

UNIVERSITE DE NANCY FACULTE DES SCIENCES ScN 69 111

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy pour obtenir le titre de Docteur en CHIMIE QUANTIQUE par DANIEL RINALDI



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES D'ELECTRONS SIGMA PAR UNE METHODE L.C.A.O. - APPLICATION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE MOLECULES ET D'ASSOCIATIONS MOLECULAIRES

SOUTENUE 1e 28 Novembre 1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

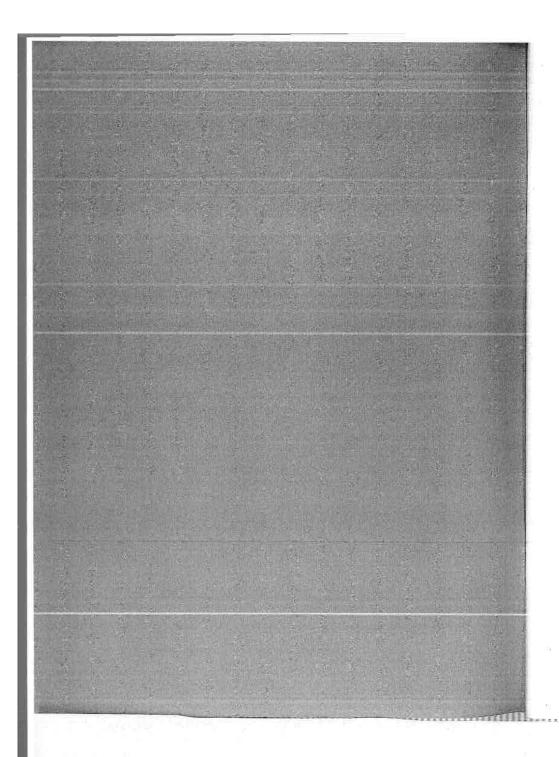


MM. J. BARRIOL

Président

M. FELDEN
F. DAVOINE
J.L. RIVAIL

Examinateurs



UNIVERSITE DE NANCY FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy pour obtenir le titre de Docteur en CHIMIE QUANTIQUE par DANIEL RINALDI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES D'ELECTRONS SIGMA PAR UNE METHODE L.C.A.O. - APPLICATION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE MOLECULES ET D'ASSOCIATIONS MOLECULAIRES



SOUTENUE le 28 Novembre 1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. BARRIOL

Président

M. FELDEN

F. DAVOINE J.L. RIVAIL Examinateurs

FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN: M. AUBRY
ASSESSEUR: M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires: MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

<u>Maîtres de Conférences honoraires</u> : MM. LIENHART - PIERRET Mle MATHIEU

PROFESSEURS

MM.	ROUBAULT	Géologie
	VEILLET	Biologie Animale
	BARRIOL	Chimie Théorique
	BIZETTE	Physique
	GUILLIEN	Electronique
	LEGRAS	Mécanique Rationnelle
	BOLFA	Minéralogie
	NICLAUSE	Chimie
	FAIVRE	Physique Appliquée
	AUBRY	Chimie Minérale
	COPPENS	Radiogéologie
	DUVAL	Chimie
	FRUHLING	Physique
	HILLY	Géologie
	LE GOFF	Génie Chimique
	SUHNER	Physique Expérimentale
	CHAPON	Chimie Biologique
	HEROLD	Chimie Minérale Industrielle
	SCHWARTZ B.	Exploitation Minière
	MALAPRADE	Chimie
*	MANGENOT	Botanique
	GAYET	Physiologie
	HADNI	Physique
大	BASTICK	Chimie
	DUCHAUFOUR	Pédologie
	GARNIER	Agronomie
	NEEL	Chimie Organique Industrielle
	BERNARD	Géologie Appliquée
	CHAMPIER	Physique
*	GAY	Chimie Biologique
	STEPHAN	Zoclogie
	CONDE	Zoologie
太	WERNER	Botanique
	EYMARD	Calcul Différentiel & Intégral
	LEVISALLES	Chimie Organique
	FELDEN	Physique
	GOSSE	Mécanique Physique
太	DAVOINE	Physique (ENSMIN)

MM. HORN * ROCCI DELPUECH Physique (1° Cycle) Géologie

Chimie Physique

N... Chimie Biologique N... Mécanique Appliquée N... Analyse Supérieure

N... Méthodes Mathématiques de la Physique

N... Mécanique Rationnelle

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK Chimie P.C. Epinal MM. GUDEFIN Physique Psychophysiologie VUILLAUME Biologie Animale FRENTZ MARY Chimie (ISIN) Géologie AUROUZE Physique du Solide DEVIOT FLECHON Physique P.C. Mathématiques C.B.G. Mle HUET Métallurgie MM. VIGNES Géologie G.B.G. JURAIN Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC) BALESDENT Minéralogie Appliquée (ENSG) BLAZY Physique P.C. Epinal JANOT CACHAN Entomologie Appliquée (ENSA) JACQUIN Pédologie et Chimie agricoles

Mécanique Expérimentale PAULMIER Minéralogie

PROTAS

MAITRES DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ RIVAIL

MAINARD

MARTIN

Physico-Chimie Chimie Appliquée (CUCES) Génie Chimique

Physique M.P.

Chimie P.C.

VILLERMAUX

Biochimie Appliquée (Brasserie) METCHE

PAIR Mathématiques Appliquées

Physique 1º Cycle BAUMANN

DURAND Physique

Physique (ISIN) GRANGE

Probabilités et statistiques DEPAIX

BAVEREZ Chimie (ENSIC)

Exploitation Minière (Mines) CHAMBON

HUSSON Physique (ENSEM)

Physique WEISLINGER

Physique (ENSEM) GERL ROQUES Chimie Minérale Mathématiques FERRIER Mécanique (ISIN) GILORMINI

N... Mécanique des fluides (ISIN)

N... Mathématiques

N... Mathématiques P.C.

N... Mathématiques C.B.G.

N... Physiologie Animale

N... Mathématiques M.P.

N... Chimie Organique

N... Chimie (ENSIC)

N... Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY -MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - RUYER - WEBER.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BARRIOL pour son accueil dans son laboratoire et la bienveillante attention qu'il a accordé à ce travail.

Je remercie Messieurs les Professeurs F. DAVOINE et M. FELDEN qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer à mon jury.

Toute ma gratitude va à Monsieur J.L. RIVAIL, Maître de Conférences qui m'a proposé ce sujet et dont l'enseignement ainsi que les nombreuses suggestions ont aidé à l'aboutissement de ce travail.

