGRANGE (I3) non diagonaux et la relation (IV,8) s'exprime simplement par

$$F \phi'_i = e_{i,i} \phi'_i$$

où F est l'opérateur de FOCK défini par :

$$F = H_1 + \sum_{j=1}^p (2 J_j - K_j)$$

Pour les systèmes à couches incomplètes, on se limite à l'étude des systèmes ayant un seul électron non couplé : $n = 2p + 1$.

- 1 -

Le système de HARTREE-FOCK se ramène à un système à $p + 1$ équations ; p équations correspondant aux orbitales doublement occupées :

$$\left\{ H_1 + \sum_{j=1}^p (2J_j - K_j) + J_{p+1} - \frac{1}{2} K_{p+1} \right\} \phi_i \quad (\text{IV, 9})$$

$$= \sum_{j=1}^p \phi_j \cdot e_{j,i} + \frac{1}{2} \phi_{p+1} \cdot e_{p+1,i}$$

et une équation correspondant à l'orbitale simplement occupée :

$$\left\{ H_1 + \sum_{j=1}^p (2J_j - K_j) + J_{p+1} - K_{p+1} \right\} \phi_{p+1} \quad (\text{IV, 10})$$

$$= \sum_{j=1}^p \phi_j \cdot e_{j,p+1} + \phi_{p+1} \cdot e_{p+1,p+1}$$

On ne peut plus dans ce cas éliminer par une transformation unitaire les coefficients de LAGRANGE non diagonaux. Aussi, afin de traiter d'une manière identique les systèmes à couches complètes et incomplètes, nous avons simplifié les relations (IV, 8), (IV, 9) et (IV, 10), comme le proposent LONGUET-HIGGINS et POPLÉ(14), en ne tenant pas compte des multiplicateurs non diagonaux, et en définissant un hamiltonien H_{eff} unique pour les orbitales doublement et simplement occupées.

Nous avons supposé, dans le chapitre II que chaque orbitale moléculaire ϕ_i était une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

$$\phi_i = \sum_{q=1}^L c_{qi} \cdot \chi_q \quad (\text{IV, 11})$$

Compte tenu de ces deux hypothèses, on peut montrer que le problème se ramène à résoudre le système linéaire et homogène suivant (15) :

$$\sum_{q=1}^L C_q \cdot (H_{pq} - S_{pq} e) = 0, \quad p=1, 2, \dots, L, \quad (\text{IV-12})$$

où

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \cdot H_{\text{eff}} \cdot \chi_q \cdot dv$$

H_{eff} étant l'hamiltonien effectif proposé par LONGUET-HIGGINS et POPLÉ (14), défini par la relation :

$$H_{\text{eff}} = h + \sum_{j=1}^{n_1} \frac{1}{2} n_j (2 J_j - K_j) \quad (\text{IV, 13})$$

ou h est un opérateur de "coeur".

J_j et K_j sont les opérateurs de Coulomb et d'échange; ces opérateurs sont hermitiques.

$n_1 = \frac{n}{2}$ si le nombre n d'électrons est pair

$n_1 = \frac{n+1}{2}$ si n est impair

n_j est la population électronique de l'orbitale ϕ

$S_{pq} = \int \chi_p^* \cdot \chi_q dv$ est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques χ_p et χ_q .

Pour que les L équations du système linéaire (IV, I2) soient compatibles, on doit avoir :

$$\text{dét. } \left| H_{pq} - S_{pq} e \right| = 0$$

Les L valeurs possibles de e sont les solutions de l'équation caractéristique de ce déterminant.

Les coefficients $C_{q,i}$ ($q = 1, 2, \dots, L$) de la relation (IV, 11) définissant l'orbitale ϕ_i comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques χ_q , sont alors obtenus par la résolution du système linéaire (IV, I2) en prenant $e = e_i$.

Pour définir la décomposition des orbitales ϕ_i ($i = 1, 2, \dots, L$) sur les orbitales atomiques χ_q ($q = 1, 2, \dots, L$) il faut donc résoudre le système linéaire (IV, I2) pour chaque valeur e_i ($i = 1, 2, \dots, L$).

La fonction d'onde ψ du système est construite sur les n_1 premières orbitales moléculaires ainsi déterminées; Ces orbitales intervenant dans la définition des éléments H_{pq} de la relation (IV, I2), il faut procéder par itération à partir d'un jeu initial d'orbitales moléculaires approximatives.

V - E T U D E D E L A F O N C T I O N D ' O N D E

A - D E N S I T E D E S P I N

La méthode exposée dans les chapitres précédents et appliquée aux radicaux libres - systèmes à couches incomplètes ayant un seul électron non couplé - permet de calculer une fonction d'onde ψ :

$$\psi = \left(\frac{1}{n_1!}\right)^{\frac{1}{2}} \left| \phi_1 \cdot \bar{\phi}_1 \cdot \phi_2 \cdot \bar{\phi}_2 \cdots \phi_{n_1} \right| \quad (V, 1)$$

où ϕ_{n_1} représente l'orbitale moléculaire contenant l'électron non couplé.

$$n_1 = \frac{n + 1}{2} \quad \text{si } n \text{ est le nombre d'électrons du système.}$$

La présence d'électrons non couplés dans un système moléculaire conduit à des propriétés magnétiques observables et caractéristiques du système.

Suivant les postulats de la mécanique quantique, on attribue aux grandeurs physiques un opérateur.

Soit G l'opérateur défini par la relation :

$$G = \frac{1}{M_s} \sum_{\nu=1}^n S_z(\nu) \cdot \delta(r - r_\nu) \quad (V, 2)$$

où M_s est la valeur du spin total du système

$S_z(\nu)$ est l'opérateur de spin relatif à l'électron ν

$\delta(r - r_\nu)$ est la fonction de DIRAC,

($r - r_\nu$) étant la distance du point considéré à l'électron ν

La densité de spin $\rho(r)$ en un point r de l'espace est définie comme étant la valeur moyenne de l'opérateur G appliqué à la fonction d'onde utilisée :

$$\rho(r) = \int \psi^*(T) \cdot G \cdot \psi(T) \cdot dT \quad (V, 3)$$

ψ étant défini par la relation (V, 1), la densité de spin peut s'écrire (I6) :

$$\rho(r) = \phi_{n_1}^*(r) \cdot \phi_{n_1}(r) \quad (V, 4)$$

ou en tenant compte de la relation suivante :

$$\phi_{n_1}(r) = \sum_{q=1}^L c_{q,n_1} \cdot \chi_q(r) \quad (V, 5)$$

On peut écrire :

$$\rho(r) = \sum_{q,s=1}^L c_{s,n_1}^* \cdot c_{q,n_1} \cdot \chi_q^*(r) \cdot \chi_s(r) \quad (V, 6)$$

En séparant les termes "carrés" :

$$\rho(r) = \sum_{p=1}^L c_{p,n_1}^2 \cdot \chi_p^2(r) + 2 \sum_{\substack{q,s \\ q < s}}^L c_{q,n_1} \cdot c_{s,n_1} \cdot \chi_q(r) \cdot \chi_s(r) \quad (V, 7)$$

En tenant compte de l'approximation de MULLIKEN

$$(I7) \quad \chi_q(r) \cdot \chi_s(r) = S_{q,s} \left\{ \frac{\chi_q^2(r) + \chi_s^2(r)}{2} \right\} \quad (V, 8)$$

$S_{q,s}$ étant l'intégrale de recouvrement entre les orbitales χ_q et χ_s , la relation (V, 7) peut s'écrire :

$$\rho(r) = \sum_p c_{p,n_1}^2 \cdot \chi_p^2(r) + \quad (V, 9)$$

$$\sum_{\substack{q,s \\ q < s}} c_{q,n_1} \cdot c_{s,n_1} \left\{ \chi_q^2(r) + \chi_s^2(r) \right\} S_{q,s}$$

Si on étudie la densité de spin au voisinage du point p_0 , centre de l'orbitale χ_{p_0} , on peut alors négliger les termes de la relation (V, 9) qui sont de la forme :

$$A \chi_q^2(r) \quad q \neq p_0$$

du fait du caractère exponentiel des orbitales atomiques.

On peut alors écrire :

$$\rho(r_0) = c_{p_0, n_1}^2 \cdot \chi_{p_0}^2(r_0) + \quad (V, 10)$$

$$\sum_{q \neq p_0}^L (c_{p_0, n_1} \cdot c_{q, n_1} \cdot S_{p_0, q}) \chi_{p_0}^2$$

en notant que $S_{p_0 p_0} = 1$, on peut encore écrire

$$\rho(r_0) = \sum_{q=1}^L \left\{ c_{p_0, n_1} \cdot c_{q n_1} \cdot S_{p_0, q} \right\} \chi_{p_0}^2 \quad (V, 11)$$

ceci nous permet de retrouver les indices de population du système électronique définis par MULLIKEN (I8).

L'expression des fonctions d'onde monoélectroniques à l'aide de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques introduit au départ du calcul une délocalisation des électrons sur tout le système moléculaire.

La fonction d'onde obtenue dans ces conditions, si elle permet le calcul d'un certain nombre d'observables, ne met pas en évidence les liaisons chimiques existant entre les différents atomes de la molécule étudiée.

Néanmoins, plusieurs méthodes permettent de rendre compte des caractéristiques liantes et antiliantes des différents électrons d'une molécule à partir de ces fonctions d'onde.

Nous en avons retenu deux :

- La méthode de l'analyse de population de MULLIKEN (I8).
- La méthode de localisation des orbitales moléculaires de BOYS (I9), (20), (2I).

B - METHODE DE L'ANALYSE DE POPULATION

MULLIKEN (18) a montré que les populations de recouvrement calculées à partir des coefficients des orbitales atomiques dans la fonction d'onde considérée, sont une bonne approximation des forces liantes et anti-liantes s'exerçant entre les différents atomes de la molécule.

Pour une orbitale ϕ_i normalisée, comportant $N(i)$ électrons, et développée sur l'ensemble des orbitales atomiques du système,

$$\phi_i = \sum_k c_{i,r_K} \cdot \chi_{r_K} \quad (V, I2)$$

où χ_{r_K} est l'orbitale atomique χ_r portée par l'atome K.

On peut écrire :

$$N(i) = N(i) \int \phi_i^* \cdot \phi_i \cdot dv_i \quad (V, I3)$$

soit :

$$N(i) = N(i) \cdot \sum_{r,s} c_{i,r_K} \cdot c_{i,s_L} \int \chi_{r_K} \cdot \chi_{s_L} \cdot dv \quad (V, I4)$$

Les fonctions χ_r étant normées, on a

$$\int \chi_{r_K} \cdot \chi_{r_K} \cdot dv = 1 \quad (V, I5)$$

$$\int \chi_{r_K} \cdot \chi_{s_L} = S_{r_K, s_L} \quad \text{intégrale de recouvrement,}$$

entre les orbitales atomiques χ_r et χ_s portées respectivement par les atomes K et L.

On a donc :

$$N(i) = N(i) \sum_{r_K} c_{i,r_K}^2 + 2 N(i) \sum_{\substack{r,s \\ r \neq s}} c_{i,r_K} \cdot c_{i,s_L} \cdot S_{r_K,s_L} \quad (\text{V, I6})$$

On définit la population de recouvrement relative à l'orbitale moléculaire ϕ_i entre deux orbitales atomiques χ_{r_K} et χ_{s_L} portées par les atomes K et L, par

$$n(i, r_K, s_L) = 2 N(i) c_{i,r_K} \cdot c_{i,s_L} \cdot S_{r_K,s_L} \quad (\text{V, I7})$$

A partir de cette expression élémentaire, on peut calculer les diverses populations de recouvrement interatomiques :

- Population de recouvrement relative à l'orbitale ϕ_i entre les atomes K et L :

$$n(i, K, L) = \sum_r \sum_s n(i, r_K, s_L) \quad (\text{V, I8})$$

- Population de recouvrement relative à l'orbitale ϕ_i :

$$n(i) = \sum_K \sum_L n(i, K, L) \quad (\text{V, I9})$$

- Population de recouvrement relative à la fonction d'onde totale Ψ entre les atomes K et L :

$$n(K, L) = \sum_i n(i, K, L) \quad (\text{V, 20})$$

- Population de recouvrement relative à la fonction d'onde totale Ψ $n = \sum_i n(i)$ (V, 21)

On doit avoir

$$n = \sum_{K, L} n(K, L) \quad (V, 22)$$

Nous nous sommes limités à l'évaluation de populations de recouvrement entre couples d'atomes donnés.

Cela nous a permis de retrouver la notion de liaison chimique indépendamment du système d'orbitales atomiques affecté à chaque atome.

C - METHODE DE LOCALISATION DES ORBITALES MOLECULAIRES

GENERALITES

On considère deux électrons μ et ν , de spin opposés, situés dans une orbitale moléculaire ϕ_i ; on peut caractériser la plus ou moins grande localisation de cette orbitale par la valeur de l'intégrale :

$$L_i = \int \phi_i^*(v_\mu) \cdot \phi_i^*(v_\nu) \cdot r_{\mu,\nu}^2 \cdot \phi_i(v_\mu) \cdot \phi_i(v_\nu) \cdot dv_\mu \cdot dv_\nu \quad (V, 23)$$

où $r_{\mu,\nu}$ est la distance entre les électrons μ et ν .

Cette intégrale est positive ou nulle et varie comme $r_{\mu,\nu}$. Localiser l'orbitale ϕ_i , revient à chercher le minimum de l'intégrale L_i ; Analytiquement, il est évident que le minimum de cette intégrale est obtenu pour $r_{\mu,\nu} = 0$, si on ne fixe pas de conditions supplémentaires.

Par la méthode des orbitales moléculaires, la plus grande localisation est obtenue lorsque les deux électrons μ et ν sont situés dans la même orbitale atomique.

La méthode de localisation proposée par BOYS va permettre de pallier à ces inconvénients.

Nous avons vu que pour un système comportant n électrons, la fonction d'onde pouvait s'exprimer par un déterminant de SLATER construit sur n spin-orbitales $\varphi_i(t)$ orthonormées telles que :

$$\varphi_i(t) = \phi_i(v) \cdot f_i(\tau) \quad (V, 24)$$

La méthode des variations utilisée au chapitre IV a permis de déterminer la fonction d'onde ψ_0 réalisant le minimum de l'énergie $E(\psi)$.

La méthode de localisation employée par BOYS (19) consiste à effectuer une transformation \mathcal{T} sur les orbitales moléculaires satisfaisant aux conditions suivantes :

- La transformation \mathcal{T} doit conserver l'orthonormalité des orbitales moléculaires.

- Cette transformation doit laisser invariante la fonction d'onde ψ .

BOYS (20) propose d'effectuer sur les orbitales moléculaires, la transformation linéaire suivante :

$$\phi'_i = \sum_{j=1}^n a_{i,j} \cdot \phi_j \quad (V, 25)$$

La détermination des coefficients $a_{i,j}$ rendant minimum l'intégrale L_i , tout en satisfaisant aux deux conditions précédentes, est alors impossible, car nous avons plus d'équations à satisfaire que d'inconnues à déterminer.

La méthode employée par BOYS (21) consiste à minimiser, non pas chaque intégrale L_i , mais la somme,

$$S = \sum_{i=1}^n L_i \quad (V, 26)$$

On a vu au chapitre IV. que la fonction d'onde ψ pouvait être construite à l'aide des seules orbitales moléculaires occupées ; la fonction d'onde étant invariante par la transformation proposée, on peut séparer S en deux sommes distinctes :

$$S_0 = \sum_{i=1}^n L_i \quad (V, 27)$$

$$S_v = \sum_{j=n_1+1}^n L_j \quad (V, 28)$$

ETUDE DE S₀

En employant la notation suivante :

f (t) et g (t) étant deux fonctions

A étant un opérateur

$$\langle f/A/g \rangle = \int f^* (t). A.g (t). dt$$

on peut écrire

$$S_0 = \sum_{i=1}^n \langle \phi'_i (\mu). \phi'_i (\nu). |r_{\mu\nu}|^2. \phi'_i (\mu). \phi'_i (\nu) \rangle \quad (V, 29)$$

Posons

$$r_{\mu\nu} = r_\nu - r_\mu \quad (V, 30)$$

On peut encore écrire en développant et en séparant les intégrales :

$$S_0 = \sum_{i=1}^n (\langle \phi'_i (\mu). \phi'_i (\mu) \rangle . \langle \phi'_i (\nu). |r_\nu^2| . \phi'_i (\nu) \rangle + \langle \phi'_i (\nu). \phi'_i (\nu) \rangle . \langle \phi'_i (\mu). |r_\mu^2| . \phi'_i (\mu) \rangle - 2 \langle \phi'_i (\mu). |r_\mu| . \phi'_i (\mu) \rangle . \langle \phi'_i (\nu). |r_\nu| . \phi'_i (\nu) \rangle) \quad (V, 31)$$

Les fonctions ϕ'_i étant orthonormées, on a

$$\langle \phi'_i \cdot \phi'_i \rangle = 1$$

et S_0 peut s'écrire :

$$S_0 = 2 \sum_{i=1}^{n_1} \langle \phi'_i(\mu) \cdot |r_\mu^2| \cdot \phi'_i(\mu) \rangle - 2 \sum_{i=1}^{n_1} \left(\langle \phi'_i(\mu) \cdot |r_\mu| \cdot \phi'_i(\mu) \rangle \right)^2 \quad (V, 32)$$

Le premier terme de l'expression (V, 32) est le double de la trace de la matrice représentant r_μ^2 dans la base des orbitales moléculaires occupées; il est donc invariant par la transformation effectuée sur les orbitales.

Minimiser S_0 se ramène donc à maximiser une forme du quatrième degré des coefficients $a_{i,j}$ donnée par l'expression :

$$F_0 = \sum_{i=1}^{n_1} \left(\langle \phi'_i(\mu) \cdot |r_\mu| \cdot \phi'_i(\mu) \rangle \right)^2 \quad (V, 33)$$

Pour résoudre ce problème, nous avons employé dans un premier temps, la méthode des combinaisons binaires proposée par M. ROSSI (22); l'obtention du maximum par cette méthode étant assez lente, nous avons utilisé la méthode de NEWTON, à partir d'un certain degré de précision, pour accélérer la maximisation.

On peut développer un raisonnement analogue pour l'étude de la somme S_v en utilisant les orbitales moléculaires vides.

On remarque que F_0 fait intervenir les éléments de la matrice qui représente r_μ dans la base des orbitales moléculaires occupées, qui sont les intégrales de moment dipolaire.