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur de l'ENSIC et je prie Monsieur le Professeur J. BASTICK d'agréer l'expression de ma reconnaissance.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire pour leur amitié, ni Madame MAJERCSIK et Madame SOMMAVILLA pour leur dévouement lors de la dactylographie de ce mémoire.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LE PROBLEME DE L'APPLICATION DES METHODES L.C.A.O. AUX ELECTRONS SIGMA.	
I,1 - BASE DES METHODES	2
I,2 - RESOLUTION DES EQUATIONS DE ROOTHAAN	3
I,3 - INTRODUCTION DE DONNEES EMPIRIQUES	
I,4 - REDUCTION DES INTEGRALES D'INTERACTION	
I,4,1 - Différentes méthodes	
4,1,1 - CNDO/2	4
4,1,2 - Méthode de Klopman	5
4,1,3 - Méthode de Hoffmann	7
1,5 - CHOIX D'UNE METHODE	
I,5,1 - Critiques des méthodes précédentes	
5,1,1 - CNDO/2	9
5,1,2 - Méthode de Klopman	10
5,1,3 - Méthode de Hoffmann	11
5,1,4 - Méthodes itératives de Hückel étendues (I.E.H.T.)	12
CHAPITRE II : METHODE L.C.A.O. ETENDUE AUX ELECTRONS SIGMA, QUI TIENT COMPTE DU RECOUVREMENT.	
II,1 - RAPPEL DES EQUATIONS DE BASE	13
II,2 - CHOIX DES PARAMETRES DU CALCUL	13
II,3 - DEFINITION DES CHARGES PONCTUELLES PORTEES PAR LES ATOMES	14
II,4 - DETERMINATION DE LA LOI DE VARIATION α, AVEC LA CHARGE	16

II,5 - INVARIANCE DES EQUATIONS DANS UN CHANGEMENT DE REPERE	17
II,6 - MISE EN OEUVRE DE LA METHODE	19
CHAPITRE III : APPLICATION DE LA METHODE AU CALCUL DES PROPRIETES ELECTRO- NIQUES DES PETITES MOLECULES.	
III,1 - PARAMETRES UTILISES	
III,1,1 - Longueur des liaisons	21
III,1,2 - Données atomiques	21
III,2 - BASE DES ORBITALES MOLECULAIRES	22
III,3 - RESULTATS	23
III,3,1 - Géométrie des molécules	23
III,3,2 - Fonctions d'onde à l'équilibre	24
III,3,3 - Moments dipolaires à l'équilibre	25
III,3,4 - Polarisabilité électronique du méthane	26
III,4 - DISCUSSION	27
CHAPITRE IV : ETUDE DES MULTIMERES DE L'EAU	
IV,1 - PRINCIPE DU CALCUL	28
IV,2 - ETUDE DES DIMERES	29
IV,2,1 - Structure plane	30
IV,2,2 - Structure gauche	32
IV,3 - ETUDE DES TRIMERES	35
IV,3,1 - Structure en chaîne	35
IV,3,2 - Structures cycliques	37
3,2,1 - Cycle plan	37
3,2,2 - Cycle gauche	38

IV,4 - ETUDE DES PENTAMERES	41
IV,4,1 - Pentamère tétraedrique T	41
IV,4,2 - Pentamère C _{2v}	42
CHAPITRE V : DISCUSSION DES RESULTATS	45
CONCLUSION 4	49
ANNEXE I : CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE	50
ANNEXE II : CALCUL DES CHARGES SUR LES ATOMES	53
ANNEXE III : TENSEUR DE POLARISABILITE 5	59
in the second of	
ANNEXE IV : CALCUL DES COMPOSANTES DU TENSEUR Q	52
ANNEXE V : PROCEDE D'ORTHOGONALISATION DE LOWDIN	66
ANNEXE VI : ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DE CALCUL	58
BIBLIOGRAPHIE	70
BIBLIOGRAPHIE	70

- INTRODUCTION -

La chimie quantique, qui a remporté de nombreux succès dans l'étude des systèmes d'électrons pi a délaissé les problèmes posés par les électrons sigma. Cette démarche se justifie dans la mesure où les propriétés spectroscopiques et la réactivité des molécules font jouer aux premiers un rôle prépondérant et que les difficultés théoriques sont moindres.

Cependant la connaissance de la structure électronique sigma d'une molécule devient indispensable lorsqu'il s'agit de calculer certaines propriétés telles qu'un moment dipolaire, une polarisabilité électronique, ou d'étudier la liaison hydrogène. Ces préoccupations étant justement celles du Laboratoire de Chimie Théorique, il semblait intéressant d'essayer d'aborder ce problème. Nous étions d'autre part encouragés dans cette tentative par certains travaux récents qui montraient qu'il était possible d'espérer des résultats satisfaisants d'une méthode de calcul du type L.C.A.O. (combinaison linéaire d'orbitales atomiques).

Le travail que nous présentons a donc consisté d'abord en une analyse des calculs des fonctions d'onde d'électrons sigma par une méthode L.C.A.O. (Chapitre I). Nous avons ensuite utilisé les résultats de cette analyse pour proposer une méthode de calcul adaptée aux problèmes qui nous intéressent (Chapitre II). La troisième partie consiste en l'application de cette méthode au calcul des propriétés électriques de petites molécules. Enfin, nous avons essayé d'obtenir des indications sur certains des phénomènes d'associations moléculaires que l'on invoque pour expliquer les propriétés de l'eau, en traitant comme des molécules vraies certains édifices multimoléculaires. Les résultats obtenus sont exposés et discutés au Chapitre IV.

CHAPITRE I : LE PROBLEME DE L'APPLICATION DES ME-THODES L.C.A.O. AUX ELECTRONS SIGMA

I,1 - BASE DES METHODES

Dans la théorie des orbitales moléculaires, la fonction d'onde multiélectronique est représentée par le produit antisymétrisé des fonctions d'ondes monoélectroniques.

$$\Psi(\alpha, \beta, \ldots, \omega) = \frac{1}{\sqrt{n!}} A \phi_{\mathbf{a}}(\alpha) \sigma_{\mathbf{a}}(\alpha) \ldots \phi_{\mathbf{i}}(\omega) \sigma_{\mathbf{i}}(\omega)$$

A opérateur d'antisymétrisation

 σ fonction de spin

 α , β , ..., ω représentant les électrons.

L'hypothèse L.C.A.O. permet de développer les orbitales moléculaires monoélectroniques dans la base des orbitales atomiques

$$\phi_{\mathbf{i}} = \sum\limits_{\mu} C_{\mathbf{i}\mu} \chi_{\mu} \qquad \chi_{\mu}$$
 représente l'orbitale atomique.

Pour les molécules à couches complètes, les coefficients $C_{i\,\mu}$ sont déterminés par une méthode variationnelle qui conduit aux équations de Roothaan (1)

$$\begin{split} & \sum\limits_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\mathbf{i}\nu} = \sum\limits_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\mathbf{i}\nu} \varepsilon_{\mathbf{i}} \\ & F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \\ & H_{\mu\nu} = \int\limits_{\lambda} \chi_{\mu}^{\mathbf{x}} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum\limits_{\lambda} V_{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \right) \chi_{\nu} d\tau \text{ (en unites atomiques)} \\ & G_{\mu\nu} = \sum\limits_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \nu\lambda) \right] \\ & (\mu\nu | \lambda\sigma) = \int\limits_{\lambda} \chi_{\mu}^{\mathbf{x}} (1) \chi_{\lambda}^{\mathbf{x}} (2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu} (1) \chi_{\sigma} (2) d\tau_{1} d\tau_{2} \\ & S_{\mu\nu} = \int\limits_{\lambda} \chi_{\nu}^{\mathbf{x}} \chi_{\nu} d\tau \end{split}$$

 $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i}^{occ} C_{i\lambda} C_{i\sigma}$

sommation effectuée sur les orbitales occupées.

Dans ces équations ϵ_i représente l'énergie de l'orbitale ϕ_i , $H_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$ sont respectivement les éléments de matrice de l'hamiltonien monoélectronique et de l'opérateur d'intéraction électronique : $S_{\mu\nu}$ le recouvrement des orbitales atomiques χ_{μ} et χ_{ν} et $P_{\lambda\sigma}$ la matrice densité.

I, 2 - RESOLUTION DES EQUATIONS DE ROOTHAAN

La résolution de ces équations ne peut être envisagée que sous forme numérique. Il n'est donc pas possible de conserver une base complète. C'est pourquoi on est alors amenés à définir une base minimale, ceci à partir des orbitales représentant les électrons de valence ls pour l'hydrogène et $(2s,\ 2p_\chi,\ 2p_\chi,\ 2p_z)$ pour les éléments de la lère ligne de la classification périodique des éléments. Malgré cette hypothèse la résolution directe de ces équations présente de grosses difficultés.

- La forme exacte des orbitales atomiques des atomes isolés n'est connue que pour l'hydrogène et même si nous connaissions cette forme, elle ne pourrait être la même dans la molécule car la présence des autres atomes perturbe ces orbitales.

Il est nécessaire de calculer un nombre considérable d'intégrales, d'autant plus que les intégrales tricentriques et quadricentriques ne peuvent être calculées que par intégrations numériques.

Ces difficultés limitent donc son emploi aux molécules simples telles que ${\rm H_2}$, ${\rm HF}$, ${\rm CH_4}$..., c'est pourquoi on s'est efforcé de simplifier ces équations afin d'élargir leur domaine d'application.

1,3 - INTRODUCTION DE DONNEES EMPIRIQUES

L'hypothèse L.C.A.O. permet de déterminer certaines quantités intervenant dans les équations de ROOTHAAN à partir des données atomiques expérimentales.

Il est alors possible de remplacer les orbitales atomiques de HARTREE FOCK par les fonctions approchées de SLATER qui représentent pour une distance suffisamment grande du noyau la partie principale des orbitales atomiques.

L'erreur ainsi commise est minimisée par l'introduction de données empiriques.

1,4 - REDUCTION DES INTEGRALES D'INTERACTION

I,4,1 - Différentes méthodes

4,1,1 - CNDO/2

Dans cette méthode due à POPLE (2) :

1) On suppose que la base est orthogonale

$$S_{uv} = \delta_{uv}$$
 symbole de Kronecker

2) On ne retient que les intégrales coulombiennes les plus importantes, les intégrales d'échange étant négligées

$$(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma) \;=\; \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \;\; (\mu\mu\,|\,\lambda\lambda) \;=\; \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}\gamma_{\mu\lambda}$$

L'invariance des équations dans une transformation unitaire quelconque, compte tenu de ces approximations implique que les termes $\gamma_{\mu\lambda}$ ne dépendent que des atomes et non pas du type d'orbitale :

$$\gamma_{\mu\lambda} = \gamma_{AB}$$

Ces quantités seront calculées à partir des orbitales de Slater (1s, 2s), ceci revient à faire l'approximation d'un champ à symétrie sphérique ce qui est vrai à une distance suffisamment grande du noyau.

Les intégrales de coeur sont calculées sous forme approchée à partir d'intégrales coulombiennes :

$$(\mu | V_B | \nu) = Z_B \gamma_{\mu\nu} = Z_B \gamma_{AB}$$

 $\mathbf{Z}_{\mathbf{B}}$ représentant la charge du coeur de l'atome B.

Les termes H_{u,u} seront déterminés à partir du po-

tentiel d'ionisation et de l'affinité électronique de l'électron correspondant :

$$\begin{split} \mathbf{H}_{\mu\mu} &= \left(\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \mathbf{V}_{\mathbf{A}} \right| \mu \right) - \sum_{\mathbf{B} \neq \mathbf{A}} \left(\mu \left| \mathbf{V}_{\mathbf{B}} \right| \mu \right) \\ &= \mathbf{U}_{\mu\mu} - \sum_{\mathbf{B} \neq \mathbf{A}} \left(\mu \left| \mathbf{V}_{\mathbf{B}} \right| \mu \right) \\ &- \frac{1}{2} \left(\mathbf{I}_{\mu} + \mathbf{A}_{\mu} \right) = \mathbf{U}_{\mu\mu} + \left(\mathbf{Z}_{\mathbf{A}} - \frac{1}{2} \right) \gamma_{\mathbf{A}\mathbf{A}} \end{split}$$

 $\text{I}_{\mu} \text{ et } \text{A}_{\mu} \text{ représentent respectivement le potentiel } \\ \text{d'ionisation et l'affinité de l'électron } \mu.$

 $H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^Q \ S_{\mu\nu} \qquad \qquad \beta_{AB}^O = \frac{1}{2} (\beta_A^O + \beta_B^O) \ \text{termes qui}$ ne dépendent que des atomes A et B.

Les termes $\beta_{\rm A}^{\rm O}$ sont calibrés sur les molécules simples de manière à obtenir les résultats les plus proches des valeurs expérimentales.

On obtient finalement les équations :

$$\begin{split} F_{\mu\mu} &= -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + \left[(P_{AA} - Z_{A}) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu} - 1) \right] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_{B}) \gamma_{AB} \\ \\ \text{Où} \qquad & P_{AA} &= \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} \\ \\ F_{\mu\nu} &= 0 \text{ si } \mu, \nu \in A \\ \\ F_{\mu\nu} &= \beta_{AB}^{O} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \end{split}$$

4,1,2 - Méthode de Klopman (3),(4)

- La base est supposée orthogonale

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

- On distingue deux types d'intégrales monocentriques en fonction du spin. Quantités qui sont évaluées à partir de données spectroscopiques d'après le schéma suivant :

L'énergie d'état d'un atome s'écrit dans le formalisme de HARTREE FOCK :

$$E_{\mathbf{X}} = \sum_{\nu} f_{\mu} + \sum_{\nu < \nu} (J_{\mu\nu} + K_{\mu\nu})$$

f intégrale monoélectronique qui représente l'intéraction de l'électron située sur l'orbitale atomique avec le coeur de l'atome x.

 $J_{\mu\nu}$ et $K_{\mu\nu}$ sont respectivement les intégrales de COULOMB et d'échange. Les termes $J_{\mu\nu}$ et $K_{\mu\nu}$ sont ensuite définis à l'aide de nouveaux paramètres $A_{\mu\nu}^+$ correspondant au même spin pour les électrons μ et ν et $A_{\mu\nu}^-$ aux spins opposés.

$$J_{\mu\nu}$$
 - $K_{\mu\nu}$ = $A_{\mu\nu}^+$ même spin
$$J_{\mu\nu}$$
 = $A_{\mu\nu}^-$ spins opposés

On remplace dans l'expression de E_χ , f_μ par f_μ^ℓ afin de distinguer ces différentes intégrales en fonction du nombre azimutal ℓ de l'orbitale atomique μ .

D'où :

$$\mathbf{E}_{\mathbf{x}} = \sum_{\mathbf{y}} \mathbf{f}_{\mathbf{y}}^{\ell} + \sum_{\mathbf{y} < \mathbf{y}} \mathbf{A}_{\mathbf{y}\mathbf{y}}^{\dagger} \delta_{\mathbf{y}\mathbf{y}} + \sum_{\mathbf{y} < \mathbf{y}} \mathbf{A}_{\mathbf{y}\mathbf{y}}^{\dagger} (1 - \delta_{\mathbf{y}\mathbf{y}})$$

 $\delta_{\mu\nu} = 1$ si les spins des électrons μ et ν sont

égaux, à O dans le cas contraire.

Les quantités $A_{\mu\nu}^-$ et $A_{\mu\nu}^+$ sont assurées à ne dépendre que de l'atome et non du type d'orbitales. Ces quantités peuvent ensuite être déterminées à partir d'états spectroscopiques.

- Toutes les intégrales bicentriques sont retenues. Pour calculer ces intégrales on transforme les orbitales atomiques des atomes M et N dans le système de coordonnée définie par la figure (1).