METHODE DE ROSSI

La méthode de ROSSI (22) consiste à appliquer à toutes les paires d'orbitales possibles, le procédé suivant :

Soit : $E_{a,b}$ un ensemble d'orbitales moléculaires ortho-normées,

$$E_{a,b} = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_a, \dots, \phi_b, \dots, \phi_p) \quad (V, 34)$$

on remplace $E_{a,b}$ par l'ensemble $E'_{a,b}$

$$E'_{a,b} = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi'_a, \dots, \phi'_b, \phi_p) \quad (V, 35)$$

avec

$$\phi'_a = \sin x \cdot \phi_b + \cos x \cdot \phi_a \quad (V, 36)$$

$$\phi'_b = -\sin x \cdot \phi_a + \cos x \cdot \phi_b \quad (V, 37)$$

On détermine la valeur x_M qui maximise l'expression

$$F = \sum_{k=1}^p (\langle \phi_k / r / \phi_k \rangle)^2 \quad \text{avec } \phi_k \in E'_{a,b} \quad (V, 38)$$

Les orbitales autres que ϕ'_a et ϕ'_b restant inchangées, cela revient à maximiser

$$F_{a,b} = \langle \phi'_a / r / \phi'_a \rangle^2 + \langle \phi'_b / r / \phi'_b \rangle^2 \quad (V, 39)$$

DETERMINATION de x_M

En exprimant $F_{a,b}(x)$ en fonction des orbitales ϕ_a et ϕ_b , on obtient :

$$\begin{aligned}
F_{a,b}(x) = & \left[\langle \phi_a / r / \phi_a \rangle - \langle \phi_b / r / \phi_b \rangle \right] \cdot \langle \phi_a / r / \phi_b \rangle \cdot \sin 4x \\
& + \frac{1}{4} \left(\left[\langle \phi_a / r / \phi_a \rangle - \langle \phi_b / r / \phi_b \rangle \right]^2 - 4 \langle \phi_a / r / \phi_b \rangle^2 \right) \cos 4x \\
& + \frac{3}{4} \left[\langle \phi_a / r / \phi_a \rangle^2 + \langle \phi_b / r / \phi_b \rangle^2 \right] + \frac{1}{2} \left[2 \langle \phi_a / r / \phi_b \rangle^2 + \right. \\
& \left. \langle \phi_a / r / \phi_a \rangle \cdot \langle \phi_b / r / \phi_b \rangle \right] \quad (V, 40)
\end{aligned}$$

que l'on écrit :

$$F_{a,b}(x) = A \sin 4x + B \cos 4x + C \quad (V, 41)$$

Si on dérive cette expression par rapport à x , on obtient

$$F'_{a,b}(x) = 4A \cos 4x - 4B \sin 4x \quad (V, 42)$$

$F_{a,b}(x)$ est optimum lorsque $F'_{a,b}(x) = 0$, c'est-à-dire lorsque $\operatorname{tg} 4x - \frac{A}{B} = 0$.

La fonction $F_{a,b}(x)$ est périodique de période $\frac{\pi}{2}$, tandis que $\operatorname{tg} 4x$, a comme période $\frac{\pi}{4}$; la dérivée de la fonction $F_{a,b}(x)$ s'annule donc deux fois par période.

$F_{a,b}(x)$ étant continue admet donc un maximum et un minimum sur une période, et le problème est de déterminer le maximum.

Nous allons étudier $F_{a,b}(x)$ dans l'intervalle

$$\left[-\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4} \right].$$

Soit x_0 la racine la plus petite en module de l'équation

$$\operatorname{tg} 4x = \frac{A}{B} \quad (V, 43)$$

x_0 appartient nécessairement à l'intervalle $\left[-\frac{\pi}{8}, \frac{\pi}{8}\right]$.

Il en résulte que x_0 et $\text{tg } 4 x_0$ ont le même signe, donc que x_0 et $\frac{A}{B}$ ont le même signe.

Or, au point $x = 0$, $F'_{a,b}(x)$ et A ont le même signe, on peut donc donner la règle suivante :

si $B > 0$ le maximum de $F_{a,b}(x)$ est atteint pour $x_M = x_0$

si $B < 0$ le maximum de $F_{a,b}(x)$ est atteint pour $x_M = x_0$

$$+ \frac{\pi}{4}$$

METHODE DE NEWTON

Lorsque x_0 est voisin de x_M , on peut en posant $x = x_0 - x_M$, faire les approximations suivantes :

$$\cos x \sim 1$$

$$\sin x \sim x$$

$$\text{tg } 4x \sim 4x$$

L'équation (V, 43) devient :

$$x_{ba} = \frac{1}{4} \cdot \frac{A}{B} \quad (\text{V, 44})$$

On raisonne alors sur l'ensemble des orbitales moléculaires en résolvant le système linéaire suivant :

$$\varphi'_i = \varphi_i + \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^n x_{ji} \cdot \varphi_j \quad (\text{V, 45})$$

Les éléments $x_{j,i}$ étant déterminés par la relation (V, 43) en appliquant la méthode de ROSSI.

Les fonctions φ_i' obtenues ne sont plus orthonormées; à chaque itération on les rend orthonormées en utilisant un processus itératif sur la matrice de leurs coefficients dans une base d'orbitales atomiques orthonormées (23).

$$\text{Si } \varphi_i = \sum_p c_{pi} \cdot \chi_p \quad (\text{V, 46})$$

la relation de récurrence s'écrit :

$$c_{n+1} = \frac{3c_n - c_n c_n^t c_n}{2} \quad (\text{V, 47})$$

L'accélération de convergence par rapport à la méthode de ROSSI est due surtout à la diminution du nombre d'opérations à effectuer : $3 \cdot n^3$ au lieu de $6 \cdot n^4$ pour un jeu de n orbitales moléculaires; de plus, il semble que le fait de transformer à la fois toutes les orbitales moléculaires, préserve mieux la symétrie de ces orbitales contre les arrondis de calcul.

II ème PARTIE

MISE EN OEUVRE DE LA METHODE

I - D E T E R M I N A T I O N D E S I N T E G R A L E S
D E R E C O U V R E M E N T

L'intégrale de recouvrement S_{pq} de deux orbitales atomiques χ_p et χ_q relatives à une paire d'atomes A, B distants de R, est définie par la relation suivante :

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \cdot \chi_q \cdot dv \quad (I, 1)$$

Les orbitales que nous avons utilisées sont les orbitales ns et np correspondant aux nombres quantiques $l = 0, 1$ et $n \geq l + 1$.

Cependant, comme nous nous intéressons à une paire d'atomes où chaque atome est soumis à un champ cylindrique de la part de son voisin, il est préférable d'employer une sous-classification de ces orbitales en fonction du nombre quantique $\lambda = |m_l|$ qui conduit aux types d'orbitales atomiques suivant :

$$\begin{array}{ll} ns, np\sigma & \text{pour } \lambda = 0 \\ np\pi, np\pi' & \text{pour } \lambda = 1 \end{array}$$

Nous avons utilisé l'expression analytique de ces orbitales donnée par EYRING (24) sous la forme de fonctions de type SLATER :

$$- X_{1s} = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{\sum}{a_0} \right)^{3/2} \times \exp \left(- \frac{\sum x_r}{a_0} \right) \quad (I, 2)$$

$$- X_{2s} = \left(\frac{1}{96\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2\xi}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \times 2 \frac{\xi x r}{a_0} \times \exp \left(- \frac{\xi x r}{a_0} \right) \quad (\text{I, 3})$$

$$- X_{2pz} = \left(\frac{1}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2\xi}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \times 2 \frac{\xi x r}{a_0} \times \cos \theta \times \exp \left(- \frac{\xi x r}{a_0} \right) \quad (\text{I, 4})$$

$$- X_{2py} = \left(\frac{1}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2\xi}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \times 2 \frac{\xi x r}{a_0} \times \sin \theta \times \sin \phi \times \exp \left(- \frac{\xi x r}{a_0} \right) \quad (\text{I, 5})$$

$$- X_{2px} = \left(\frac{1}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2\xi}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \times 2 \frac{\xi x r}{a_0} \times \sin \theta \times \cos \phi \times \exp \left(- \frac{\xi x r}{a_0} \right) \quad (\text{I, 6})$$

Les trièdres orthogonaux centrés sur les atomes A et B étant définis de la manière suivante :

pour l'atome A : l'axe z_a est dirigé vers l'atome B

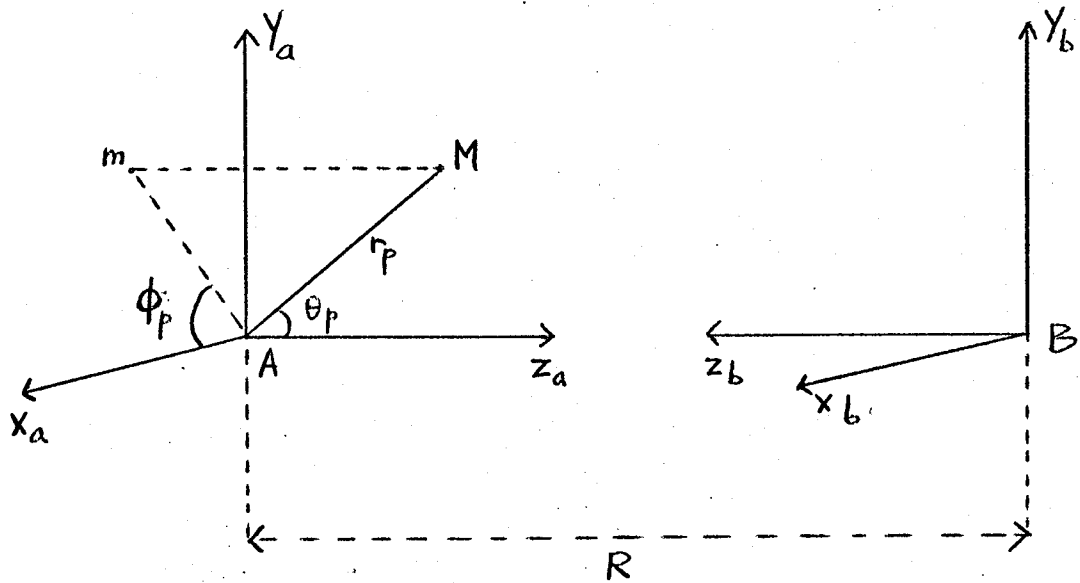
pour l'atome B : l'axe z_b est dirigé vers l'atome A.

Les axes x_a et x_b sont parallèles ainsi que les axes y_a et y_b .

Si M est un point représentatif de l'orbitale atomique χ_p relative à l'atome A, θ_p est l'angle que fait l'axe z_a avec AM,

ϕ_p est l'angle de la projection Am de AM sur le plan $(x_a y_a)$, avec l'axe x_a .

Ces paramètres sont représentés sur le schéma suivant :



Dans ce système de trièdres, les orbitales atomiques $2pz$, $2py$, $2px$, correspondent respectivement aux orbitales atomiques de type $2p\sigma$, $2p\pi$, $2p\pi'$. Les orbitales $2p\pi$ et $2p\pi'$ jouant un rôle symétrique, nous ne calculerons que les recouvrements entre les orbitales atomiques de type $1s$, $2s$, $2p\sigma$, et $2p\pi$.

Le choix de ces fonctions appelle deux remarques

- A) Les orbitales atomiques χ_{1s} et χ_{2s} données par les relations (I,2) et (I,3) ne sont pas orthogonales;

Nous avons donc transformé l'orbitale χ_{2s} de façon à assurer l'orthonormalité avec l'orbitale χ_{1s} par la relation :

$$\chi_{2s}^0 = c_1 \cdot \chi_{1s} \cdot (\xi_{1s}) + c_2 \cdot \chi_{2s} \cdot (\xi_{2s}) \quad (\text{I}, 7)$$

avec $c_1 = 1 / (1 - Q^2)^{1/2}$

$$c_2 = -Q / (1 - Q^2)^{1/2}$$

où $Q = \int \chi_{1s}^* \cdot \chi_{2s} \cdot dv$

Les valeurs des exposants orbitaux et des coefficients des différents atomes utilisés, sont données dans le tableau (II, 1).

B) Les parties radiales de ces fonctions de SLATER sont des fonctions exponentielles à décroissance très rapide dès que l'on s'éloigne du noyau de l'atome étudié ; or nous cherchons à évaluer les intégrales de recouvrement entre deux atomes A et B, et il est intéressant d'employer des fonctions à décroissance moins brutale.

Nous avons donc remplacé les parties radiales de ces fonctions par des combinaisons linéaires de ces mêmes parties radiales, mais affectées d'exposants orbitaux différents ;

par exemple : pour R_{2p} , on a utilisé la relation :

$$R_{2p}(\xi) = c_{2p1} \cdot R_{2p} \cdot (\xi_{2p1}) + c_{2p2} \cdot R_{2p} \cdot (\xi_{2p2}) \quad (\text{I}, 8)$$

Les coefficients c_{2p1} et c_{2p2} étant choisis de façon à ce que la fonction radiale $R_{2p}(\xi)$ soit identique au premier ordre à la fonction de SLATER lorsque r est voisin de zéro.

ATOME	ξ_{1s}	C_{1s}	ξ_{2s}	C_{2s}	ξ_{2p}
OXYGENE	7,7	-0,233898	2,24	1,026990	2,275
AZOTE	6,7	-0,228031	1,92	1,025669	1,95
CARBONE	5,7	-0,220166	1,61	1,023950	1,625
HYDROGENE	1,2	1,0	---	----	---

TABLEAU II - 1

Exposants orbitaux et coefficients utilisés pour le calcul de la relation :

$$X_{2s}^{\circ} = C_{1s} \cdot X_{1s}(\xi_{1s}) + C_{2s} \cdot X_{2s}(\xi_{2s})$$

$$X_{2p} = X_{2p}(\xi_{2p})$$

MULLIKEN (17) a montré qu'en posant :

$$p = (\xi_p + \xi_q) \cdot R / (2 a_0) \quad (\text{I, 9})$$

$$t = (\xi_p - \xi_q) / (\xi_p + \xi_q) \quad (\text{I, 10})$$

et en utilisant les fonctions $A_k(p)$ et $B_k(pt)$ définies par les relations suivantes :

$$A_k(p) = \exp(-p) \sum_{\mu=1}^{k+1} (k! / p^\mu (k - \mu + 1)!) \quad (\text{I, 11})$$

$$B_k(pt) = \int_{-1}^1 m^k \exp(-ptm) dm = - \exp(-pt) \sum_{\mu=1}^{k+1} (k! / (pt)^\mu (k - \mu + 1)!) - \exp(pt) \sum_{\mu=1}^{k+1} ((-1)^{k-\mu} k! / (pt)^\mu (k - \mu + 1)) \quad (\text{I, 12})$$

On peut calculer les intégrales de recouvrement entre orbitales atomiques de même exposant orbital ($t=0$) ou d'exposants orbitaux différents ($t \neq 0$) quel que soit l'atome auquel elles sont rattachées, par les formules suivantes :

$$t = 0 \quad S(1s, 1s) = (6)^{-1} p^3 (3 A_2 - A_0) \quad (\text{I, 13})$$

$$t \neq 0 \quad S(1s, 1s) = (4)^{-1} p^3 (1-t^2)^{3/2} (A_2 B_0 - A_0 B_2)$$

$$t = 0 \quad S(1s, 2s) = (12)^{-1} (3)^{-1} p^4 (3 A_3 - A_1)$$

$$t \neq 0 \quad S(1s, 2s) = (8)^{-1} (3)^{-1} p^4 (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2}$$

$$(A_3 B_0 - A_2 B_1 - A_1 B_2 + A_0 B_3)$$

$$t = 0$$

$$S(1s, 2p\sigma) = (12) \cdot p^{-4} (3A_2 - A_0)$$

$$t \neq 0$$

$$S(1s, 2p\sigma) = (8) \cdot p^{-4} (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2} (-A_3 B_1 + A_2 B_0 + A_1 B_3 - A_0 B_2)$$

$$t = 0$$

$$S(2s, 2s) = (360) \cdot p^{-5} (15A_4 - 10A_2 + 3A_0)$$

$$t \neq 0$$

$$S(2s, 2s) = (48) \cdot p^{-5} (1-t^2)^{5/2} (A_4 B_0 - 2A_2 B_2 + A_0 B_4)$$

$$t = 0$$

$$S(2s, 2p\sigma) = (60) \cdot p^{-5} (3) \cdot p^{-1/2} (5A_3 - A_1)$$

$$t \neq 0$$

$$S(2s, 2p\sigma) = (16) \cdot p^{-5} (3) \cdot p^{-1/2} (1-t^2)^{5/2} [A_3(B_0 - B_2) + A_1(B_4 - B_2) + B_1(A_2 - A_4) + B_3(A_2 - A_0)]$$

$S(2p\sigma, 2s) = S(2s, 2p\sigma)$ à condition de remplacer chaque

$B_k(t)$ par $B_k(-t)$

$$t = 0$$

$$S(2p\sigma, 2p\sigma) = (120) \cdot p^{-5} (5A_4 - 18A_2 + 5A_0)$$

$$t \neq 0$$

$$S(2p\sigma, 2p\sigma) = (16) \cdot p^{-5} (1-t^2)^{5/2} [B_2(A_0 + A_4) - A_2(B_0 + B_4)]$$

$$t = 0$$

$$S(2p\pi, 2p\pi) = (120) \cdot p^{-5} (5A_4 - 6A_2 + A_0)$$

$$t \neq 0$$

$$S(2p\pi, 2p\pi) = (32) \cdot p^{-5} (1-t^2)^{5/2} [A_4(B_0 - B_2) + A_2(B_4 - B_0) + A_0(B_2 - B_4)]$$

Le programme que nous avons réalisé permet, en utilisant le jeu de formules (I, 13) et les relations (I, 7) et (I, 8) de tenir compte du calcul des recouvrements effectués en "double dzeta".

Dans le cas où seules les orbitales de type 2p sont développées en "double dzeta", nous utilisons pour un atome A donné, un jeu de quatre valeurs "dzeta" :

$$\left(\begin{array}{cccc} A & A & A & A \\ \xi_{1s} & \xi_{2s} & \xi_{2p1} & \xi_{2p2} \end{array} \right)$$

et un jeu de quatre coefficients :

$$\left(\begin{array}{cccc} A & A & A & A \\ C_{1s} & C_{2s} & C_{2p1} & C_{2p2} \end{array} \right)$$

afin de calculer la partie radiale de l'orbitale χ_s à l'aide de la relation (I, 7) et les parties radiales des orbitales χ_{2pV} et $\chi_{2p\pi}$ par la relation (II, 8).

Les valeurs des exposants orbitaux et des coefficients sont données par le tableau (I, 2).

Dans le cas où les orbitales 1s, 2s, 2p sont développées en "double dzeta", nous utilisons alors un jeu de six valeurs "dzeta" :

$$\left(\begin{array}{cccccc} A & A & A & A & A & A \\ \xi_{1s1} & \xi_{1s2} & \xi_{2s1} & \xi_{2s2} & \xi_{2p1} & \xi_{2p2} \end{array} \right)$$

et un jeu de six coefficients :

$$\left(\begin{array}{cccccc} A & A & A & A & A & A \\ C_{1s1} & C_{1s2} & C_{2s1} & C_{2s2} & C_{2p1} & C_{2p2} \end{array} \right)$$

Les coefficients C_{1s1}^A , C_{1s2}^A , C_{2s1}^A , C_{2s2}^A assurant à la fois le développement en "double dzeta" des orbitales χ_{1s} et χ_{2s} et l'orthogonalité de l'orbitale χ_{2s} par rapport à l'orbitale χ_{1s} .

Les valeurs de ces coefficients et des exposants orbitaux sont données dans le tableau II - 3.

OXYGENE

	C_{1s}	C_{2s}	C_{2p1}	C_{2p2}
Coéfficients	-0,233898	1,026990	0,679941	0,396944

	ξ_{1s}	ξ_{2s}	ξ_{2p1}	ξ_{2p2}
Exposants orbitaux	7,7	2,24	1,57	3,35

AZOTE

	C_{1s}	C_{2s}	C_{2p1}	C_{2p2}
	-0,228031	1,025669	0,629890	0,434702

	ξ_{1s}	ξ_{2s}	ξ_{2p1}	ξ_{2p2}
	6,7	1,92	1,35	2,65

CARBONE

	C_{1s}	C_{2s}	C_{2p1}	C_{2p2}
	-0,220166	1,023950	0,603696	0,456963

	ξ_{1s}	ξ_{2s}	ξ_{2p1}	ξ_{2p2}
	5,7	1,61	1,10	2,10

HYDROGENE

	C_{1s}	C_{2s}	C_{2p1}	C_{2p2}
	1	0	0	0

	ξ_{1s}	ξ_{2s}	ξ_{2p1}	ξ_{2p2}
	1,2	0,0	0,0	0,0

TABLEAU II - 2

OXYGENE

C_{1s1}	C_{1s2}	C_{2s1}	C_{2s2}	C_{2p1}	C_{2p2}
-0,30084	0,02533	0,32340	0,75263	0,74190	0,33549

ξ_{1s1}	ξ_{1s2}	ξ_{2s1}	ξ_{2s2}	ξ_{2p1}	ξ_{2p2}
7,06227	10,10850	1,62705	2,62158	1,65372	3,68127

AZOTE

C_{1s1}	C_{1s2}	C_{2s1}	C_{2s2}	C_{2p1}	C_{2p2}
-0,28596	0,01913	0,30811	0,76300	0,78256	0,28321

ξ_{1s1}	ξ_{1s2}	ξ_{2s1}	ξ_{2s2}	ξ_{2p1}	ξ_{2p2}
6,11863	8,93843	1,39327	2,22157	1,50585	3,26741

CARBONE

C_{1s1}	C_{1s1}	C_{2s1}	C_{2s2}	C_{2p1}	C_{2p2}
-0,27176	0,01555	0,27368	0,78907	0,80168	0,26048

ξ_{1s1}	ξ_{1s2}	ξ_{2s1}	ξ_{2s2}	ξ_{2p1}	ξ_{2p2}
5,23090	7,96897	1,16782	1,82031	1,25572	2,72625

HYDROGENE

C_{1s1}	C_{1s2}	C_{2s1}	C_{2s2}	C_{2p1}	C_{2p2}
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ξ_{1s1}	ξ_{1s2}	ξ_{2s1}	ξ_{2s2}	ξ_{2p1}	ξ_{2p2}
1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

TABLEAU II - 3

Ce programme ne tenant compte que des électrons de valence et des orbitales atomiques associées (par exemple χ_{1s} pour l'hydrogène, χ_{2s} et χ_{2p} pour le carbone), nous avons noté χ_s toutes les orbitales de type S pour simplifier l'écriture.

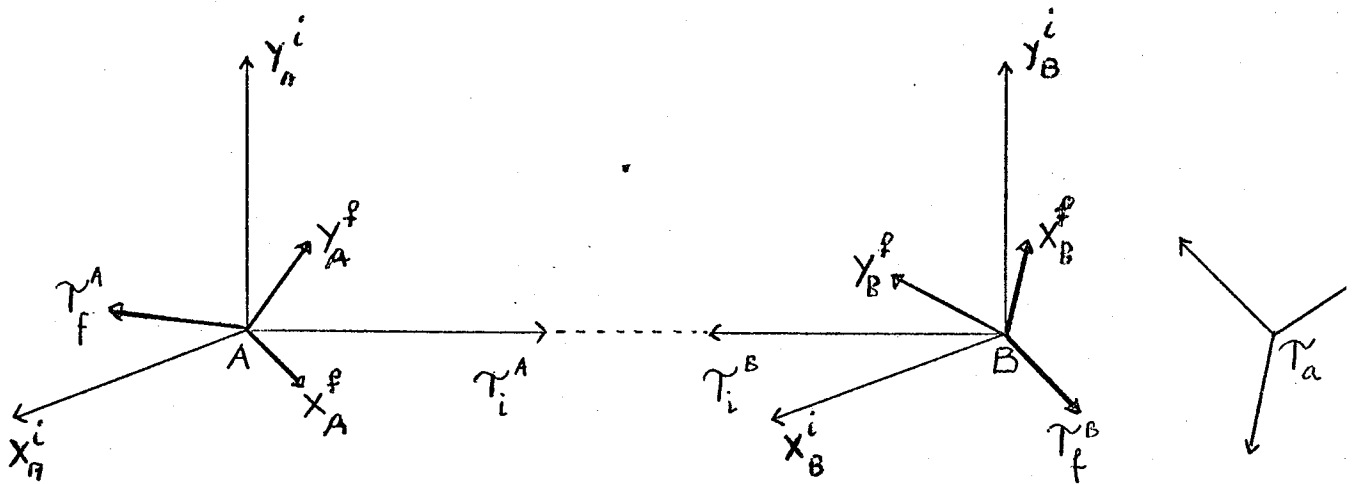
- Changement des trièdres de référence :

Il est souvent intéressant de calculer les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques d'un couple d'atomes (A, B) en considérant des trièdres centrés en A et B et adaptés à la géométrie des molécules étudiées

Nous avons prévu cette possibilité en définissant les trièdres suivants :

-un trièdre \mathcal{T}_a orthogonal qui sert de système de référence.

-les trièdres \mathcal{T}_i^A et \mathcal{T}_i^B orthogonaux, qui sont les trièdres centrés sur les atomes A et B, et à l'aide desquels les intégrales de recouvrement ont été calculées :



- les trièdres \mathcal{T}_f^A et \mathcal{T}_f^B centrés en A et B, les plus adaptés à la géométrie de la molécule étudiée -
 Le trièdre \mathcal{T}_f^A est défini par le point A et deux points X_a et Y_a , le troisième axe étant perpendiculaire au plan (A, X_a, Y_a) de façon à ce que le trièdre soit direct.

Le trièdre \mathcal{T}_f^B est défini de la même manière par le point B et deux points X_b et Y_b ;

soit $R_{i,a}^A$ la rotation qui amène \mathcal{T}_i^A sur \mathcal{T}_a et soit

$R_{a,f}^A$ la rotation qui amène \mathcal{T}_a sur \mathcal{T}_f^A , définissons de même les rotations $R_{i,a}^B$ et $R_{a,f}^B$.

Les intégrales de recouvrement entre des orbitales de type S étant indépendantes du choix des trièdres, nous appliquerons ces rotations uniquement aux intégrales de recouvrement provenant des orbitales de type 2p.

Soit S_{2p}^i la matrice représentant ces intégrales de recouvrement calculées à l'aide des trièdres \mathcal{T}_i^A et \mathcal{T}_i^B , et soit S_{2p}^f la matrice représentant ces intégrales calculées à l'aide des trièdres \mathcal{T}_f^A et \mathcal{T}_f^B .

Ces deux matrices sont liées par la relation suivante :

$$S_{2p}^f = R_{a,f}^A \cdot R_{i,a}^A \cdot S_{2p}^i \cdot (R_{a,f}^B \cdot R_{i,a}^B)^{-1} \quad (I, 14)$$

II - D E T E R M I N A T I O N D E S I N T E G R A L E S

D E M O M E N T D I P O L A I R E

L'intégrale de moment dipolaire entre deux orbitales χ_p et χ_q relatives à une paire d'atomes A et B est définie par la relation :

$$\langle \chi_p / r / \chi_q \rangle = \int \chi_p^* \cdot r \cdot \chi_q \cdot dv \quad (II, 1)$$

HAMILTON (25) a montré qu'en prenant comme origine le milieu I du segment AB, les coordonnées de r s'expriment par les relations suivantes :

$$Z_r = \frac{1}{2} \cdot R \cdot \xi \cdot \eta \quad (II, 2)$$

$$X_r = \frac{1}{2} \cdot R \cdot \left[(\xi^2 - 1) \cdot (1 - \eta^2) \right]^{1/2} \cos \phi \quad (II, 3)$$

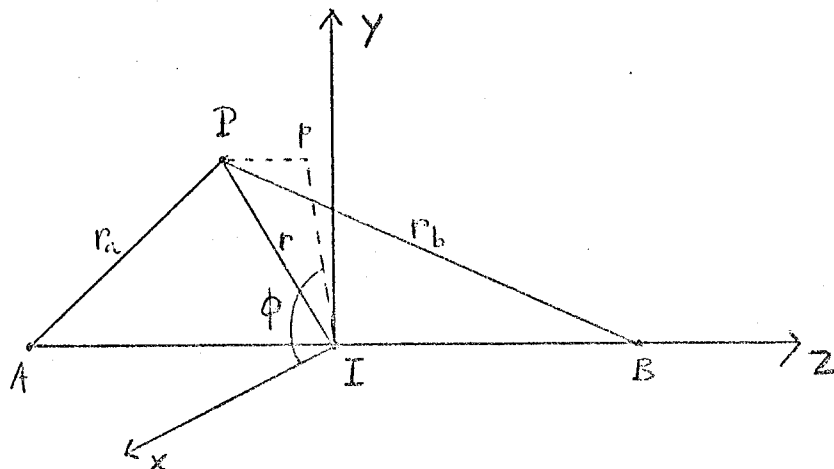
$$Y_r = \frac{1}{2} \cdot R \cdot \left[(\xi^2 - 1) \cdot (1 - \eta^2) \right]^{1/2} \sin \phi \quad (II, 4)$$

où $\xi = (r_a + r_b) / R \quad (II, 5)$

$$\eta = (r_a - r_b) / R \quad (II, 6)$$

$$R = AB \quad (II, 7)$$

Les paramètres r_a , r_b , r , et ϕ étant définis sur le schéma suivant :



et En reprenant les notations des orbitales atomiques du paragraphe précédent, ainsi que les paramètres p et t définis par les relations (I,9) et (I,10), les intégrales de moment dipolaire s'expriment par les relations suivantes :

- pour la coordonnée Z de r (II, 8)

$$\langle 1s_a/Z/1s_b \rangle = \frac{R}{2} (4) \quad -1 p^3 (1-t^2)^{3/2} (A_3 B_1 - A_1 B_3)$$

$$\langle 1s_a/Z/2s_b \rangle = \frac{R}{2} (8) \quad -1 (3)^{-1/2} p^4 (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2}$$

$$\left[A_4 B_1 - A_3 B_2 - A_2 B_3 + A_1 B_4 \right]$$

$$\langle 2s_a/Z/2s_b \rangle = \frac{R}{2} (48) \quad -1 p^5 (1-t^2)^{5/2} (A_5 B_1 - 2A_3 B_3 + A_1 B_4)$$

$$\langle 1s_a/Z/2p\sigma_b \rangle = \frac{R}{2} (8) \quad -1 p^4 (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2}$$

$$(-A_4 B_2 + A_3 B_1 + A_2 B_4 - A_1 B_3)$$

$$\langle 2s_a/Z/2p\sigma_b \rangle = \frac{R}{2} (16) \quad -1 (3)^{-1/2} p^5 (1-t^2)^{5/2} [A_4 (B_1 - B_3)$$

$$+ A_2 (B_5 - B_2) + B_2 (A_3 - A_5) + B_4 (A_3 - A_1)]$$

$$\langle 2p\sigma_a/Z/2p\sigma_b \rangle = \frac{R}{2} (16) \quad -1 p^5 (1-t^2)^{5/2} [B_3 (A_1 + A_5) - A_3 \cdot$$

$$(B_1 + B_5)]$$

$$\langle 2p\pi_a/Z/2p\pi_b \rangle = \frac{R}{2} (32) \quad -1 p^5 (1-t^2)^{5/2} [A_5 (B_1 - B_3)$$

$$+ A_3 (B_5 - B_1) + A_1 (B_3 - B_5)]$$

en notant que le calcul des quantités :

$$\langle 2s_a/Z/1s_b \rangle, \langle 2p\sigma_a/Z/1s_b \rangle, \langle 2p\sigma_a/Z/2s_b \rangle$$

se déduit du calcul de :

$$\langle 1s_a/Z/2s_a \rangle, \langle 1s_a/Z/2p\sigma_b \rangle, \langle 2s_a/Z/2p\sigma_b \rangle,$$

en remplaçant dans les formules (II, 8) la fonction $B_k(t)$ par $B_k(-t)$.

Pour les orbitales atomiques d'un même atome, on a les relations suivantes :

$$\langle 1s_a/Z/1s_a \rangle = -\frac{R}{2} \quad (\text{II, 9})$$

$$\langle 2s_a/Z/2s_a \rangle = -\frac{R}{2}$$

$$\langle 2p\sigma_a/Z/2p\sigma_a \rangle = -\frac{R}{2}$$

$$\langle 2p\pi_a/Z/2p\pi_a \rangle = -\frac{R}{2}$$

$$\langle 1s_a/Z/2s_a \rangle = -\frac{R}{2} (2)^{-1} (3)^{1/2} (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2}$$

$$\langle 1s_a/Z/2p\sigma_a \rangle = \frac{R}{P} (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2}$$

$$\langle 2s_a/Z/2p\sigma_a \rangle = 5 \cdot (2)^{-1} \cdot (3)^{-1/2} \cdot \frac{R}{P} (1-t^2)^{5/2}$$

$$\langle 1s_a/Z/2p\pi_a \rangle = \frac{R}{P} (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2}$$

$$\langle 2s_a/Z/2p\pi_a \rangle = 5 \cdot (2)^{-1} (3)^{-1/2} (1-t^2)^{5/2}$$

- pour la coordonnée X de r, on a les formules suivantes :

$$\langle 1s_a / X / 2p\pi_b \rangle = \frac{R}{2} (16) \cdot -1_p^4 (1+t)^{3/2} (1-t)^{5/2}. \quad (\text{II, IO})$$

$$(A_4 B_0 - A_0 B_4 - A_2 B_0 + A_0 B_2 - A_4 B_2 + A_2 B_4)$$

$$\langle 2s_a / X / 2p\pi_b \rangle = \frac{R}{2} (32) \cdot -1_p^4 (1-t^2)^{5/2}. (A_4 B_1 - A_1 B_4$$

$$+ A_5 B_0 - A_0 B_5 + A_2 B_5 - A_5 B_2 + A_0 B_3 - A_3 B_0 + A_3 B_4 \\ - A_4 B_3 + A_1 B_2 - A_2 B_1)$$

$$\langle 2p\pi_a / X / 2p\pi_b \rangle = \frac{R}{2} (32) \cdot -1_p^5 (1-t^2)^{5/2}$$

$$(A_0 B_2 - A_2 B_0 + A_5 B_1 - A_1 B_5$$

$$+ A_0 B_4 - A_4 B_0 + A_3 B_5 - A_5 B_3$$

$$+ A_2 B_4 - A_4 B_2 + A_1 B_3 - A_3 B_1)$$

en notant que le calcul des quantités :

$$\langle 2p\pi_a / X / 1s_a \rangle, \langle 2p\pi_a / X / 2s_a \rangle \text{ et } \langle 2p\pi_a / X / 2p\pi_b \rangle$$

se déduit des quantités précédentes en remplaçant dans les formules (II, IO) $B_k(t)$ par $B_k(-t)$.

On obtient des formules analogues aux formules (II, IO) pour la coordonnée Y de r, du fait de la disposition des axes de référence.

En comparant les relations (I, 13) et les relations (II, 9), nous voyons par exemple que

pour $t \neq 0$

$$S(1s, 1s) = (4)^{-1} p^3 (1-t^2)^{3/2} (A_2 B_0 - A_0 B_2) \quad (\text{II, 11})$$

et

$$\langle 1s/Z/1s \rangle = (4)^{-1} p^3 (1-t^2)^{3/2} (A_3 B_1 - A_1 B_3) \cdot \frac{R}{2} \quad (\text{II, 12})$$

Ces deux expressions ont une partie identique ; on remarque de plus que les fonctions $A_k(t)$ et $B_k(Pt)$ interviennent dans les deux expressions, avec un indice augmenté de 1 pour l'intégrale de moment dipolaire (II, 12).

On voit aisément l'avantage de mener de front le calcul des intégrales de moment dipolaire et des intégrales de recouvrement.

TRANSLATION DU TRIÈDRE DE RÉFÉRENCE.

Effectuons une translation h de l'origine du trièdre qui sert à calculer les intégrales de moment dipolaire ; on peut écrire :

$$\langle \chi_p/r'/\chi_a \rangle = \langle \chi_p/r+h/\chi_a \rangle = \langle \chi_p/r/\chi_a \rangle + h \langle \chi_p, \chi_a \rangle \quad (\text{II, 13})$$

ou encore

$$\langle \chi_p/r'/\chi_a \rangle = \langle \chi_p/r/\chi_a \rangle + h \cdot S_{p0} \quad (\text{II, 14})$$

On peut donc calculer les intégrales de moment dipolaire avec le trièdre défini à la page 50 et déduire la valeur de ces intégrales dans un trièdre translaté à l'aide des intégrales de recouvrement, en utilisant la relation (II, 14).

III - D E T E R M I N A T I O N D E L' H A M I L T O N I E N

E F F E C T I F

Nous avons utilisé les relations établies par BERTHIER, MILLIE et VEILLARD - (26).

Les termes diagonaux de l'hamiltonien sont donnés par la relation :

$$H_{pp}^A = W_{p,p}^A + \sum_r q_r^A \cdot Z_{rp}^A \quad (\text{III, 1})$$

avec

$$W_{p,p}^A = \int \chi_p^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_A \right) \cdot \chi_p \cdot dv \quad (\text{III, 2})$$

où

$-\frac{1}{2} \nabla^2$ est l'opérateur énergie cinétique d'un électron de l'orbitale χ_p .

V_A est le potentiel créé par le coeur de l'atome A auquel appartient l'orbitale χ_p .

Z_{rp}^A est l'énergie d'interaction entre deux électrons portés par les orbitales atomiques χ_p et χ_r de l'atome A, donnée par la relation :

$$Z_{rp}^A = J_{pr} - \frac{1}{2} K_{pr} \quad (\text{III, 3})$$

q_r^A est l'indice de population globale de l'orbitale atomique χ_r donné par la relation :

$$q_r^A = \sum_{j,s} n_j \cdot C_{r,j} \cdot C_{s,j} \cdot S_{r,s} \quad (\text{III, 4})$$

n_j étant la population en électrons de l'orbitale moléculaire ϕ_j ; n_j prend respectivement les valeurs 0, 1, 2 suivant que l'orbitale moléculaire ϕ_j est vide, simplement occupée, doublement occupée.