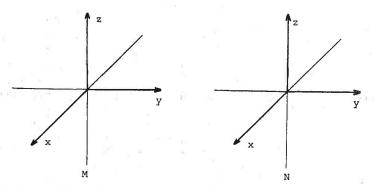


Figure 1 : Système de référence utilisé pour le calcul des intégrales de répulsion où nous n'avons représenté que les axes de résolution des orbitales 2p.

Dans ce nouveau système de coordonnées on ne retient que les intégrales du type ($\mu\mu$ $|\nu\nu\rangle$). Ces intégrales seront ensuite évaluées à partir de formules d'approximation.

- Les intégrales monoélectroniques de résonance sont également déterminées empiriquement.

4,1,3 - Méthode de Hoffmann (5)

L'hamiltonien multiélectronique $\mathcal{U}(\alpha, \beta, \ldots, \omega)$ est remplacé par une somme d'opérateurs partiels ne portant chacun que sur un seul électron.

He
$$(\alpha, \beta, \ldots, \omega) = \sum_{\mu} h(\mu)$$

 Σ : Sommation effectuée sur tous les électrons. μ

Cette hypothèse permet de réduire la fonction d'onde multiélectronique à un produit des fonctions d'onde moléculaires monoélectroniques $\phi_{\frac{1}{4}}$.

$$\sum_{\nu}^{n} (h_{\mu\nu} - \epsilon_{i} S_{\mu\nu}) C_{i\nu} = 0 (i = 1,n), (\mu = 1,n)$$

 $h_{\mu\nu}$ est l'élément de matrice défini par :

$$h_{uv} = \int \chi_u^* h \chi_v d\tau$$

Ces éléments seront déterminés à partir d'approximations semi empiriques.

 $^-$ h $_{\mu\mu}$: Ces termes sont assimilés à l'énergie d'ionisation dans l'état de valence de l'atome correspondant, car localement autour du noyau les orbitales moléculaires doivent coı̈ncider avec les orbitales atomiques.

 $^{\alpha}{_{\text{S}}}$ et $^{\alpha}{_{\text{p}}}$ étant les potentiels d'ionisation dans les états 2s et 2p.

 $^ h^{}_{\mu\nu}$: Un éventail de relations reliant $h^{}_{\mu\nu},~h^{}_{\mu\mu},~h^{}_{\nu\nu},~S^{}_{\mu\nu}$ a été proposé par différents auteurs.

 $h_{\mu\nu}$ = KS_{$\mu\nu$} K constante de proportionnalité.

- WOLFSBERG et HELMOLZ (7)

$$h_{\mu\nu} = k'S_{\mu\nu}(h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu})$$
 avec 1

- BALLHAUSEN et GRAY (8)

$$h_{\mu\nu} = k'' s_{\mu\nu} (h_{\mu\mu} h_{\nu\nu})^{\frac{1}{2}}$$

- CUSACHS (9)

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} (2 - |S_{\mu\nu}|)$$

A partir de ces données et du calcul des intégrales de recouvrement il est alors possible de déterminer complètement l'hamiltonien.

I,5 - CHOIX D'UNE METHODE

I,5,1 - Critiques des méthodes précédentes

5,1,1 - CNDO/2

Les résultats obtenus sont relativement bons pour un grand nombre de molécules, cependant du point de vue de la distribution des charges, il semble que ce calcul ne donne pas entière satisfaction. En particulier le moment dipolaire est souvent assez éloigné des valeurs expérimentales.

Ce désaccord peut provenir de la première approximation qui n'est pas justifiée pour l'étude des liaisons σ car certaines intégrales de recouvrement peuvent être supérieures à 0,5. Il semblerait qu'il soit possible d'obtenir de meilleurs résultats en prenant une base orthogonale or il n'en est rien, bien au contraire, car les approximations suivantes sont en relation directe avec la première. Le fait de prendre une base orthogonale en conservant le même formalisme nous conduirait à prendre des termes β beaucoup trop grands si l'on veut retrouver la valeur correcte du moment dipolaire, l'énergie électronique étant peu sensible à l'orthogonalisation de la base.

La 2ème approximation est aussi critiquable car les angles de valence dépendent probablement en partie de la variation des intégrales de répulsion des électrons 2p avec l'orientation. Aussi, nous pensions améliorer ces résultats en utilisant la théorie NDDO proposée par POPLE où l'on retient les intégrales $(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma)$ si $\mu,\,\,\nu$ EA et $\lambda,\,\,\sigma$ EB. Or, ce calcul appliqué à la molécule de HF nous a conduit à prendre des $\beta_{AB}^{\rm O}$ de l'ordre de 95eV ce qui ne peut être justifié. Ceci pourrait provenir du fait que les intégrales monocentriques sont surestimées car les orbitales de Slater sont très mal adaptées à ce calcul.

On rencontre d'ailleurs les mêmes difficultés pour l'étude des électrons \mathbb{T} .

Il semble donc difficile d'améliorer ce calcul en conservant les orbitales de Slater. Si l'on introduit les orbitales atomiques de HARTREE FOCK les calculs deviennent très vite inextricables.

Nous pensons qu'il est préférable de n'appliquer la théorie CNDO/2 qu'au calcul de grandeurs énergétiques et en particulier à la recherche des structures des molécules, constantes de forces des liaisons, etc.

5,1,2 - Méthode de Klopman

Pour les mêmes raisons que pour la théorie précédente, la distribution des charges obtenue par la méthode de Klopmann n'est pas satisfaisante au contraire semble-t-il. En revanche, cette méthode est particulièrement bien adaptée au calcul des potentiels d'ionisation ainsi que les chaleurs de formation des hydrocarbures saturés. Mais ces calculs ne peuvent être étendus au cas des molécules possédant des hétéroatomes.

Cette voie est cependant très intéressante car on ne se heurte pas aux difficultés rencontrées dans la méthode de POPLE pour le choix des orbitales atomiques puisque les intégrales monocentriques sont déterminées sous forme empirique.

Nous avons repris ces équations en prenant une base orthogonale et en faisant intervenir en plus les intégrales hybrides $(\mu\mu\,|\,\nu\lambda)$ μ , $\nu\varepsilon A$ et $\lambda \in B$ lorsque A ou B est un atome d'hydrogène, intégrale que nous avons calculée à partir de l'approximation de MULIKEN :

$$(\mu\mu|\nu\lambda) = \frac{1}{2} S_{\nu\lambda} ((\mu\mu|\nu\nu) + (\mu\mu|\lambda\lambda))$$

Les termes monoélectroniques de résonance ont été déterminés à partir de la formule de CUSACHS,

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu} \right) S_{\mu\nu} \left(2 - \left| S_{\mu\nu} \right| \right)$$

Les termes de coeur ont été évalués par la relation proposée par POPLE :

$$(\mu | \nabla_B | \nu) = Z_B (\mu \mu | \nu \nu)$$

Ce calcul que nous avons appliqué à la molécule HF a conduit aux résultats suivants :

$$E_1 = -1.38H_a$$
 $\phi_1 = 0.945s + 0.013z + 0.110h$ $E_2 = -0.57H_a$ $\phi_1 = -0.288s + 0.766z + 0.461h$ Moment dipolaire μ = 1.92D

(s, z, h représentent respectivement les orbitales 2s, $2p_z$ du fluor et 1s de l'hydrogène).