Les quantités Z_{rp}^A et W_{pp}^A sont évaluées à partir de données de spectroscopie atomique (27), et sont présentées dans le tableau III, 1 pour les différents atomes utilisés.

Les termes non diagonaux de l'hamiltonien sont donnés par la relation de WOLFSBERG--HELMHOLZ (28) :

$$H_{pq} = \frac{1}{2} K. (H_{pp} + H_{qq}). S_{pq} \quad (\text{III, 5})$$

S_{pq} étant l'intégrale de recouvrement entre les orbitales χ_p et χ_q

K étant un paramètre semi-empirique que nous avons pris égal à 3, d'après des études précédentes (29), (30), (31).

TABLEAU III - 1

Energies en e.V.

Z, C, P

W, P, P

OXYGENE

	s	2px	2py	2pz
s	7,555			
2px	13,310	7,935		
2py	13,310	13,245	7,935	
2pz	13,310	13,245	13,245	7,935

-	100,710
-	84,096
-	84,096
-	84,096

AZOTE

6,985			
12,125	6,855		
12,125	11,635	6,855	
12,125	11,635	11,635	6,855

-	76,235
-	61,808
-	61,808
-	61,808

CARBONE

5,865			
10,185	5,755		
10,185	9,900	5,755	
10,185	9,900	9,900	5,755

-	51,255
-	41,830
-	41,830
-	41,830

HYDROGENE

6,425			
-------	--	--	--

-	13,590
---	--------

La relation de WOLFSBERG-HEIMHOLZ n'est pas invariante par une transformation unitaire de la base dans laquelle est défini l'hamiltonien H.

BERTHIER, DEL RE et VEILLARD (32) ont montré que le paramètre K pouvait être considéré comme une fonction du zéro d'énergie, et que les relations (III, 1) et (III, 5) devraient être modifiées de la manière suivante :

$$H'_{pp} = H_{pp} - \delta \quad (\text{III, 6})$$

$$H'_{pq} = \frac{1}{2} K (H'_{pp} + H'_{qq}) - 2 \sigma S_{pq} \quad (\text{III, 7})$$

où

$$\sigma = \delta - \frac{\delta}{K} \quad (\text{III, 8})$$

δ représentant le déplacement du zéro d'énergie.

En fait, nous avons utilisé un hamiltonien effectif défini par les relations (III, 9) et (III, 10).

$$H'_{pp} = \frac{H_{pp} - \alpha_0}{s_0} \quad (\text{III, 9})$$

$$H'_{pq} = \left[\frac{1}{2} K (H'_{pp} + H'_{qq}) + \frac{K}{s_0} - 1 \right] \cdot S_{pq} \quad (\text{III, 10})$$

où

$\alpha_0 = - 8,64$ e.V. représente approximativement l'énergie d'ionisation d'un électron appartenant à un carbone trivalent,

s_0 est une constante arbitraire que nous prenons égale à 0,378.

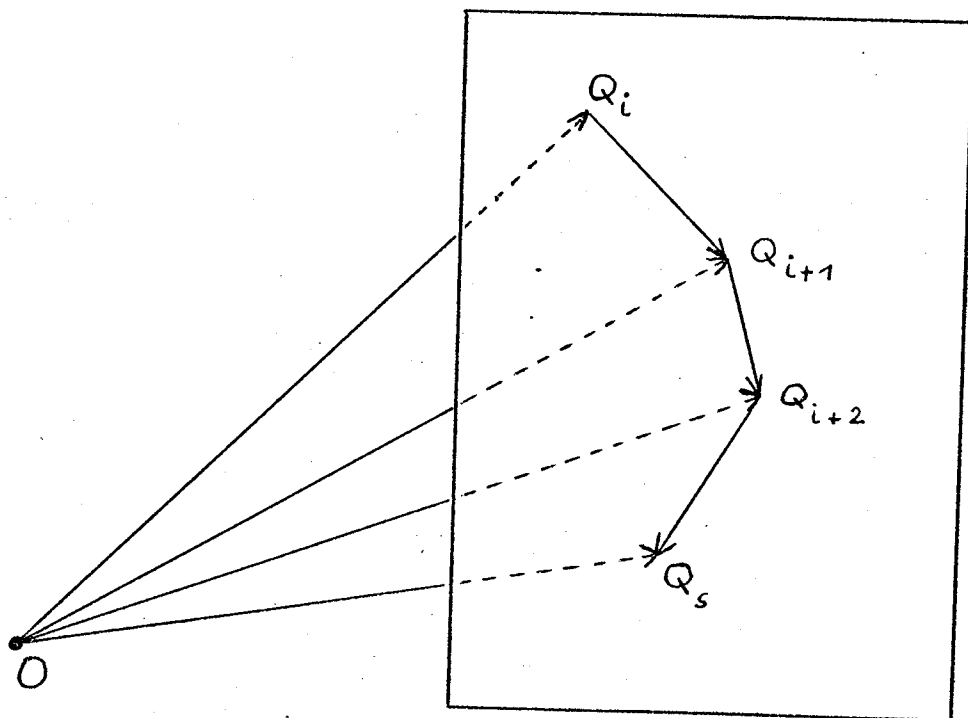
La détermination de l'hamiltonien effectif par les relations (III, 1) et (III, 5) montre que l'on doit se donner un jeu d'indices de population $\{q_r^0\}$ afin d'obtenir par les relations (III, 4), (III, 6) et (III, 8) un nouveau jeu d'indices de population $\{q_r^1\}$, $r = 1, 2 \dots L$.

BERTHIER, MILLIE et VEILLARD (26) proposent d'utiliser une méthode "d'essai-erreur" qui consiste à construire un nouvel hamiltonien $H_{p,q}^{(2)}$ à l'aide des relations (III, 1) et (III, 5) et du jeu d'indices de population $\{q_r^1\}$ et d'itérer ce procédé jusqu'à l'obtention d'une stabilité sur les indices de population.

Nous avons en fait effectué deux extrapolations :

1°) à chaque itération, l'hamiltonien H^{i+1} est construit non pas à l'aide du jeu d'indices $\{q_r^i\}$ mais avec la demi-somme $\frac{1}{2} (q_r^{i-1} + q_r^i)$

2°) nous supposons que si la méthode "d'essai-erreur" converge vers un jeu d'indices de population $\{q_r\}$ que l'on représente par un point Q de \mathbb{R}^L de composantes (q_1, q_2, q_L) , les points représentatifs des indices $\{q_r^i\}$ décrivent une spirale plane centrée en Q.



Cette extrapolation a été décrite par SACK (33) et consiste à déterminer un point Q^s , à l'aide des points

$$Q^i, Q^{i+1}, Q^{i+2},$$

tel que

$$Q^s = (\alpha - 2\beta + \gamma)^{-1} \cdot (\alpha Q^i - 2\beta Q^{i+1} + \gamma Q^{i+2}) \quad (\text{III, 11})$$

avec $\alpha = (Q^{i+2} - Q^{i+1})^t \cdot (Q^{i+2} - Q^{i+1}) \quad (\text{III, 12})$

$$\beta = (Q^{i+2} - Q^{i+1})^t \cdot (Q^{i+1} - Q^i) \quad (\text{III, 13})$$

$$\gamma = (Q^{i+1} - Q^i)^t \cdot (Q^{i+1} - Q^i) \quad (\text{III, 14})$$

RESOLUTION DU SYSTEME LINEAIRE DE HARTREE FOCK

A chaque orbitale moléculaire ϕ , combinaison linéaire d'orbitales atomiques, définie par la relation :

$$\phi = \sum_{q=1}^L c_q \cdot \chi_q$$

on fait correspondre le vecteur V de composantes $\{c_q\}$
 $q = 1, 2 \dots L$.

On associe à l'hamiltonien effectif défini par les relations (III, 6) et (III, 7) une matrice symétrique H d'éléments (H_{pq}) $p = 1, 2, \dots L$; $q = 1, 2, \dots L$;

on représente les intégrales de recouvrement par une matrice S symétrique d'éléments (S_{pq}) et les intégrales de moment dipolaire par trois matrices X, Y, Z , de dimensions $L \times L$. Le système linéaire défini par la relation (IV, I2) peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$H \cdot V = e \cdot S \cdot V \quad (\text{III, I5})$$

La matrice S étant symétrique, définie positive, on peut définir la matrice $S^{-\frac{1}{2}}$ et effectuer le changement de variable suivant :

$$V = S^{-\frac{1}{2}} \cdot C \quad (\text{III, I6})$$

dans l'équation (III, I5), qui s'écrit alors :

$$H \cdot S^{-\frac{1}{2}} \cdot C = e \cdot S \cdot S^{-\frac{1}{2}} \cdot C \quad (\text{III, I7})$$

En multipliant les deux membres de la relation (III, I7) par $S^{-\frac{1}{2}}$, on obtient :

$$\mathcal{S}^{-\frac{1}{2}} \cdot \mathbb{H} \cdot \mathcal{S}^{-\frac{1}{2}} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{c} \quad (\text{III, 18})$$

Posons $\mathbb{H}' = \mathcal{S}^{-\frac{1}{2}} \cdot \mathbb{H} \cdot \mathcal{S}^{-\frac{1}{2}}$ (III, 19)

la relation (III, 18) s'écrit :

$$\mathbb{H}' \cdot \mathbf{c} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{c} \quad (\text{III, 20})$$

La résolution de l'équation matricielle (III, 15) se ramène donc au calcul des valeurs propres e_i et des vecteurs propres associés \mathbf{C}_i de la matrice \mathbb{H}' .

Le vecteur \mathbf{V} , dont les composants sont les contributions des orbitales atomiques à l'orbitale moléculaire Φ , se déduit du vecteur \mathbf{C} par la relation (III, 16).

En tenant compte du déplacement du zéro d'énergie, les valeurs m_i des énergies se déduisent des valeurs propres e_i de la matrice \mathbb{H} par la relation suivante :

$$m_i = (s_0 e_i + 1) \cdot \alpha_0 \quad (\text{III, 21})$$

On détermine, par cette méthode, L orbitales moléculaires Φ_i ($i = 1, 2 \dots L$) par leurs composantes $C_{q,i}$, $q = 1, 2, \dots L$, sur les orbitales atomiques du système.

CALCUL DES INDICES DE POPULATION ET DES DENSITES DE SPIN

On construit la matrice V en rangeant par colonne, et dans l'ordre croissant des valeurs propres de l'hamiltonien H' défini par la relation (III, 19), les vecteurs V_i correspondant aux orbitales moléculaires ϕ_i .

Soit $n(i)$ la population en électrons de l'orbitale moléculaire ϕ_i ; on peut construire la matrice V_n en multipliant chaque colonne de V par la population de l'orbitale moléculaire correspondante.

Soit n_l le nombre d'orbitales moléculaires occupées; par construction, ces orbitales moléculaires sont les n_l premières colonnes de la matrice V .

Soient V' et V_n' les restrictions des matrices V et V_n à ces n_l premières colonnes;

Soit Q la matrice définie par

$$Q = V_n' \cdot V'^t \cdot S \quad (\text{III, 22})$$

Les termes diagonaux de la matrice Q représentent les indices de population utilisés par MULLIKEN (18) et définis par la relation (III, 4).

Dans le cas des systèmes à couches incomplètes, soit ϕ_{nl} l'orbitale moléculaire contenant l'électron non couplé; cette orbitale correspond à la (nl) ième colonne de la matrice V .

Soit V_{nl} le vecteur correspondant à cette colonne,

définissons la matrice ρ par le produit :

$$\rho = (V_{nl} \cdot V_{nl}^t) \cdot \mathcal{S} \quad (\text{III, 23})$$

Les termes diagonaux de cette matrice correspondent aux densités de spin définis par la relation (V, II).

IV - LOCALISATION DES ORBITALESMOLECULAIRES

La méthode de localisation exposée dans la première partie de ce travail, et appliquée aux orbitales moléculaires délocalisées provenant de la relation (III, 16), fournit les coefficients $C'_{q,i}$ du développement des orbitales moléculaires localisées Φ'_i dans la base des orbitales atomiques du système.

Pour simplifier la présentation des résultats, nous avons calculé le centre de gravité G_i des coefficients de chaque orbitale moléculaire localisée; les coordonnées de ces centres de gravité sont obtenues à partir des matrices X , Y , et Z , dont les éléments sont les intégrales de moment dipolaire, par les relations suivantes :

$$X_{G_i} = \sum_{p,q} C'_{p,i} \cdot C'_{q,i} \cdot X_{p,q} \quad (\text{IV, 1})$$

$$Y_{G_i} = \sum_{p,q} C'_{p,i} \cdot C'_{q,i} \cdot Y_{p,q} \quad (\text{IV, 2})$$

$$Z_{G_i} = \sum_{p,q} C'_{p,i} \cdot C'_{q,i} \cdot Z_{p,q} \quad (\text{IV, 3})$$

On peut noter que les différentes méthodes de localisation des orbitales moléculaires (21), (34), ne changent ni les indices de population, ni les densités de spin.

III ième PARTIE

PROGRAMMATION DE LA METHODE

P R O G R A M M E S

Les programmes que nous avons réalisés sont écrits en langage FØRTRAN et comprennent cinq parties qui ont été rassemblées dans une note technique du laboratoire de calcul numérique du Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE (35).

1 - DØNNEES ET GEØMETRIE

Ce programme, dont l'organigramme se trouve dans le tableau (III, 1) permet

- la lecture des données nécessaires à l'exécution de l'ensemble des programmes (LECTUR);
- le calcul des coordonnées des atomes de la molécule à partir de distances et d'angles par l'appel du sous-programme PRØXYZ, écrit par P.M. KUSNESOF et disponible au Q.C.P.E. (36);
- le calcul des distances interatomiques (DISTAN);
- une permutation de la numérotation des atomes de la molécule (PERMUT);
- une translation (TRANS) et une rotation (AUTRAX) du trièdre de référence dans lequel sont calculées les coordonnées des atomes;
- une vérification de la symétrie entre couples d'atomes (VSYMET);

- l'impression ou la perforation des distances interatomiques et des coordonnées des atomes dans le trièdre de référence choisi (ECRICD);
- le classement des atomes et des trièdres correspondants (CLASCØ) pour le calcul des intégrales de recouvrement ainsi que le classement analogue des exposants orbitaux (PRE 46 dans le cas du développement en "double dzeta" de l'orbitale 2p, PRE 48 dans le cas du développement des orbitales 1s, 2s, 2p).

Les données nécessaires au sous-programme LECTUR sont les suivantes :

A) Des données permanentes

- Le nombre de types d'atomes différents que doit traiter le programme.

Pour chacun de ces types d'atomes :

- l'affectation d'un numéro d'identification;
- le nombre d'orbitales de valence de type s et de type 2p;
- les énergies d'interaction entre les différentes orbitales atomiques;
- les énergies de coeur des orbitales atomiques;
- les exposants orbitaux relatifs aux orbitales atomiques;
- les coefficients relatifs à la décomposition en "double dzeta" (2p ou 1s, 2s, 2p, suivant le cas) des orbitales atomiques.

B) Pour chaque problème

IDENT : un tableau alphanumérique servant à identifier le problème;

NATØM : le nombre d'atomes de la molécule;

NTRI : le nombre de points nécessaires pour définir les trièdres locaux centrés sur les atomes possédant des orbitales de type 2p.

Une série d'identificateurs qui régissent l'appel des différents sous-programmes :

NCØØRD, NPRØXY, NØR, NMI, NM2, NVNUM, NSYMET, IUNIT, IPUNCH.

Les différentes valeurs pouvant être affectées à ces identificateurs sont :

$$\underline{\text{NCØØRD} = 1 \quad \text{NPRØXY} = 0}$$

On rentre directement sur cartes perforées les coordonnées des atomes et des points définissant les trièdres, ces coordonnées étant calculées dans un trièdre de référence τ_A ;

On doit avoir NAT cartes perforées ($\text{NAT} = \text{NATØM} + \text{NTRI}$), constituées de deux paquets :

- Les NATØM premières cartes :

chaque carte comporte les coordonnées d'un atome de la molécule.

La numérotation de ces atomes est donnée par leur place dans ce paquet de cartes.

- Les NTRI cartes suivantes :

chaque carte comporte les coordonnées d'un point définissant un axe du trièdre local et deux nombres ITRI et IAXE;

ITRI indique le numéro de l'atome sur lequel est centré ce trièdre, et IAXE est égal à 1 ou à 2, suivant que ce point définit le premier axe du trièdre ou le second; le troisième axe est pris orthogonal aux deux premiers.

NCCØRD = 0 NPRØXY = 1

On fait appel au sous-programme PRØXYZ écrit par P.M. KUSNESOF.

NØR

Si on désire faire une translation de l'origine du trièdre de référence, on affecte à NØR le numéro de l'atome pris comme nouvelle origine, sinon NØR = 0.

NM1 NM2

Si on désire effectuer une rotation du trièdre de référence, NM1 et NM2 sont les numéros des points définissant les deux nouveaux axes par rapport à l'origine.

NM1 et NM2 doivent être pris dans l'ensemble (1, 2, ...NAT)

Axe numéro 1 : axe joignant l'origine au point numéro NM1.

Axe numéro 2 : axe joignant l'origine au point numéro NM2.

Sinon on doit avoir N M 1 = 0, N M 2 = 0

NVNUM

Si on désire introduire une autre numérotation que celle qui est donnée par la succession des cartes données, on affecte à NVNUM une valeur non nulle, et on rentre dans le tableau NSORT la nouvelle numérotation des atomes.

NSYMET

NSYMET différent de zéro indique que l'on fait appel (NSYMET) fois au sous-programme VSYMET qui vérifie si un couple de points donnés vérifie une symétrie donnée.

IUNIT

Contrôle d'unité :

IUNIT = 0, les coordonnées seront écrites en Angström

IUNIT = 1, les coordonnées seront écrites en unité de BOHR

IUNIT = 2, les coordonnées seront écrites dans les deux systèmes.

IPUNCH

Contrôle de perforation des coordonnées :

IPUNCH = 0, pas de perforation des coordonnées

IPUNCH = 1, perforation des coordonnées dans le système d'unité défini par IUNIT.

On trouve ensuite des données nécessaires au programme FONCTION D'ONDE :

NIT

Nombre d'itérations demandées pour l'utilisation de la méthode "d'essai-erreur" sur les indices de population avec lesquels on construit l'hamiltonien effectif.

KSACK

KSACK = 1 indique que l'on utilise l'extrapolation de SACK, sinon KSACK = 0.

TKO

Paramètre semi-empirique utilisé pour la formule de WOLFSBERG-HELMHOLZ (paramètre K).

ALFAO SO

Deux paramètres intervenant dans la translation du zéro d'énergie.

Dans cette version, on a pris

ALFAO	=	- 8,64
TKO	=	3,0
SO	=	0,3

QDEP

Tableau contenant les indices de population de départ

NELEC

Nombre d'électrons à placer sur les orbitales moléculaires

NDØ

Nombre d'orbitales moléculaires doublement occupées

NSØ

Nombre d'orbitales moléculaires simplement occupées
restriction de ce programme

NSØ ne peut être égal qu'à 0 ou à 1.

2 - INTEGRALES

Ce programme permet d'obtenir les intégrales de recouvrement et les intégrales de moment dipolaire entre les L orbitales atomiques du système.

Le sous-programme RANG fournit ces intégrales sous la forme de quatre matrices S , X , Y , et Z de dimensions $L \times L$; les sous-programmes ARØT et BRØT permettent le calcul de ces intégrales avec des trièdres adaptés à la géométrie de la molécule étudiée (30).

3 - FONCTION D'ONDE

Ce programme, dont l'organigramme est donnée dans le tableau (III,2) construit l'hamiltonien effectif défini par les relations (III, 9) et (III, 10) par l'appel du sous-programme HAMILT, et effectue une série d'itérations à partir d'un jeu d'indices de population de départ rangés dans le tableau QDEP;

à chaque itération, ce programme résoud le système linéaire défini par la relation (III, 20), le calcul de la matrice $S^{-1/2}$ étant obtenu à partir de la diagonalisation de la matrice de recouvrement S par la méthode de JACOBI (DIAGØ).

Ce programme fournit également les coefficients des orbitales moléculaires et les énergies correspondantes en électron-volts (ENERGI), les indices de population (CHARGE), et dans le cas des radicaux les densités de spin (DSPIN).

L'identificateur NITA permet de compter le nombre de ces itérations.

Nous avons prévu deux tests d'arrêt :

- 1) le nombre d'itérations NIT demandées a été effectué;
- 2) la variation des indices de population entre deux itérations successives est inférieure à un nombre EPS donné.

Lorsque l'identificateur KSACK est pris égal à 1, le compteur NCØMP permet d'appliquer l'extrapolation de SACK à chaque triade d'itérations.

4 - LOCALISATION

Ce programme, dont l'organigramme est donné dans le tableau (III, 3), fait appel dans un premier temps au sous-programme RØSSI par itérations jusqu'à l'obtention d'une précision EPS1 sur la valeur X_M qui maximise la relation (V, 38). Ensuite, l'appel des sous-

programmes NEWTØ et ØRTHØ permet d'obtenir une précision EPS2 sur la valeur de X_M . Le sous-programme RESULT fournit alors les coefficients des orbitales moléculaires localisées, et le sous-programme CENGRA calcule les coordonnées des centres de gravité des orbitales moléculaires occupées, à l'aide des relations (V, 1..3).

5 - ANALYSE DE PØPULATION

Ce programme permet d'obtenir les différentes populations de recouvrement définies par les relations (V, 18... 21) entre tous les couples d'atomes de la molécule étudiée.

Les résultats de ce programme sont schématisés dans le tableau (III, 4).

TABLEAU III-1

O R G A N I G R A M M E D U P R O G R A M M E

"DØNNEES ET GEØMETRIE"

L E C T U R

NPR/XY=0

N

P R / X Y

D I S T A N

NVNUM=0

N

P E R M U T

N/R=0

N

T R A N S

1

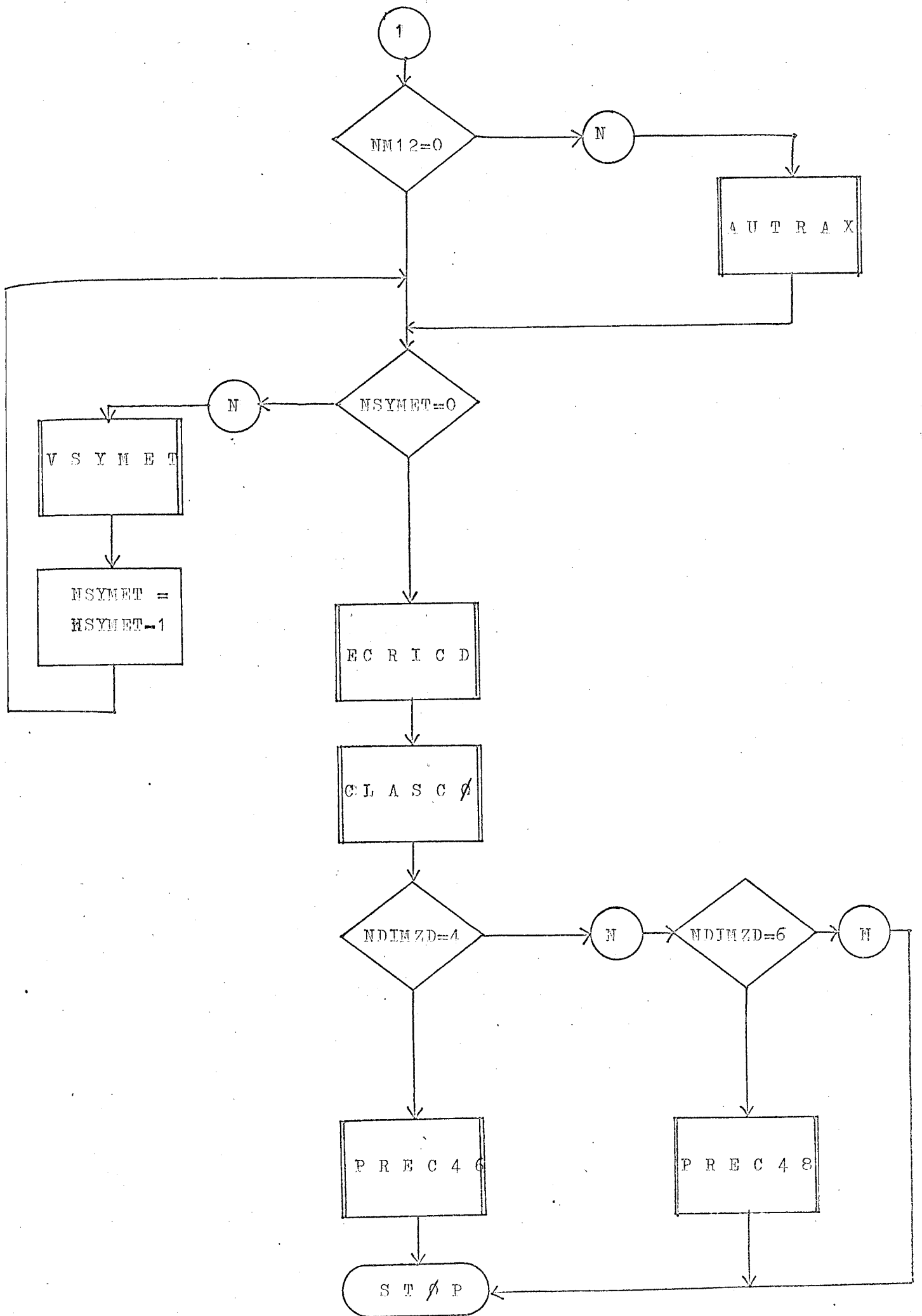


TABLEAU III-2

ORGANIGRAMME DU PROGRAMME

"FONCTION D'ONDE"

L E C T U R

D I A G ϕ

NITA=0
AB1=AB2=0

NC ϕ MP=0

NITA=NITA+1
NC ϕ MP=
NC ϕ MP+KSACK

H A M I L

E N E R G I

NS ϕ =0

N

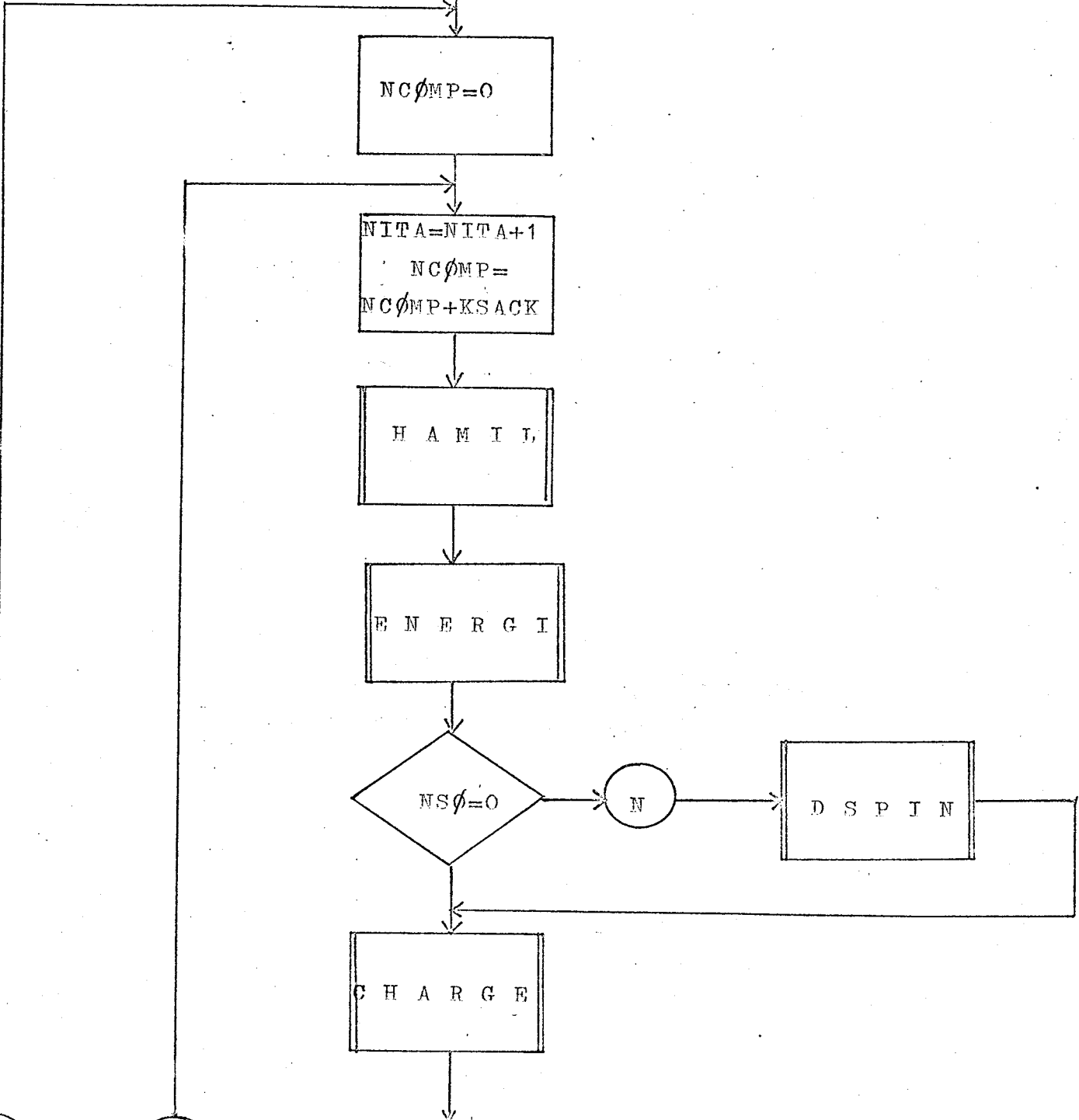
D S P I N

C H A R G E

3

2

1



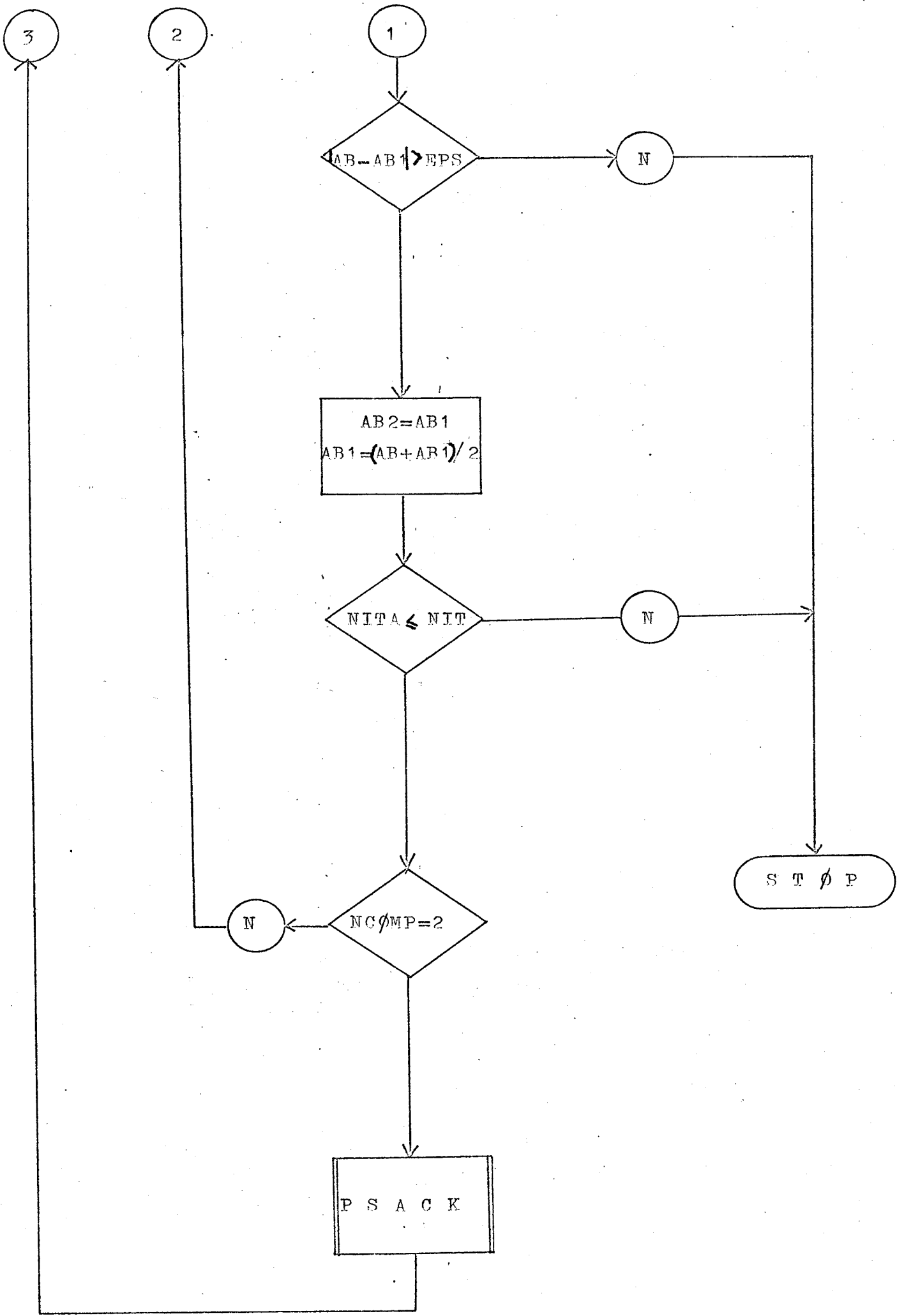
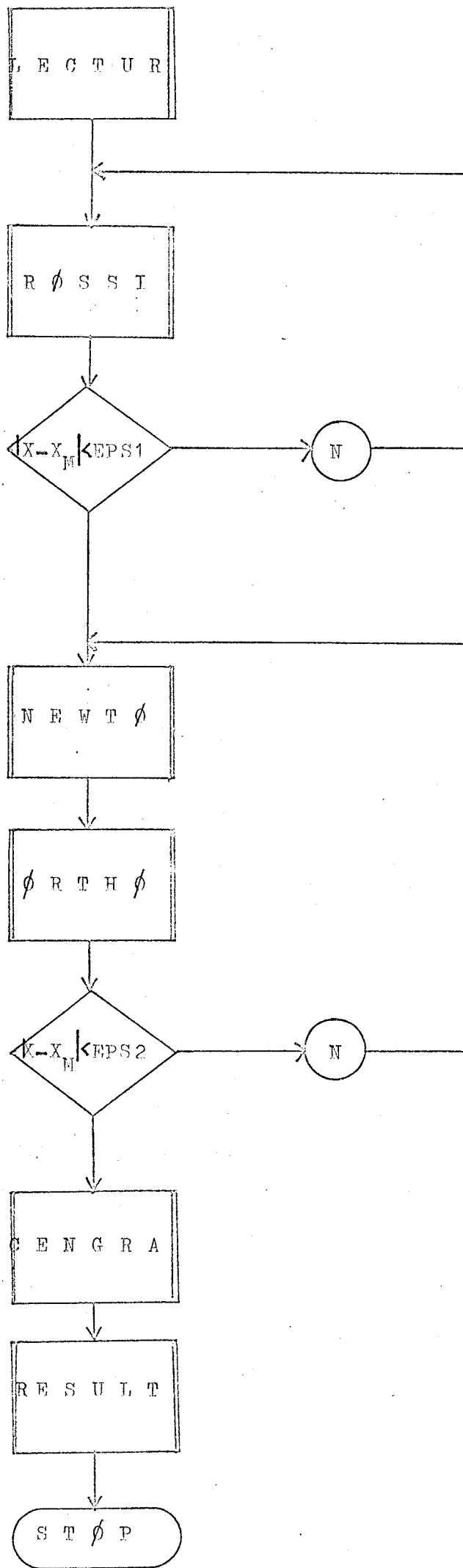


TABLEAU III-3

ORGANIGRAMME DU PROGRAMME

"LOCALISATION"



Orbitales Moléculaires Couples d'Atomes	1	2	3	...	n	Somme sur les orbitales
1 - 2	$n(1;1,2)$	$n(2;1,2)$	$n(3;1,2)$...	$n(n;1,2)$	$n(1,2)$
1 - 3	$n(1;1,3)$	$n(2;1,3)$	$n(3;1,3)$...	$n(n;1,3)$	$n(1,3)$
o	o	o	o		o	o
o	o	o	o		o	o
1 - N	$n(1;1,N)$	$n(2;1,N)$	$n(3;1,N)$...	$n(n;1,N)$	$n(1,N)$
2 - 3	$n(1;2,3)$	$n(2;2,3)$	$n(3;2,3)$...	$n(n;2,3)$	$n(2,3)$
o	o	o	o		o	o
o	o	o	o		o	o
o	o	o	o		o	o
N - 1 - N	$n(1;N-1,n)$	$n(2;N-1,N)$	$n(3;N-1,N)$...	$n(n;N-1,N)$	$n(N-1,N)$
Somme sur les couples d'atomes	$n(1)$	$n(2)$	$n(3)$		$n(n)$	n

Somme
totale

TABLEAU IV - 4

PRESENTATION DES RESULTATS DU PROGRAMME

"ANALYSE DE POPULATION"

IV PARTIE

A P P L I C A T I O N D E L A M E T H O D E

I - INTRODUCTION

La série bicyclique possédant des propriétés physico-chimiques très particulières, nous avons appliqué les différentes méthodes de calcul précédemment exposées au Bicyclo - 1, 1, 1 - Pentane (figure IV, 1) et au radical Bicyclo - 1, 1, 1 - Pentyle (figure IV, 2) qui sont les premiers termes de cette série.