Ces calculs ont été comparés à ceux de KARO et ${\tt ALLEN}^{(10)}$ en se limitant aux électrons de valence:

$$\varepsilon(2) = -1,58$$
 $0,924s + 0,118z + 0,118h$

$$\varepsilon(3) = -0.71 - 0.370s + 0.793z + 0.380h$$

Moment dipolaire $\mu = 1,89$ D

Résultats expérimentaux :

Potentiel d'ionisation : $I = -0,568H_a$

Moment dipolaire: $\mu = 1,96 D$

Il semblerait donc que l'on obtienne de meilleurs résultats que ceux de KARO et ALLEN, mais ceci n'est qu'une apparence car ces équations ne permettent pas de déterminer la longueur de la liaison et ceci est probablement dû au fait que les intégrales de coeur ne sont pas déterminées convenablement.

5,1,3 - Méthode de Hoffmann

BLYHOLDER et COULSON (11) ont montré que ces équations se déduisent de celles de HARTREE FOCK pour les systèmes saturés si on admet une distribution uniforme de charge pour le calcul des intégrales bioélectroniques et l'approximation de MULLIKEN (12)

L'application de ces équations à la molécule HF montre que l'on obtient un moment dipolaire beaucoup trop grand. Ce point peut être amélioré en considérant le fait que les paramètres α sont déterminés dans le cas où la charge de l'atome est nulle, or les atomes intervenant dans une molécule subissent l'intéraction de tous les autres atomes.

5,1,4 - Méthodes itératives de Hückel étendues (I.E.H.T.) (13)

Il est possible de tenir compte de cette intéraction en utilisant les méthodes itératives qui consistent à modifier les paramètres α en fonction de la charge portée par les atomes. On admet généralement une relation linéaire :

$$\alpha = \alpha_0(1 + kq)$$

- $\alpha_{\mbox{\scriptsize 0}}$ potentiel d'ionisation dans l'état de valence pour l'atome neutre
- k constante de proportionalité
- q charge nette portée par l'atome.

Comme la technique ω pour les électrons \P (14), cette dernière méthode paraît la mieux adaptée à la détermination des grandeurs électriques de même qu'au calcul des potentiels d'ionisation. En revanche l'énergie totale est mal définie mais il sera toujours possible d'utiliser les coefficients L.C.A.O. ainsi définis pour déterminer la matrice F de HARTREE FOCK et parvenir ainsi à l'énergie totale.

Les fondements théoriques de cette méthode sont certainement plus lointains que ceux des deux précédentes, mais elle possède sur celles-ci le gros avantage de donner des résultats aussi bons et d'être d'une utilisation très aisée.

En effet, si pour les électrons ¶ les méthodes S.C.F. donnent de meilleurs résultats dans le calcul des transitions électroniques que les méthodes de HUCKEL; il n'est pas certain qu'il en soit de même pour les électrons sigma, d'autre part ces dernières peuvent conduire à de bonnes répartitions des charges.

CHAPITRE II : METHODE L.C.A.O. ETENDUE AUX ELECTRONS SIGMA, QUI TIENT COMPTE DU RECOUVREMENT

Nous nous proposons de déterminer par le calcul théorique la structure géométrique ainsi que la répartition des charges dans les molécules afin d'atteindre leurs propriétés électriques (moment dipolaire, tenseur de polarisabilité).

Des considérations qui précèdent il apparaît que l'on peut attendre des résultats satisfaisants d'une méthode du même type que celle de HOFFMANN qui peut être améliorée dans deux directions :

- Comme dans les méthodes itératives les éléments de la matrice sont modifiés en fonction de la charge portée par les atomes, les valeurs des paramètres choisies devant faire l'objet d'un examen critique.
- Le recouvrement entre orbitales n'est pas négligé.

II, 1 - RAPPEL DES EQUATIONS DE BASE

Les orbitales moléculaires monoélectroniques $\phi_{\bf i}$ sont développées dans la base des orbitales atomiques de Slater χ

$$\phi_{\mathbf{i}} = \sum_{\mu} C_{\mathbf{i}\mu} \chi_{\mu}$$

Un calcul variationnel conduit aux équations séculaires :

$$\Sigma C_{i\mu}(h_{\mu\nu} - e_i S_{\mu\nu}) = o (v=1,n), (i=1,n)$$

La résolution de ces équations est simplifiée lorsque le recouvrement est négligé $(S_{\mu\nu}=\delta_{\mu\nu}).$ Il est cependant possible de se ramener à ce cas tout en tenant compte du recouvrement en effectuant une transformation matricielle et nous choisissons celle de P.O. LOWDIN $^{(15)}$ qui se prête bien au calcul automatique.

II,2 - CHOIX DES PARAMETRES DU CALCUL

Comme dans la méthode de HOFFMANN, les éléments

de matrice sont déterminés de façon semi-empirique.

- Les éléments diagonaux $h_{\mu\mu}=\alpha\mu$ sont identifiés aux potentiels d'ionisation dans l'état de valence des atomes μ considérés, changés de signe, lorsque la charge nette portée par ces atomes est nulle, et varient avec cette charge selon une loi qui sera examinée plus bas.

Les éléments non diagonaux $h_{\mu\nu}$ sont une fonction à déterminer des termes diagonaux $(\alpha_{\mu},~\alpha_{\nu})$ et des intégrales de recouvrement $S_{\mu\nu}$ correspondant aux deux orbitales auxquelles ils se rapportent.

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu}) S_{\mu\nu} L_{\mu\nu}$$

 $\label{eq:Nous_proposons} \mbox{ ne expression sensiblement \'equivalente du type:}$

$$h_{\mu\nu} = (\lambda_{\mu\nu}\alpha_{\mu} + \lambda_{\nu\mu}\alpha_{\mu}) K_{\mu\nu}$$

Les termes L $_{\mu\nu}$ et K $_{\mu\nu}$ peuvent être des fonctions du recouvrement $^{(9)}$, qui seront imposés par des conditions d'invariance.

Les quantités $\lambda_{\mu\,\nu}$ et $\lambda_{\nu\,\mu}$ seront introduites plus bas lors du calcul des charges.

II,3 - DEFINITION DES CHARGES PONCTUELLES PORTEE PAR LES ATOMES

La détermination des éléments de matrice nécessitant la connaissance des charges nettes portées par les atomes, il est nécessaire d'examiner la définition de cellesci.

La définition utilisée dans les calculs où le recouvrement est négligé, cesse d'être valable lorsque cette

approximation est abandonnée et la méthode proposée par JULG (16) n'est applicable que pour des orbitales de même type et des valeurs relativement faibles des intégrales de recouvrement. Cette difficulté apparaît dans les calculs de moments dipolaires (17).

Dans ces calculs, il est nécessaire de définir le centre de gravité G de la distribution de n électrons qui peut se calculer par la relation :

$$\mathbf{n} \overrightarrow{OG}^{-} = \sum_{uv} \mathbf{P}_{uv} (\overrightarrow{OM}_{u} \mathbf{S}_{uv} + \overrightarrow{G}_{uv})$$

où O représente une origine arbitraire

P = élément de la matrice densité

M la position de l'atome porteur de l'orbitale atomique $\chi_{_{11}}$

$$\vec{G}_{uv}$$
 $\int \chi_{u} \vec{M_{u}M} \chi_{v} d\tau$ (voir annexe I)

définit le centre de gravité de la distribution électronique représentée par les orbitales χ_u , χ_u .