Ces composés sont des composés modèles, leur structure géométrique n'ayant pas encore été déterminée expérimentalement; l'intérêt de leur étude est de permettre la prévision des propriétés physico-chimiques des composés de cette série bicyclique étudiés au laboratoire. Enfin, par l'étude parallèle du Bicyclo - 1, 1, 1 - Pentane et du Bicyclo - 1, 1, 1 - Pentyle qui en dérive par l'arrachement d'un hydrogène méthylénique, il est possible d'analyser les modifications structurales entre un radical libre et l'hydrocarbure correspondant.

II - GEOMETRIE

Nous avons reconstitué un composé modèle, le Bicyclo - 1,1,1 - Pentane, en utilisant d'une part les données géométriques du Cyclobutane (37) et d'autre part en imposant à la molécule d'appartenir au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} .

Les distances et les angles ainsi que la disposition d'axes utilisés pour le calcul sont indiqués sur la figure (IV, 1).

La géométrie du radical Bicyclo - 1,1,1 - Pentyle se déduit de celle du Bicyclo - 1,1,1 - Pentane par la suppression de l'hydrogène H_{13} et le positionnement de l'hydrogène H_1 sur l'axe C_2X (figure IV, 2).

Les coordonnées de tous les atomes ont été calculées par rapport au système de référence $C_2 X Y Z$ (figures IV, 1 et IV, 2). Les orbitales de base 2p relatives à chaque atome de carbone sont définies par rapport à des trièdres $T_{x,y,z}$ parallèles au trièdre de référence.

III - RESULTATS

1 - Après l'appel du sous-programme PRØXYZ, nous obtenons les coordonnées du Bicyclo -1,1,1- Pentane, (tableau IV, 1), et du Bicyclo -1,1,1- Pentyle (tableau IV, 2).

Nous avons calculé les intégrales de recouvrement en prenant comme orbitales atomiques des fonctions de type SLATER "simple dzéta" (tableau IV, 3). Ces fonctions tiennent compte de l'orthogonalité des orbitales 2s par rapport aux orbitales internes 1s.

2 - Le programme INTEGRALES fournit une matrice \mathcal{S} dont les éléments sont les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques du système, et trois matrices \mathcal{X} , \mathcal{Y} , \mathcal{Z} , dont les éléments sont les intégrales de moment dipolaire calculées avec l'atome C_2 comme origine.

Ces matrices sont de dimensions 28 x 28 dans le cas du Bicyclo - 1, 1, 1 - Pentane, et de dimensions 27 x 27 dans le cas du Bicyclo - 1, 1, 1 - Pentyne; étant donné les dimensions de ces matrices, nous ne donnerons, à titre d'illustration dans les tableaux (IV, 4) et (IV, 4 bis), que la première colonne des matrices \mathcal{S} , \mathcal{X} , \mathcal{Y} , \mathcal{Z} , qui correspond aux intégrales entre l'orbitale $1s$ de l'hydrogène H_1 et toutes les orbitales atomiques des deux composés étudiés.

On peut remarquer que les intégrales de recouvrement et de moment dipolaire satisfont effectivement aux propriétés de symétrie de ces deux composés.

3 - Le programme FONCTION D'ONDE fournit pour chaque orbitale moléculaire l'énergie correspondante en électron-volts et les coefficients de son développement dans la base d'orbitales atomiques du système.

Les énergies de toutes les orbitales moléculaires des deux composés étudiés sont données dans les tableaux (IV, 5) et (IV, 5 bis).

A titre d'exemple, nous donnons dans les tableaux (IV, 6) et (IV, 6 bis) les coefficients du développement de la plus haute orbitale moléculaire occupée pour chacun de ces composés.

Nous avons vu -deuxième partie, chapitre III-, que la méthode mise en oeuvre procède par itérations à partir d'un jeu d'indices de population de départ, tous pris égaux à 1, 0 dans les deux exemples traités; le nombre d'itérations a été arrêté après onze cycles de calcul, ce qui correspond à des variations, de l'ordre du centième d'électron, des indices de population définis par la relation (III, 4) et obtenus par le sous-programme CHARGE.

Les indices de population obtenus pour les orbitales atomiques du Bicyclo -1,1,1- Pentane et du Bicyclo -1,1,1- Pentyle sont donnés dans les tableaux (IV, 7) et (IV, 7 bis); dans le cas du Bicyclo -1,1,1- Pentyle, les tableaux (IV, 8) et (IV, 8 bis) contiennent les densités de spin fournies par le sous-programme DSPIN.

On peut remarquer que les propriétés de symétrie de ces deux composés sont respectées aussi bien pour les coefficients des orbitales moléculaires que pour les indices de population, ainsi que pour les densités de spin dans le cas du radical Bicyclo -1,1,1- Pentyle.

4 - Le programme LOCALISATION utilise les coefficients du développement des orbitales moléculaires dans la base des orbitales atomiques du système, et les énergies correspondantes fournies par le programme FONCTION D'ONDE.

Pour le Bicyclo -1,1,1- Pentane, le tableau (IV, 9) donne les valeurs des énergies des orbitales moléculaires localisées; les tableaux (IV, 10) et (IV, 11) contiennent respectivement les coefficients les plus significatifs des orbitales moléculaires localisés suivant

les liaisons $C_2 H_1$ et $C_2 C_3$; pour clarifier la présentation, nous n'avons donné que les coefficients supérieurs à 0,05.

Le tableau (IV, I2) contient les coordonnées des centres de gravité des orbitales moléculaires occupées, après localisation; ces coordonnées sont calculées à l'aide des relations (IV, 1, 2, 3); les figures (IV, 3) et (IV, 4) représentent respectivement la projection de ces centres de gravité suivant les plans XC_2Y et XC_2Z .

Comme nous l'avons déjà vu dans la deuxième partie de ce travail, la méthode de localisation traite séparément les orbitales moléculaires vides et occupées; de plus, les orbitales occupées le sont par deux électrons de spin α et β .

Dans le cas des radicaux libres, le problème se présente de façon différente, puisque les orbitales moléculaires peuvent être soit doublement occupées, soit simplement occupées, soit vides.

Nous avons donc procédé en deux temps :

- dans un premier temps, nous avons localisé les orbitales moléculaires occupées de spin α et les orbitales vides complémentaires;

- dans un deuxième temps, nous avons localisé les orbitales moléculaires occupées de spin β et les orbitales vides complémentaires.

Le tableau (IV, I3) donne les énergies en électron-volts des orbitales moléculaires occupées après

localisation; l'étude de ce tableau confirme la correspondance des orbitales moléculaires localisées de spin α et β , et fait apparaître l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié : cette orbitale de spin α a pour énergie - 5,342 eV.

Les tableaux (IV, I4) et (IV, I4 bis) contiennent les coefficients de cette orbitale avant et après localisation.

Comme pour le Bicyclo - 1, 1, 1 - Pentane, nous avons déterminé les centres de gravité des orbitales moléculaires localisées.

Les tableaux (IV, I5) et (IV, I6) contiennent respectivement les coordonnées de ces centres de gravité pour les orbitales moléculaires de spin α et β .

Les figures (IV, 5) et (IV, 6) représentent respectivement la projection de ces centres de gravité suivant les plans XC_2Y et XC_2Z .

L'analyse de ces figures et des tableaux (IV, I5) et (IV, I6) met en évidence la localisation de l'électron non apparié sur une orbitale atomique de type 2p portée par le carbone C_2 .

5 - Le programme ANALYSE DE POPULATION fournit pour tous les couples d'atomes de la molécule les population

de recouvrement par orbitales moléculaires et les populations de recouvrement relatives à la fonction d'onde totale du système. Par sommation sur tous les couples d'atomes, ce programme fournit également les populations de recouvrement par orbitale et la population de recouvrement relative à la fonction d'onde totale (Ière partie, relations V, I8 ... 2I).

Le tableau (IV, I7) contient les populations de recouvrement relatives à la fonction d'onde totale par couples d'atomes pour les deux composés étudiés; nous avons négligé les populations de recouvrement dont la valeur absolue est inférieure à 0,05.

La comparaison du tableau (IV, I7) et des résultats de la localisation des orbitales moléculaires confirme l'accord de la méthode de localisation et de la méthode d'analyse de population; en effet, c'est entre les mêmes couples d'atomes que l'on retrouve d'une part, les orbitales moléculaires localisées et d'autre part, les fortes populations de recouvrement positives.

FIGURE IV - 1

G E O M E T R I E D U B I C Y C L O - 1 , 1 , 1 - P E N T A N E

E T

D I S P O S I T I O N D U S Y S T E M E D ' A X E S

U T I L I S E

$$d_{C-C} = 1,568 \pm 0,020 \text{ \AA}$$

$$d_{C-H} = 1,098 \pm 0,040 \text{ \AA}$$

$$H-C-H = 114^\circ \pm 8^\circ$$

L'axe d'ordre 3 passe par les atomes H₄, C₃, C₈, et H₉.

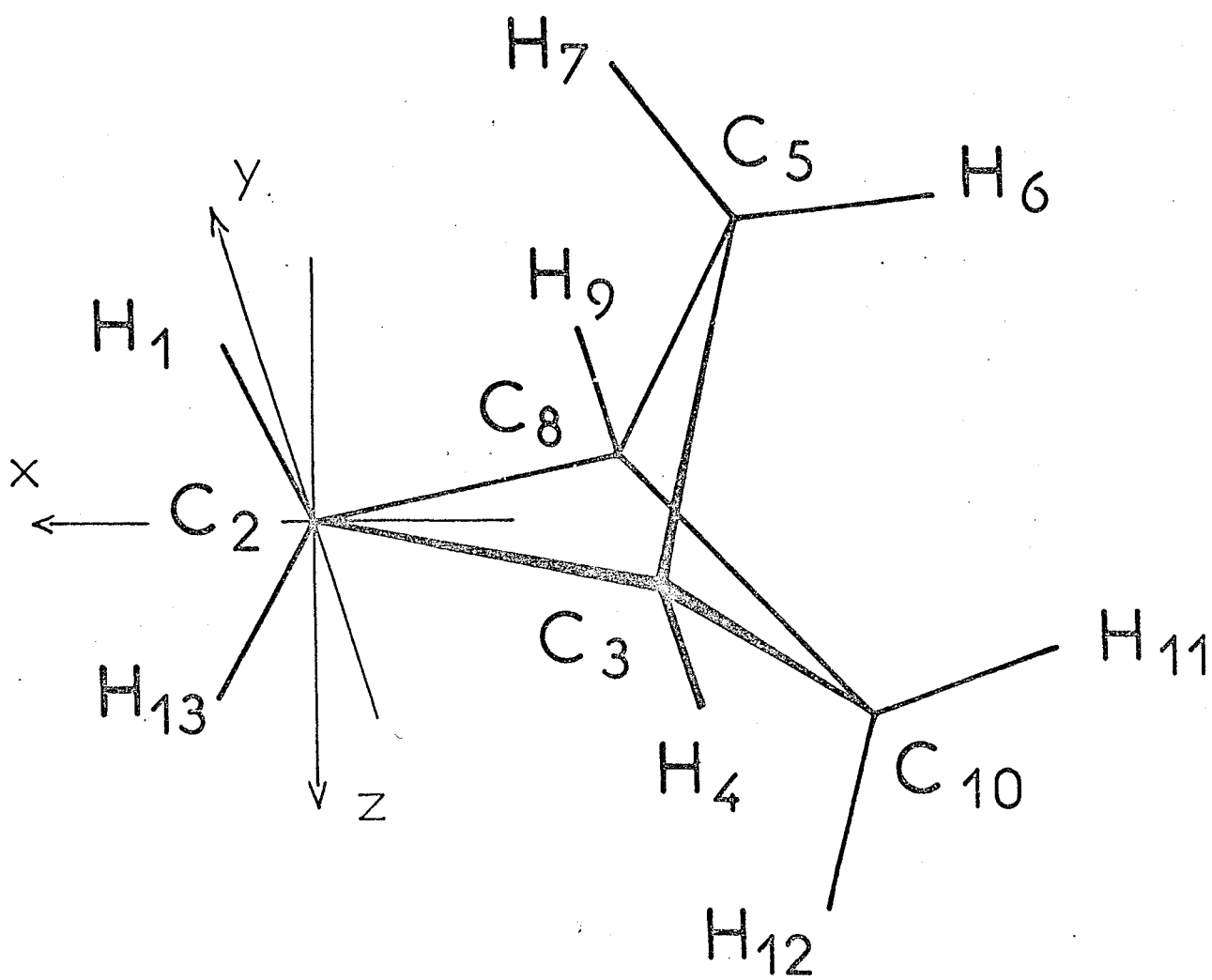


FIGURE IV - 2

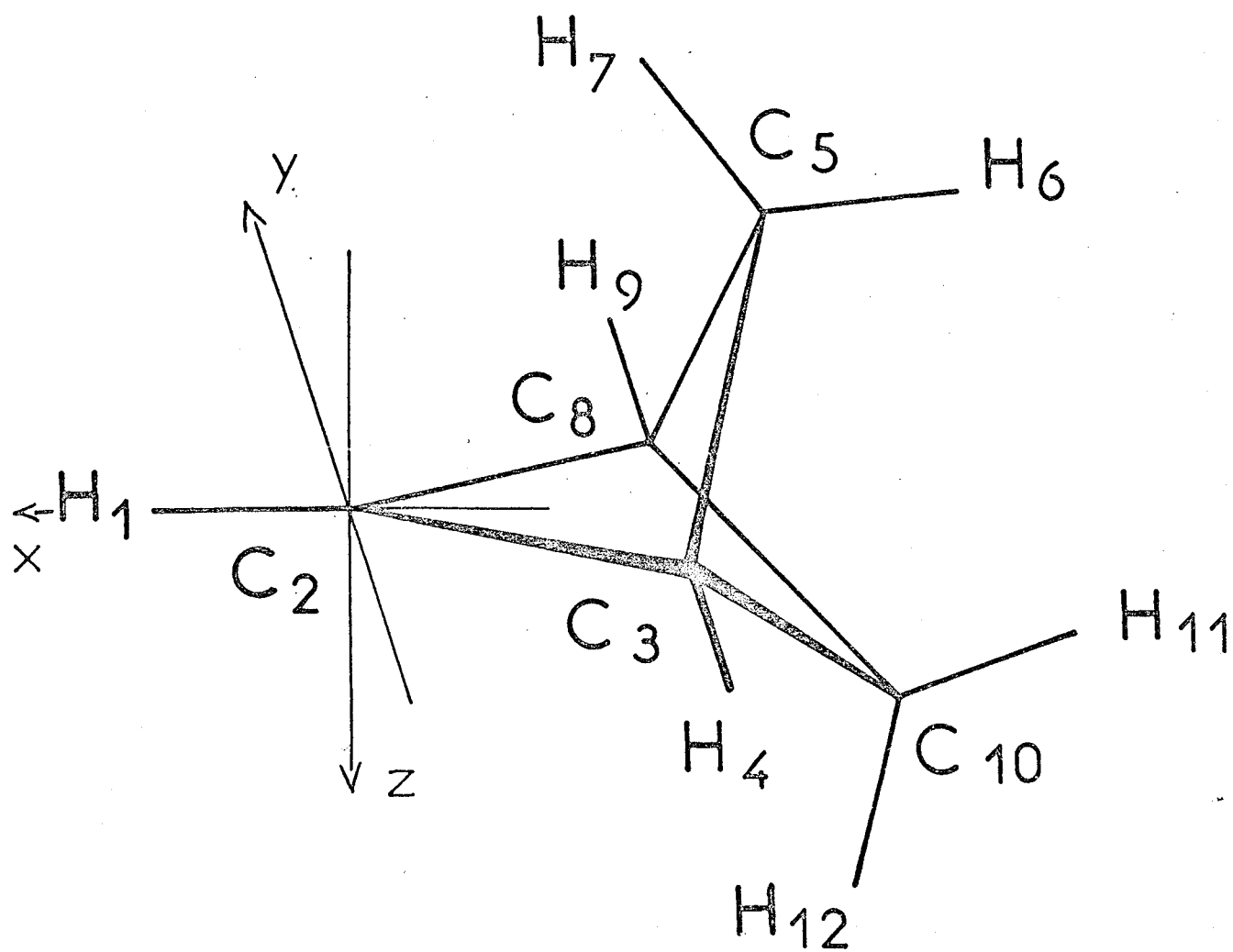
G E O M E T R I E D U B I C Y C L O - 1 , 1 , 1 - P E N T Y L E

E T

D I S P O S I T I O N D U S Y S T E M E D ' A X E S

U T I L I S E

$$d_{C_2 - H_1} = 1,098 \pm 0,040 \text{ \AA}$$



ATOMES	Coordonnées en Å		
	X	Y	Z
H ₁	0,59937	0,0	- 0,9208603
C ₂	0,0	0,0	0,0
C ₃	-1,108743	- 1,108743	0,0
H ₄	-1,108743	- 2,206743	0,0
C ₅	-1,663115	0,0	- 0,9602
H ₆	-2,75961	0,0	- 1,017665
H ₇	-1,164634	0,0	- 1,938525
C ₈	-1,108743	1,108743	0,0
H ₉	-1,108743	2,206743	0,0
C ₁₀	-1,663115	0,0	0,9602
H ₁₁	-2,75961	0,0	1,017665
H ₁₂	-1,164634	0,0	1,938525
H ₁₃	0,59937	0,0	0,9208603

TABLEAU IV, 1.

Coordonnées du Bicyclo -1, 1, 1 - Pentane

ATOME	Coordonnées en Å		
	X	Y	Z
H ₁	1,098	0,0	0,0

TABLEAU IV, 2

Coordonnées de l'atome H₁ du radical Bicyclo
-1,1,1- Pentyle

ATOMES	Exposants orbitaux			Coefficients		
	1s	2s	2p	1s	2s	2p
C	5,7	1,61	1,625	-0,220166	1,023950	1
H	1,2	0,0	0,0	1	0,0	0,0

TABLEAU IV, 3

Exposants orbitaux et coefficients des fonctions de
type SLATER "Simple dzeta".