En toute rigueur, une relation de ce type ne peut pas être équivalente à une distribution de charges ponctuelles centrées sur les atomes car le vecteur $\vec{\mathsf{G}}_{\mu\nu}$ peut être différent de zéro alors que $\mathsf{S}_{\mu\nu}$ = 0. C'est ce qui se produit dans le cas d'orbitales hybrides décrivant une paire libre d'électrons, dans lesquelles interviennent deux orbitales, l'une s, l'autre p par exemple appartenant au même atome et donc orthogonales. Or, de telles distributions ont une contribution très importante au moment dipolaire.

Nous avons donc laissé inchangés dans cette expression les termes relatifs aux paires d'orbitales dont le recouvrement est nul et exprimé l'ensemble des autres termes sous la forme d'une distribution de charges ponctuelles centrées sur les atomes dont nous avons vérifié l'invariance dans un changement de l'orientation des axes.

Ainsi nous adoptons pour définition de la charge électronique sur l'atome r l'expression :

$$Q_{r} = 2 \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \lambda_{\mu\nu} \qquad \text{(Annexe II)}$$

avec
$$\lambda_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} - \frac{\vec{G}_{\mu\nu} \cdot \vec{M}_r \vec{M}_s}{|\vec{M}_r \vec{M}_s|^2} \quad \text{lorsque } S_{\mu\nu} \neq 0$$

$$\lambda_{\mu\nu} = \text{o lorsque } S_{\mu\nu} = \text{o et } \lambda_{\mu\mu} = \frac{1}{2}$$

Dans cette dernière relation, s représente l'atome auquel appartient l'orbitale χ_{ν} et le vecteur $\overline{M_r M_g}$ est celui qui a pour origine le centre de l'atome r et pour extrémité le centre de l'atome s.

La charge nette \boldsymbol{q}_r s'obtient en retranchant au numéro atomique de l'atome r, la somme du nombre d'électrons des des couches internes et de $\boldsymbol{Q}_r.$

$\frac{\text{II,4} - \text{DETERMINATION DE LA LOI DE VARIATION DE }\alpha_{\mu}$ AVEC LA CHARGE

Initialement nous avons utilisé les relations proposées par Cusachs (18)

Avec les paramètres indiqués par Cusachs on obtient un moment dipolaire trop élevé de l'ordre de 2,2 debyes pour chacune de ces molécules.

Nous avons donc préféré déterminer le coefficient de manière à obtenir le moment dipolaire.

Ce calcul nous a conduit à une relation de la forme α_{μ} = $\alpha_{\mu}^{\,\circ}$ (1 + $k_{\mu}q_{r}$).

Nous avons remarqué d'autre part que k_μ est bien représenté par $\frac{1}{Z^{\frac{*}{k}}}$ où $Z^{\frac{*}{k}}$ est le numéro atomique apparent de l'atome.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en prenant

pour Z^{*} les valeurs tirées du tableau de Clémenti et Raimondi qui attribuent un Z^{*} différent pour les orbitales 2s et 2p.

II,5 - INVARIANCE DES EQUATIONS DANS UN CHANGEMENT DE REPERE

Nous allons établir les conditions que doivent satisfaire les équations de la méthode I.E.H.T. pour qu'elles demeurent invariantes dans une rotation du système de référence.

Chaque atome intervenant dans la molécule est repéré par ses coordonnées cartésiennes. Les orbitales 2p des atomes correspondants sont orientées suivant les directions du référentiel. Lors d'une rotation du système de référence les orbitales $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ vont se transformer comme les composantes d'un vecteurs, les orbitales 1s et 2s demeurent invariantes

Nous pourrons représenter cette rotation par une transformation unitaire U opérant sur les fonctions de base :

$$\phi_{\mathbf{i}} = \sum_{\mu} C_{\mathbf{i}\mu} \chi_{\mu}$$

Les vecteurs de la nouvelle base seront définis par :

$$\chi_{\alpha}^{\prime} = \sum_{\mu} U_{\alpha\mu} \chi_{\mu}$$

$$\phi_{\mathbf{i}} = \sum_{\mu} C_{\mathbf{i}\mu} \chi_{\mu} = \sum_{\alpha} C_{\mathbf{i}\alpha}^{\prime} \chi_{\alpha}^{\prime} = \sum_{\alpha} \sum_{\mu} C_{\mathbf{i}\alpha}^{\prime} U_{\alpha\mu} \chi_{\mu}$$

$$C_{\mathbf{i}\mu} = \sum_{\alpha} C_{\mathbf{i}\alpha}^{\prime} U_{\alpha\mu}$$

L'équation séculaire s'écrit sous forme matricielle dans l'ancienne base :

$$HC = ESC$$

et devient dans la nouvelle

$$H'C' = E'S'C'$$

L'énergie $\underline{\underline{F}}$ doit être invariante dans cette transformation

$$E = E'$$

Cette identité sera satisfaite si les éléments des matrices \underline{H}' et \underline{S}' se transforment suivant une loi deux fois covariante. La matrice \underline{S}' satisfait à cette condition, en effet :

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}^{\prime} = (\mathbf{x}_{\mu}^{\prime}|\mathbf{x}_{\nu}^{\prime}) = \sum_{\mathbf{i}\mathbf{j}} \mathbf{U}_{\mu\mathbf{i}} \mathbf{U}_{\nu\mathbf{j}} (\mathbf{x}_{\mathbf{i}}|\mathbf{x}_{\mathbf{j}}) = \sum_{\mathbf{i}\mathbf{j}} \mathbf{U}_{\mu\mathbf{i}} \mathbf{U}_{\nu\mathbf{j}} \mathbf{S}_{\mathbf{i}\mathbf{j}}$$

Les éléments de la matrice $\ \underline{\mathtt{H}}^{\, \prime}$ sont définis par les relations :

$$h_{\mu\nu}^{\prime} = \frac{1}{2} (\alpha_{r}^{\prime} + \alpha_{s}^{\prime}) S_{\mu\nu}^{\prime} L_{\mu\nu}^{\prime}$$

ou
$$h_{\mu\nu}^{\dagger} = (\lambda_{\mu\nu}^{\dagger} \alpha_{\Gamma}^{\dagger} + \lambda_{\mu\nu}^{\dagger} \alpha_{S}^{\dagger}) K_{\mu\nu}^{\dagger}$$

La démonstration sera effectuée sur cette deuxième relation, la lère conduirait aux mêmes conclusions. Il faut alors montrer que cette quantité est identique à :

$$\sum_{ij} U_{\mu i} U_{\nu j} h_{ij} \quad \text{avec } h_{ij} = (\lambda_{ij} \alpha_r + \lambda_{ji} \alpha_s) K_{ij}$$

La transformation unitaire U agit séparément sur les orbitales de chaque atome, d'autre part les charges sur les atomes sont invariantes dans une transformation de ce type (voir annexe III) donc :

$$\begin{split} \alpha_{\mathbf{r}}' &= \alpha_{\mathbf{r}} \\ \lambda_{\mu\nu}' &= \sum_{\mathbf{i}\mathbf{j}} U_{\mu\mathbf{i}} U_{\nu\mathbf{j}} \lambda_{\mathbf{i}\mathbf{j}} \\ \mathrm{d'où} &\quad h_{\mu\nu}' &= \sum_{\mathbf{i}\mathbf{j}} U_{\mu\mathbf{i}} U_{\nu\mathbf{j}} (\lambda_{\mathbf{i}\mathbf{j}} \alpha_{\mathbf{r}} + \lambda_{\mathbf{j}\mathbf{i}} \alpha_{\mathbf{s}}) K_{\mu\nu}' \\ &= \sum_{\mathbf{i}\mathbf{j}} U_{\mu\mathbf{i}} U_{\nu\mathbf{j}} (\lambda_{\mathbf{i}\mathbf{j}} \alpha_{\mathbf{r}} + \lambda_{\mathbf{j}\mathbf{i}} \alpha_{\mathbf{s}}) K_{\mathbf{i}\mathbf{j}} \end{split}$$

Cette égalité doit être satisfaite quelle que soit la rotation du système de référence ce qui implique :

$$K_{\mu\nu}^{\dagger} = K_{\dot{1}\dot{j}}$$

K doit être invariant dans une rotation donc cette quantité ne doit dépendre que de la distance des atomes et non pas du type d'orbitales. Ainsi cette condition ne peut pas être

satisfaite avec la formule de Cusachs, où $K_{ij} = 2 - |S_{ij}|$. En effet :

$$K_{ij} = K_{\mu\nu}^{\dagger}$$
 suppose que S_{ij} ne varie pas dans un

changement de repère, ce qui ne se produit que lorsque le recouvrement a lieu entre deux orbitales de symétrie sphérique. Nous conviendrons donc de remplacer dans cette partie de la relation de Cusachs l'intégrale de recouvrement par celle que l'on calcule en remplaçant les orbitales 2p par les orbitales 2s correspondantes. Soit $\mathcal{G}_{\mu\nu}$ cette intégrale ; nous utiliserons donc la relation :

$$h_{\mu\nu} = (\lambda_{\mu\nu}\alpha_{\mu} + \lambda_{\mu\nu}\alpha_{\nu})(2 - \mathcal{S}_{\mu\nu})$$

Nous n'avons considéré comme transformations unitaires que des changements de repères. Ces équations, qui sont invariantes dans de telles transformations cessent de l'être dans une transformation unitaire quelconque.

Dans le formalisme développé, cette condition supplémentaire qui nous est apparue injustifiée, exigerait que l'on remplace :

$$h_{\mu\nu} = (\lambda_{\mu\nu}\alpha_r + \lambda_{\nu\mu}\alpha_s) \text{ K par } \beta_{rs}^O S_{\mu\nu}$$

où $\beta_{\text{rs}}^{\text{O}}$ ne dépendrait que de la nature des atomes r et s. Or cette forme simplifiée qui a été utilisée par POPLE et SANTRY $^{(2)}$ conduit dans le cas présent à de mauvais résultats.

II,6 - MISE EN OEUVRE DE LA METHODE

La méthode de calcul dont nous venons d'exposer les principes se prête au calcul automatique et un programme a été écrit en langage Fortran IV (voir annexe VI). Les atomes sont définis par leur numéro atomique et repérés dans un trièdre de référence qui peut être choisi arbitrairement.

Le calcul se fait par itérations jusqu'à ce que les charges des atomes demeurent constantes avec une précision que l'on peut définir au début $d\mathbf{u}$ calcul. La cohérence est généralement obtenue après une dizaine d'itérations lorsque cette précision est fixée à 10^{-4} .

En plus des valeurs propres de ϵ_i et des vecteurs propres de la matrice $C_{i\mu}$, il est possible de calculer le moment dipolaire ainsi que les éléments du tenseur de polarisabilité et du tenseur quadrupolaire électronique.

La structure des molécules est définie en recherchant le minimum de l'énergie totale E que nous définissons comme HOFFMANN $^{(5)}$ en prenant la somme des énergies monoélectroniques ϵ_i .

 ${\tt E} = {\tt \Sigma} \ n_i \epsilon_i \qquad n_i \ \hbox{\'etant le degr\'e d'occupation de}$ l'orbitale moléculaire correspondant à ϵ_i .

TITES MOLECULES

La mise au point de la méthode de calcul a été faite en étudiant les molécules d'acide fluorhydrique, d'eau, d'ammoniac et de méthane.

Dans ces calculs nous avons tenu compte des éléments de symétrie des molécules.

III,1 - PARAMETRES UTILISES

III, 1, 1 - Longueur des Liaisons

Tableau 1

Molécules	HF	н ₂ о	NH ₃	CH ₄
Longueur des liaisons (25)	0,917	0,958 Å	1,014 Å	1,091 Å

III, 1, 2 - Données atomiques

Tableau 2

Atomes	н	С	N	0	F
k _s (19)	1,2	1,6322	1,9237	2,2458	2,5638
k _p (19)		1,5918	1,9170	2,2266	2,5500
α(20,21) s eV	- 13,60	- 21,01	- 27,40	- 30,70	- 39,22
α(20,21) αp eV		- 11,27	- 14,40	- 15,84	- 18,607

 $\mathbf{k_s}$ et $\mathbf{k_p}$ représentent les coefficients des fonctions de Slater pour les orbitales 1s de l'hydrogène et 2s, 2p des atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de fluor.

III, 2 - BASE DES ORBITALES MOLECULAIRES

Elle est définie à partir des orbitales atomiques en tenant compte des éléments de symétrie des molécules. Ces dernières sont repérées dans un système d'axes cartésiens, comme l'indiquent les figures 4, 5, 6, 7. Nous noterons par h, s, x, y, z les orbitales atomiques 1s de l'hydrogène et 2s, 2px, 2py, 2pz pour les autres atomes considérés.

$$H_2O$$

 $s + \lambda z + \mu (h_1+h_2)$
 $x + \nu (h_1-h_2)$
 y

HF

$$^{\rm NH}_3$$
 $_{\rm S}$ + $_{\lambda}z$ + $_{\mu}$ ($^{\rm h}_1$ + $^{\rm h}_2$ + $^{\rm h}_3$) $_{\rm X}$ + $_{\nu}$ ($^{\rm h}_2$ - $^{\rm h}_3$) $_{\rm niveau}$ $_{\rm Y}$ + $_{\nu}$ ($^{\rm 2h}_1$ - $^{\rm h}_2$ - $^{\rm h}_3$) $_{\rm degenere}$

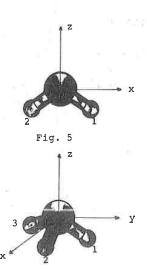
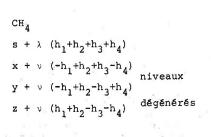
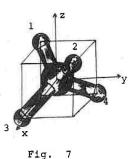


Fig. 6

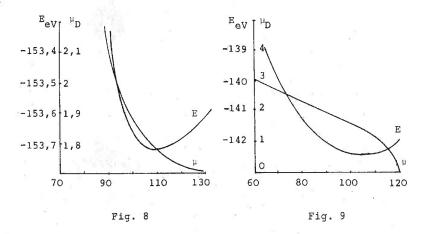




III,3 - RESULTATS

III,3,1 - Géométrie des molécules

Nous avons représenté sur les figures 8 et 9 les grandeurs : moment dipolaire et l'énergie totale en fonction de l'angle des liaisons 0 pour les molécules $\rm H_2O$ et $\rm NH_3$.



Les valeurs de l'angle d'équilibre pour ces molécules sont résumées sur le tableau 3 ainsi que celles obtenues par la méthode CNDO/2 et les valeurs expérimentales.

Tableau 3

	Angle d'	équilibre	
Molécules	CNDO/2	Ce Calcul	Observé
H ₂ O	107°1	107°1	104°5
NH ₃	106°7	106°8	106°8

III, 3, 2 - Fonctions d'onde à l'équilibre

Pour chacune de ces molécules nous représenterons la fonction d'onde moléculaire monoélectronique $\phi_{\bf i}$ avec l'énergie $\epsilon_{\bf i}$ de l'orbitale correspondante exprimée en électrons volts.