Composés	Bicyclo-1,1,1-Pentane				Radical Bicyclo-1,1,1-Pentyle			
	\$	X	Y	Z	\$	X	Y	Z
H _{1,s}	1,0	1,133	0,0	-1,740	1,0	2,075	0,0	0,0
C _{2,s}	0,515	0,323	0,0	-0,496	0,515	0,592	0,0	0,0
C _{2,x}	0,265	0,542	0,0	-0,239	0,486	0,910	0,0	0,0
C _{2,y}	0,0	0,0	0,386	0,0	0,0	0,0	0,387	0,0
C _{2,z}	-0,407	-0,239	0,0	0,754	0,0	0,0	0,0	0,387
C _{3,s}	0,108	-0,050	-0,112	-0,095	0,073	-0,002	-0,077	0,0
C _{3,x}	0,098	0,024	-0,106	-0,082	0,079	0,043	-0,087	0,0
C _{3,y}	0,064	-0,034	0,008	-0,054	0,040	-0,004	0,008	0,0
C _{3,z}	-0,053	0,028	0,057	0,121	0,0	0,0	0,0	0,052
H _{4,s}	0,029	-0,014	-0,060	-0,025	0,021	-0,000	-0,044	0,0
C _{5,s}	0,103	-0,102	0,0	-0,183	0,033	-0,021	0,0	-0,031
C _{5,x}	0,123	-0,060	0,0	-0,219	0,039	-0,005	0,0	-0,038
C _{5,y}	0,0	0,0	0,073	0,0	0,0	0,0	0,023	0,0
C _{5,z}	0,002	-0,002	0,0	0,069	0,014	-0,010	0,0	0,010

TABLEAU IV, 4

Composés	Bicyclo-1,1,1-Pentane				Radical Bicyclo-1,1,1-Pentyle			
	\$	X	Y	Z	\$	X	Y	Z
H _{6,s}	0,014	-0,028	0,0	-0,025	0,004	-0,007	0,0	-0,004
H _{7,s}	0,126	-0,067	0,0	-0,339	0,027	-0,002	0,0	0,049
C _{8,s}	0,108	-0,051	0,112	-0,095	0,073	-0,002	0,077	0,0
C _{8,x}	0,098	0,024	0,106	-0,082	0,079	0,043	0,087	0,0
C _{8,y}	-0,064	0,034	0,008	0,054	-0,040	0,004	0,008	0,0
C _{8,z}	-0,053	0,028	-0,057	0,121	0,0	0,0	0,0	0,052
H _{9,s}	0,029	-0,014	0,060	-0,025	0,021	-0,000	0,044	0,0
C _{10,s}	0,032	-0,035	0,0	0,004	0,033	-0,021	0,0	0,031
C _{10,x}	0,031	-0,014	0,0	0,005	0,039	-0,005	0,0	0,038
C _{10,y}	0,0	0,0	0,023	0,0	0,0	0,0	0,023	0,0
C _{10,z}	-0,025	0,030	0,0	0,018	-0,014	0,010	0,0	0,010
H _{11,s}	0,005	-0,011	0,0	0,000	0,004	-0,007	0,0	0,004
H _{12,s}	0,014	-0,007	0,0	0,013	0,027	-0,001	0,0	0,049
H _{13,s}	0,169	0,191	0,0	0,0				

Tableau IV, 4 bis

Orbitales Moléculaires	Energies en eV	
	Bicyclo-1,1,1-Pentane	Radical Bicyclo-1,1,1-Pentyle
1	- 29,959	- 30,073
2	- 19,442	- 19,524
3	- 19,407	- 18,982
4	- 18,685	- 18,475
5	- 13,919	- 13,716
6	- 11,683	- 11,541
7	- 11,325	- 10,859
8	- 10,706	- 10,772
9	- 9,298	- 9,375
10	- 9,265	- 9,347
11	- 8,693	- 8,394
12	- 8,446	- 7,273
13	- 6,156	- 6,510
14	- 6,147	- 2,761

TABLEAU IV - 5

Energies en e.V. des orbitales moléculaires occupées.

Orbitales Moléculaires	Energies en eV	
	Bicyclo-1,1,1-Pentane	Radical Bicyclo-1,1,1-Pentyle
I5	6,793	6,64I
I6	6,8I8	6,876
I7	I3,I32	I4,023
I8	I3,38I	I4,8I5
I9	I8,224	I9,063
20	20,299	2I,0I9
2I	20,360	24,994
22	22,547	25,260
23	27,5I6	33,676
24	34,756	49,368
25	5I,496	52,624
26	68,578	68,80I
27	68,584	I03,202
28	I05,678	-----

TABLEAU IV, 5 bis

Energies en e.V. des orbitales moléculaires vides.

Coefficients	Bicyclo-1,1,1-Pentane	Radical Bicyclo-1,1,1-Pentyle
$H_{1,s}$	- 0,133	0,0
$C_{2,s}$	0,093	0,0
$C_{2,x}$	- 0,392	0,0
$C_{2,y}$	0,0	0,0
$C_{2,z}$	0,0	- 0,912
$C_{3,s}$	0,002	0,0
$C_{3,x}$	0,525	0,0
$C_{3,y}$	0,003	0,0
$C_{3,z}$	0,0	0,426
$H_{4,s}$	- 0,003	0,0
$C_{5,s}$	- 0,046	- 0,066
$C_{5,x}$	- 0,203	- 0,124
$C_{5,y}$	0,0	0,0
$C_{5,z}$	- 0,099	- 0,121

TABLEAU IV, 6

Coefficients de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

Coefficients	Bicyclo-1,1,1-Pentane	Radical Bicyclo-1,1,1-Pentyle
$H_{6,s}$	0,240	0,090
$H_{7,s}$	- 0,117	0,019
$C_{8,s}$	0,002	0,0
$C_{8,x}$	0,525	0,0
$C_{8,y}$	- 0,003	0,0
$C_{8,z}$	0,0	0,426
$H_{9,s}$	- 0,003	0,0
$C_{10,s}$	- 0,046	0,066
$C_{10,x}$	- 0,203	0,124
$C_{10,y}$	0,0	0,0
$C_{10,z}$	0,099	- 0,121
$H_{11,s}$	0,240	- 0,090
$H_{12,s}$	- 0,117	- 0,019
$H_{13,s}$	- 0,133	---

TABLEAU IV, 6 bis

Coefficients de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

Orbitales Atomiques	Bicyclo-1,1,1-Pentane	Radical Bicyclo-1,1;1-Pentyle
H _{1,s}	0,965	1,002
C _{2,s}	1,034	1,034
C _{2,x}	0,841	0,732
C _{2,y}	1,058	0,943
C _{2,z}	1,035	1,317
C _{3,s}	1,008	1,024
C _{3,x}	1,184	1,239
C _{3,y}	0,773	0,807
C _{3,z}	1,181	1,060
H _{4,s}	0,999	0,980
C _{5,s}	1,034	1,029
C _{5,x}	0,988	0,976
C _{5,y}	1,056	1,069
C _{6,z}	0,893	0,880

TABLEAU IV, 7

Indices de population atomique globaux.

Orbitales Atomiques	Bicyclo-1,1,1-Pentane	Radical Bicyclo-1,1,1-Pentyle
H _{6,s}	0,963	0,956
H _{7,s}	0,972	0,966
C _{8,s}	1,008	1,024
C _{8,x}	1,184	1,239
C _{8,y}	0,773	0,807
C _{8,z}	1,181	1,060
H _{9,s}	0,999	0,980
C _{10,s}	1,034	1,029
C _{10,x}	0,988	0,976
C _{10,y}	1,056	1,069
C _{10,z}	0,893	0,880
H _{11,s}	0,963	0,956
H _{12,s}	0,972	0,966
H _{13,s}	0,965	---

TABLEAU IV, 7 bis

Indices de population atomique globaux.

Orbitales Atomiques	Densités de Spin
H _{1,s}	0,0
C _{2,s}	0,0
C _{2,x}	0,0
C _{2,y}	0,0
C _{2,z}	0,648
C _{3,s}	0,0
C _{3,x}	0,0
C _{3,y}	0,0
C _{3,z}	0,138
H _{4,s}	0,0
C _{5,s}	0,004
C _{5,x}	0,013
C _{5,y}	0,0
C _{5,z}	0,013

TABLEAU IV, 8

Orbitales Atomiques	Densités de Spin
H _{6,s}	0,008
H _{7,s}	0,0005
C _{8,s}	0,0
C _{8,x}	0,0
C _{8,y}	0,0
C _{8,z}	0,138
H _{9,s}	0,0
C _{10,s}	0,004
C _{10,x}	0,013
C _{10,y}	0,0
C _{10,z}	0,013
H _{11,s}	0,008
H _{12,s}	0,0005

TABLEAU IV, 8 bis

Densités de spin du Bicyclo -1,1,1- Pentyle

Liaisons	Energies en e.V.
C_2C_3	-12,730
C_2C_8	-12,730
C_3C_5	-12,745
C_3C_{10}	-12,745
C_5C_8	-12,745
$C_{10}C_8$	-12,745
C_3H_4	-13,106
C_8H_9	-13,106
C_5H_6	-13,503
C_5H_7	-13,257
$C_{10}H_{11}$	-13,503
$C_{10}H_{12}$	-13,257
C_2H_1	-13,482
C_2H_{13}	-13,482

TABLEAU IV - 9

Energies en e.V. des orbitales moléculaires localisées du
Bicyclo-1,1,1-Pentane.

Orbitales Atomiques	Liaison $C_2 H_1$
$H_{1,s}$	0,554
$C_{2,s}$	0,295
$C_{2,x}$	0,267
$C_{2,y}$	0,000
$C_{2,z}$	-0,413

TABLEAU IV-10

La liaison $C_2 H_1$ a pour énergie:

- 13,482 e.V.

Orbitales Atomiques	Liaison $C_2 C_3$
$C_{2,s}$	0,255
$C_{2,x}$	0,257
$C_{2,y}$	0,426
$C_{2,z}$	0,000
$C_{3,s}$	0,239
$C_{3,x}$	0,549
$C_{3,y}$	0,122
$C_{3,z}$	0,000

TABLEAU IV-11

La liaison $C_2 C_3$ a pour énergie :

- 12,730 e.V.

Liaisons	X	Y	Z
C_2C_3	-0,453	-0,726	0,000
C_2C_8	-0,453	0,726	0,000
C_3C_5	-1,436	-0,725	-0,569
C_3C_{10}	-1,436	-0,725	0,569
C_5C_8	-1,436	0,725	-0,569
$C_{10}C_8$	-1,436	0,725	0,569
C_3H_4	-1,109	-1,888	0,000
C_8H_9	-1,109	1,888	0,000
C_5H_6	-2,426	0,000	-1,020
C_5H_7	-1,331	0,000	-1,653
$C_{10}H_{11}$	-2,426	0,000	1,020
$C_{10}H_{12}$	-1,331	0,000	1,653
C_2H_1	0,432	0,000	-0,632
C_2H_{13}	0,432	0,000	0,632

TABLEAU IV-12

Coordonnées en Å des centres de gravité des orbitales moléculaires localisées du Bicyclo-1,1,1-Pentane.

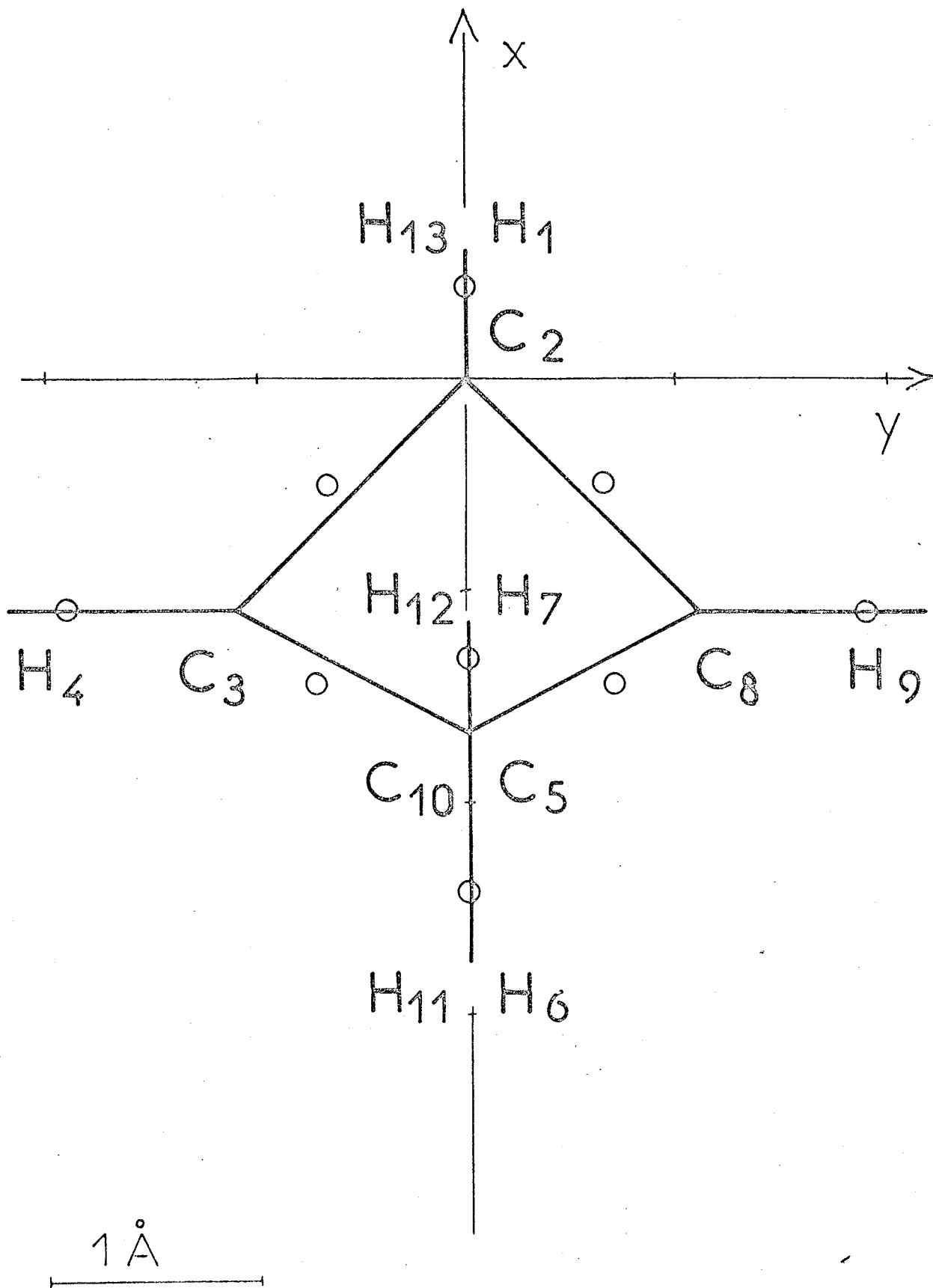
PROJECTION DES CENTRES DE
GRAVITE DES ORBITALES MOLE-
CULAIRES LOCALISEES DU
BICYCLO -1,1,1- PENTANE

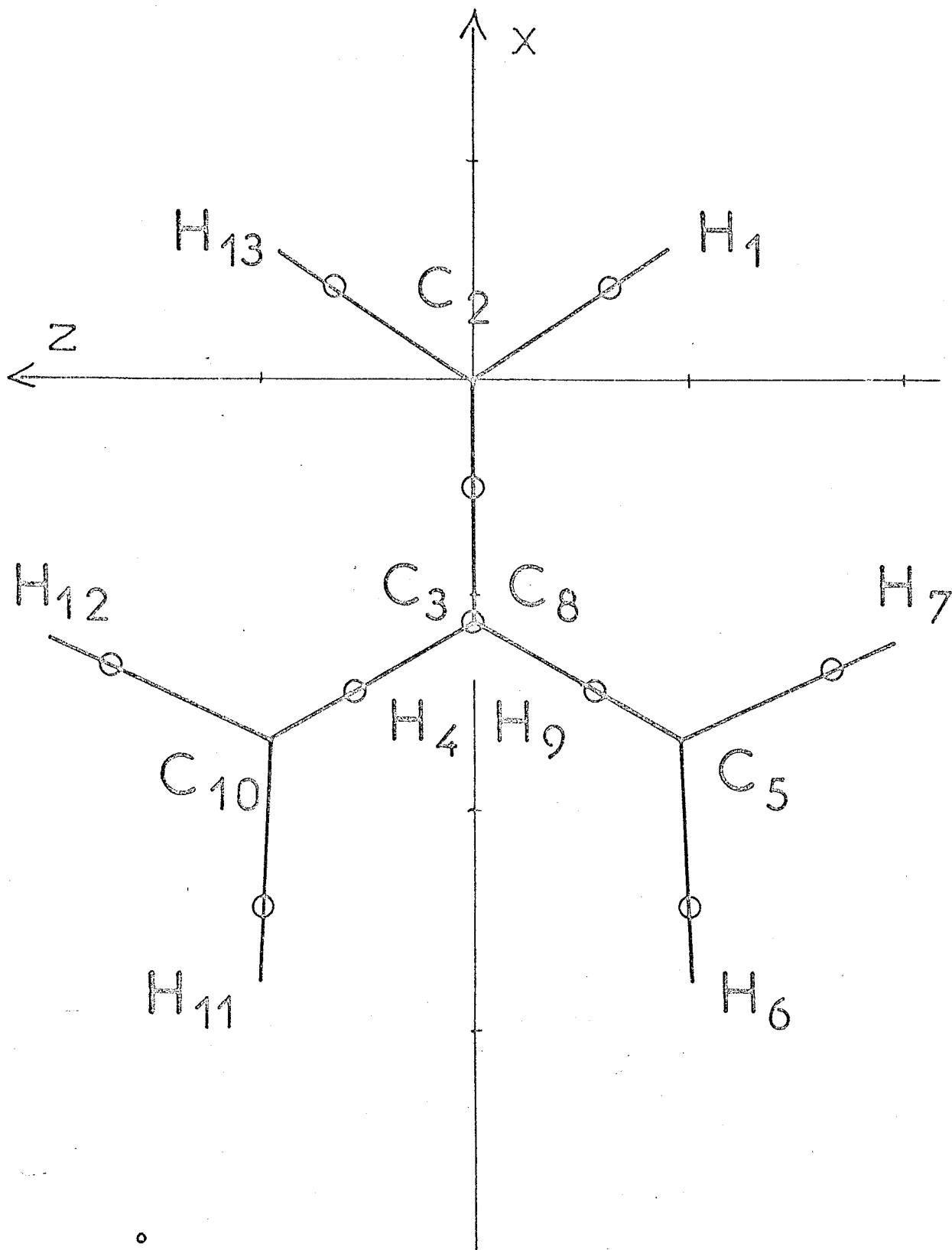
FIGURE IV, 3

PROJECTION SUR LE PLAN X C₂ Y

FIGURE IV, 4

PROJECTION SUR LE PLAN X C₂ Z





Liaisons	Orbitales Localisées de Spin α	Orbitales Localisées de spin β
C_2C_3	-12,931	-12,444
C_2C_8	-12,931	-12,444
C_3C_5	-12,933	-13,531
C_3C_{10}	-12,933	-13,531
C_5C_8	-12,933	-13,531
$C_{10}C_8$	-12,933	-13,531
C_3H_4	-13,559	-13,661
C_8H_9	-13,559	-13,661
C_5H_6	-13,626	-13,966
C_5H_7	-13,427	-13,471
$C_{10}H_{11}$	-13,626	-13,966
$C_{10}H_{12}$	-13,427	-13,471
C_2H_1	-13,679	-13,633
\bullet C_2	-5,103	—

TABLEAU IV - 13

Energies en e.V. des orbitales moléculaires localisées du
Bicyclo-1,1,1-Pentyle

Coefficients	Avant localisation	Après localisation
$H_{1,s}$	0,0	0,000
$C_{2,s}$	0,0	0,000
$C_{2,x}$	0,0	0,000
$C_{2,y}$	0,0	0,000
$C_{2,z}$	-0,912	1,031
$C_{3,s}$	0,0	0,000
$C_{3,x}$	0,0	0,000
$C_{3,y}$	0,0	0,000
$C_{3,z}$	0,426	-0,141
$H_{4,s}$	0,0	0,000
$C_{5,s}$	-0,066	-0,013
$C_{5,x}$	-0,124	-0,011
$C_{5,y}$	0,0	0,000
$C_{5,z}$	-0,121	-0,035

TABEAU IV - 14

Coefficients de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié du Bicyclo-1,1,1-Pentyle.

Coefficients	Avant localisation	Après localisation
H _{6,s}	0,090	-0,034
H _{7,s}	0,019	0,036
C _{8,s}	0,0	0,000
C _{8,x}	0,0	0,000
C _{8,y}	0,0	0,000
C _{8,z}	0,426	-0,141
H _{9,s}	0,0	0,000
C _{10,s}	0,066	0,013
C _{10,x}	0,124	0,011
C _{10,y}	0,0	0,000
C _{10,z}	-0,121	-0,035
H _{11,s}	-0,090	0,034
H _{12,s}	-0,019	-0,037

TABLEAU IV - 14 bis

Coefficients de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié du Bicyclo-1,1,1-Pentyle.

Liaisons	X	Y	Z
C_2C_3	-0,456	-0,776	0,000
C_2C_8	-0,456	0,776	0,000
C_3C_5	-1,442	-0,730	-0,563
C_3C_{10}	-1,442	-0,730	0,563
C_5C_8	-1,442	0,730	-0,563
$C_{10}C_8$	-1,442	0,730	0,563
C_3H_4	-1,113	-1,881	0,000
C_8H_9	-1,113	1,881	0,000
C_5C_6	-2,428	0,000	-1,022
C_5H_7	-1,329	0,000	-1,651
$C_{10}H_{11}$	-2,428	0,000	1,022
$C_{10}H_{12}$	-1,329	0,000	1,651
C_2H_1	0,777	0,000	0,000
$\overset{\bullet}{C}_2$	0,006	0,000	0,000

TABLEAU IV-15

Coordonnées en Å des centres de gravité des orbitales moléculaires occupées par des électrons de spin α du Bicyclo-1,1,1-Pentyle.

Liaisons	X	Y	Z
C_2C_3	-0,470	-0,789	0,000
C_2C_8	-0,470	0,789	0,000
C_3C_5	-1,331	-0,636	-0,572
C_3C_{10}	-1,331	-0,636	0,572
C_5C_8	-1,331	0,636	-0,572
$C_{10}C_8$	-1,331	0,636	0,572
C_3H_4	-1,119	-1,883	0,000
C_8H_9	-1,119	1,883	0,000
C_5H_6	-2,410	0,000	-1,006
C_5H_7	-1,328	0,000	-1,650
$C_{10}H_{11}$	-2,410	0,000	1,006
$C_{10}H_{12}$	-1,328	0,000	1,650
C_2H_1	0,776	0,000	0,000

TABLEAU IV - 16

Coordonnées en Å des centres de gravité des orbitales moléculaires occupées par des électrons de spin β du Bicyclo-1,1,1-Pentyle.

PROJECTION DES CENTRES DE GRAVITE
DES ORBITALES MOLECULAIRES LOCALISEES
DU BICYCLO-1,1,1-PENTYLE

FIGURE IV, 5

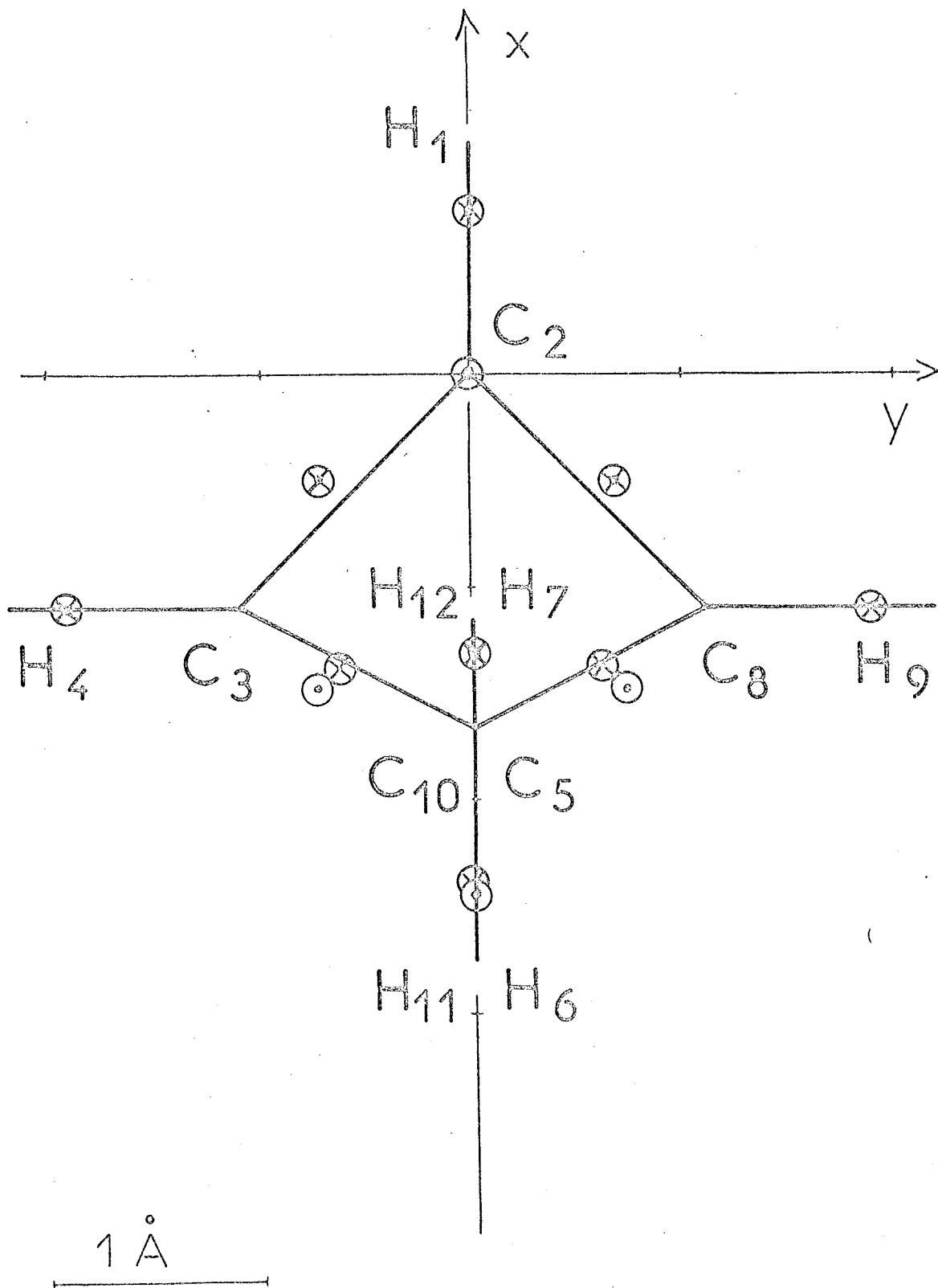
PROJECTION SUR LE PLAN $X C_2 Y$

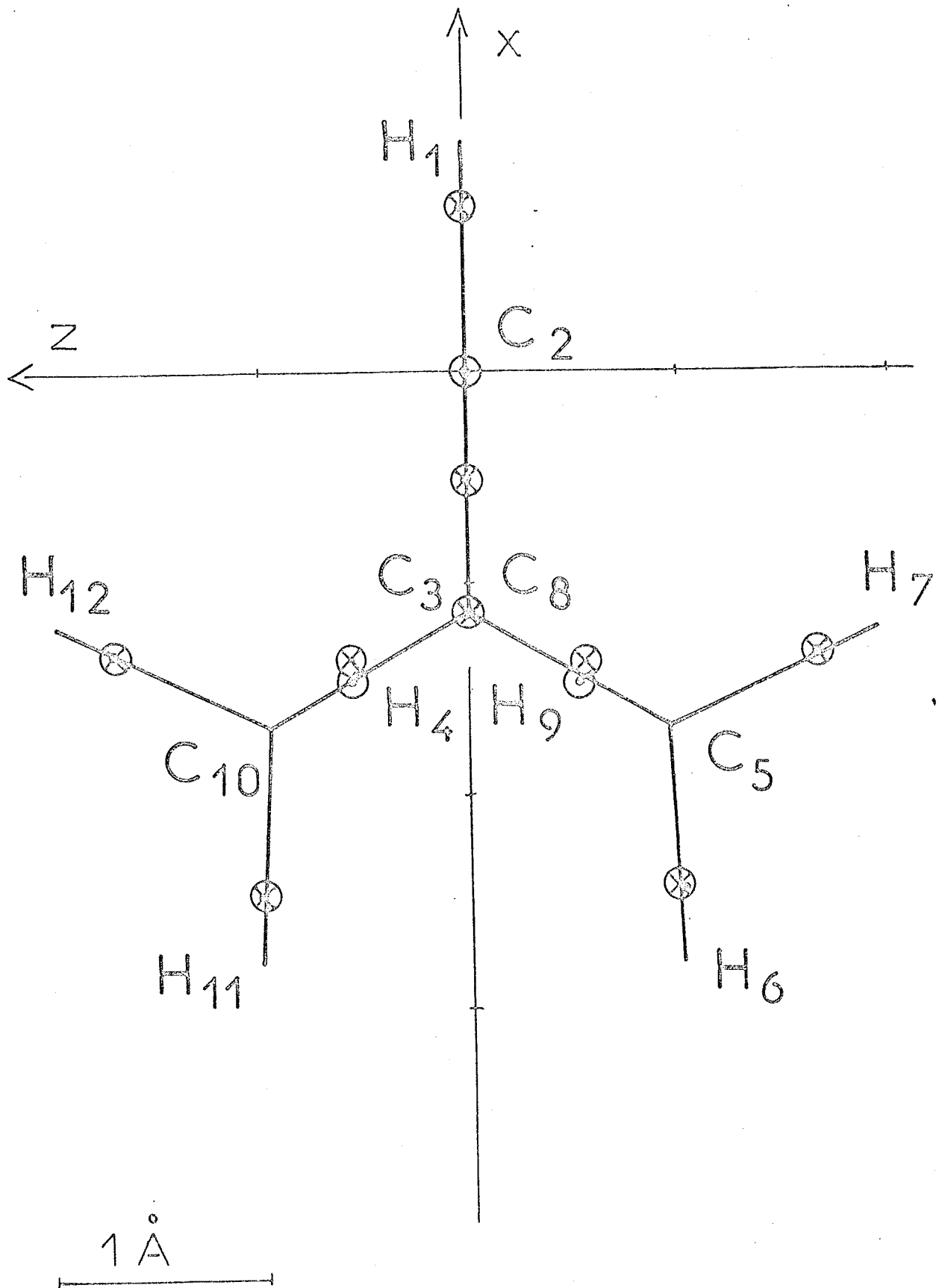
- ⊙ Orbitales de spin α
- ⊗ Orbitales de spin β

FIGURE IV, 6

PROJECTION SUR LE PLAN $X C_2 Z$

- ⊙ Orbitales de spin α
- ⊗ Orbitales de spin β





Couple d'atomes	Bicyclo-1,1,1-Pentane	Bicyclo-1,1,1-Pentyle
C_2C_3	0,52	0,69
C_2C_8	0,52	0,69
C_3C_5	0,65	0,62
C_3C_{10}	0,65	0,62
C_5C_8	0,65	0,62
$C_{10}C_8$	0,65	0,62
C_3H_4	0,81	0,81
C_8H_9	0,81	0,81
C_5H_6	0,75	0,74
C_5H_7	0,82	0,81
$C_{10}H_{11}$	0,75	0,74
$C_{10}H_{12}$	0,82	0,81
C_2H_1	0,80	0,68
C_2H_{13}	0,80	—
C_2C_5	0,09	0,15
C_2C_{10}	0,09	0,15
C_3C_8	-0,11	-0,14

TABLEAU IV - 17

Populations de recouvrement relatives à la fonction d'onde par couples d'atomes.

Ve PARTIE

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié et programmé une méthode de calcul qui permet de déterminer une solution approchée de l'équation de SCHRODINGER pour un système électronique donné ; cette méthode suppose un certain nombre d'hypothèses :

- immobilité des noyaux,
- modèle à particules indépendantes,
- discrétisation et séparation des variables de l'hamiltonien utilisé,
- décomposition des orbitales moléculaires sur une base finie d'orbitales atomiques.

Nous avons programmé le calcul des intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques du système en utilisant, comme orbitales atomiques, des combinaisons linéaires de fonctions de type SLATER ; le programme permet d'effectuer le calcul de ces intégrales en utilisant des trièdres locaux centrés sur les atomes et adaptés à la géométrie des molécules étudiées.

La détermination de la fonction d'onde du système nous a permis de calculer les indices de population pour chaque orbitale atomique, ainsi que les densités de spin dans le cas des systèmes à couche incomplète.

La fonction d'onde obtenue par cette méthode introduisant une délocalisation des électrons sur tout le système moléculaire, nous avons étudié et programmé deux méthodes permettant de mettre en évidence les liaisons chimiques existant entre les différents atomes de la molécule : l'une étant basée sur l'analyse de population (18), l'autre sur la localisation des orbitales moléculaires (21).

L'application de ces méthodes aux deux premiers termes de la série bicyclique donne des résultats concordants : c'est entre les mêmes couples d'atomes que l'on retrouve d'une part les orbitales moléculaires localisées et d'autre part les fortes populations de recouvrement positives.

Il convient de remarquer que la méthode de calcul de la fonction d'onde utilise un hamiltonien effectif dont les éléments sont calculés de manière semi-empirique (26)(28) et il serait intéressant d'adapter des méthodes plus générales, par exemple des méthodes "ab initio" qui tiennent compte simultanément de tous les électrons du système et qui utilisent un hamiltonien non relativiste mais exact (38).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. A. BETHE et E. E. SALPETER, Quantum Mechanics of one and two electrons, Springer Verlag, Berlin (1957).
- (2) C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 161.
- (3) G. BERTHIER, Chimia 22, 1968, 10, 385.
- (4) J. C. SLATER, Phys. Rev., 1932, 42, 33.
- (5) C. ZENER, Phys. Rev., 1930, 36, 51.
- (6) W. E. DUNCANSON et C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Edinburgh, 1944, 62, 37.
- (7) P. M. MORSE, L. A. YOUNG et E. S. HAURWITZ, Phys. Rev., 1935, 48, 948.
- (8) A. TUBIS, Phys. Rev., 1946, 102, 1049.
- (9) J. C. SLATER, Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill Book Co, New York, (1960), vol. 1, p. 369.
- (10) H. EYRING, J. WALTER et G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, John Wiley and Sons, New York (1965), p. 144.
- (11) G. BERTHIER, séminaires 1961-1963 de Chimie Théorique au laboratoire de Chimie Organique Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.
- (12) R. COURANT et D. HILBERT, Methods of mathematical Physics, Interscience Publishers Inc., New York (1953), vol. 1.
- (13) G. BERTHIER, dans Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, P. O. LOWDIN et B. PULLMAN, 1964, p. 57, Academic Press New York.
- (14) H. C. LONGUET-HIGGINS et J. A. POPLE, Proc. Phys. Soc., London 1955, A. 68, 591.
- (15) D. R. HARTREE, Calculation of Atomic Structure, Wiley Ed., New York 1957, p. 46.
- (16) E. FERMI, Z. Physik, 1930, 60, 320.
- (17) R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF, J. chem. Phys., 1949, 17, 1248.
- (18) R. S. MULLIKEN, J. chem. Phys., 1955, 23, 1833.

- (19) S.F. BOYS, Rev. Mod. Phys., 1960, 32, 296.
- (20) J.M. FOSTER et S.F. BOYS, Rev. Mod. Phys., 1960, 32, 300.
- (21) S.F. BOYS, Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, P.O. LOWDIN, Ac. Press., New-York, 1966, p. 253.
- (22) M. ROSSI, Theoretica Chim. Acta, (BERI), 1966, 4, 30.
- (23) M. SIMONETTA et E. GIANINETTI, dans Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, P.O. LOWDIN et B. PULLMAN, Academic Press, New-York, 1964, p. 83.
- (24) H. EYRING, J. WALTER et G.E. KIMBALL, Quantum Chemistry, John Wiley & Sons, New-York, 1965, p. 89
- (25) W.C. HAMILTON, J. chem. Phys., 1957, 26, 1018.
- (26) G. BERTHIER, P. MILLIE et A. VEILLARD, J. chem. Phys., 1965, 62, 8.
- (27) G. PILCHER et H.A. SKINNER, J. inorg. nucl. Chem., 1962, 24, 937.
- (28) M. WOLFSBERG et L. HELMHOLZ, J. chem. Phys., 1952, 20, 837.
- (29) G. BERTHIER, H. LEMAIRE, A. RASSAT et A. VEILLARD, Theoret. chim. Acta, 1965, 3, 213.
- (30) R. SUBRA, Thèse de 3ème cycle, Grenoble, 1967.
- (31) J. DOUADY, Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA et G. BERTHIER Mol. Phys., 1969, 16, 1.
- (32) G. BERTHIER, G. DEL RE et A. VEILLARD, Nuovo Ciment, 1966, XLIV B, n° 2, 315.
- (33) C.C.I. ROOHTHAAN et P.S. BAGUS, dans Methods in Computational Physics, B. ALDER Ed., Acad. Press, New York, 1963, 2, 47.
- (34) C. EDMISTON et K. RUDENBERG, Rev. Mod. Phys., 1963, 35, 457.
- (35) Note interne n° Int/LCN/69-38/JD du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Laboratoire de Calcul Numérique.
- (36) Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, U.S.A., Programme n° 94, PRØXYZ écrit par P.M. KUSNESOF.
- (37) J.D. DUNITZ et V. SCHOMAKER, J. chem. Phys., 1952, 10, 1703.
- (38) L.C. ALLEN et A.M. KARO, Rev. Mod. Phys., 1960, 32, 189.

VU

Grenoble, le

Le President de la these

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculte des Sciences