- Acide fluorhydrique HF

$$\varepsilon_1 = -36,33$$
 $\phi_1 = 0,915s - 0,017z + 0,165h$
 $\varepsilon_2 = -19,22$
 $\phi_2 = -0,293s + 0,769z + 0,472h$
 $\varepsilon_3 = -16,97$
 $\phi_3 = x$
 $\varepsilon_4 = -16,97$
 $\phi_4 = y$

$$\varepsilon_1 = -29,67$$
 $\phi_1 = 0,845s - 0,015z + 0,175$
 $(h_1 + h_2)$
 $\varepsilon_2 = -16,88$
 $\phi_2 = 0,721x + 0,388$
 $(h_1 - h_2)$
 $\varepsilon_3 = -15,63$
 $\phi_3 = 0,290s + 0,857z + 0,234$
 $(h_1 + h_2)$
 $\varepsilon_4 = -14,66$
 $\phi_4 = y$

- Ammoniac NH₃

$$\varepsilon_1 = -26,27$$
 $\phi_1 = 0,788s + 0,015z + 0,148$
 $(h_1+h_2+h_3)$
 $\varepsilon_2 = -15,59$
 $\phi_2 = 0,667x + 0,403$
 (h_2-h_3)
 $\varepsilon_3 = -15,59$
 $\phi_3 = 0,667y + 0,232$
 $(2h_1-h_2-h_3)$
 $\varepsilon_4 = -13,70$
 $\phi_4 = 0,272s + 0,911z - 0,139$
 $(h_1+h_2+h_3)$

- Méthane

III,3,3 - Moments dipolaires à l'équilibre

Tableau 4

Moment dipolaire					
Molécules	CNDO/2	Ce calcul	Observé		
HF	1,27	1,93	1,96		
н ₂ о	2,08	1,79(1,83)*	1,85		
NH ₃	2,08	1,36	1,45		

* Moment calculé en donnant à l'angle de la molécule la valeur expérimentale.

Dans le cas du méthane nous avons calculé la charge portée par les atomes d'hydrogène.

 $\rm Q_{H}$ = - 0,034(u.a) ce qui conduit à un moment de la liaison CH de 0,18D. Cette charge est négative alors que la méthode NNDO de POPLE et SANTRY (22) conduit à + 0,053(u.a).

III, 3, 4 - Polarisabilité électronique du méthane

Cette polarisabilité a été calculée par la méthode proposée par J. BARRIOL et J. REGNIER $^{(23)}$. Dans le cas du méthane, la grande symétrie de la molécule fait que le tenseur se réduit à un scalaire :

$$\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij}$$

qui se calcule par la relation (voir annexes III et IV)

$$\sigma = \frac{1}{2a_0} \left\{ 2 \sum_{i} \left[(\phi_i x^2 \phi_i) - \sum_{j} (\phi_i x \phi_j)^2 \right] \right\}^2$$

- où a représente le rayon de l'atome de BOHR.
 - x la coordonnée cartésienne d'un système d'axes orthonormés.
 - ϕ_{1} la fonction d'onde moléculaire monoélectronique correspondant à l'énergie ϵ_{1} .

Parmi les termes mixtes seul subsiste le terme $(\phi_1 x \phi_2)$. Afin de tenir compte de la symétrie de cette molécule nous remplaçerons $(\phi_1 x^2 \phi_1)$ par $\frac{1}{3}(\phi_1 r^2 \phi_1)$

d'où
$$\sigma = \frac{1}{2a_0} \left\{ \frac{2}{3} \sum_{i} (\phi_i r^2 \phi_i) - 4(\phi_i x \phi_2)^2 \right\}^2$$

Notre calcul conduit à

 $\sigma = 2.95\text{Å}^3$; valeur expérimentale $2.7\text{Å}^{\circ 3}(24)$

III, 4 - DISCUSSION

Nous remarquons que nous obtenons des résultats très satisfaisants en ce qui concerne les propriétés électriques des molécules (moment dipolaire, polarisabilité). Ces résultats peuvent encore être considérés comme bons pour les angles de liaison. Il est en revanche difficile de déterminer des longueurs de liaison, les variations de l'énergie en fonction de ce paramètre sont en effet très faibles dans un large domaine autour de la valeur expérimentale.

CHAPITRE IV : ETUDE DES MULTIMERES DE L'EAU

L'interprétation des phénomènes physico chimiques présentés par l'eau à l'état liquide fait souvent appel à des édifices associés dont la structure et les propriétés sont mal connues. Les résultats obtenus sur les molécules étudiées au chapitre précédent nous ont encouragés à appliquer la méthode de calcul à la prévision des propriétés de certains de ces édifices. L'étude a été limitée à des multimères comportant deux, trois ou cinq molécules d'eau.

Nous avons essayé de déterminer les configurations les plus stables, les moments dipolaires ainsi que les transferts de charge que subissent les molécules d'eau engagées dans ces édifices.

IV,1 - PRINCIPE DU CALCUL

Les multimères sont traités comme des molécules. La méthode ne permettant pas de définir avec exactitude les longueurs de liaisons nous avons donné à la distance séparant les atomes d'oxygène des deux molécules directement associées la valeur fixe D = 2,76Å qui est celle que l'on détermine dans les cristaux de la glace ${}^{(25)}$.

De même la longueur des liaisons OH dont l'atome d'hydrogène ne participe pas à un pont hydrogène a été maintenue constante et égale à $\rm R_{\rm O}=1,01{\rm A}^{\rm o}(25)$. Enfin nous avons supposé que l'angle de la molécule d'eau conservait la valeur de $107^{\rm o}1^{\rm (25)}$ sauf dans le cas du pentamère à structure tétraédrique où la molécule centrale a été supposée avoir un angle égal à celui du tétraèdre régulier $109^{\rm o}4$.

L'énergie de formation de ces multimères sera définie comme étant égale à l'énergie totale du multimère diminué de l'énergie de chaque monomère formant cet édifice. Cette énergie sera exprimée en Kcal par mole de multimère. Nous définissons d'autre part le transfert de charge relatif à une molécule d'eau composant un édifice en faisant la somme des charges ponctuelles relatives aux atomes de cette molécule. Cette somme est nulle dans le cas de la molécule isolée.

IV, 2 - ETUDE DES DIMERES

Une configuration de dimères est représentée sur la figure 10.

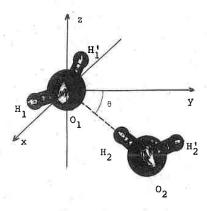


Fig. 10

La liaison hydrogène est établie entre l'atome d'oxygène de la molécule l $(H_1O_1H_1')$ et l'atome d'hydrogène H_2 de la molécule 2 $(H_2O_2H_2')$; les distances

$$o_1 o_2 = D$$
 $o_1 H_1 = o_1 H_1' = o_2 H_2' = R_0$

ainsi que les angles des liaisons de chaque molécule étant supposés constants.

Les paramètres du calcul sont :

- l'angle 0 que fait le segment ${\rm O_1O_2}$ avec le plan de la molécule 1, tout en restant dans le plan bissecteur de celle-ci.
- la position de l'atome \mbox{H}_{2}^{\prime} par rapport au plan de la molécule 1.
 - la longueur R de la liaison O2H2.

On distingue deux types de structure :

IV,2,1 - Structure plane (fig. 11)

C'est la structure qui a donné lieu au plus grand nombre de recherches théoriques entreprises précédemment $^{(26)}$.

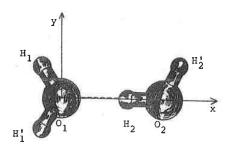
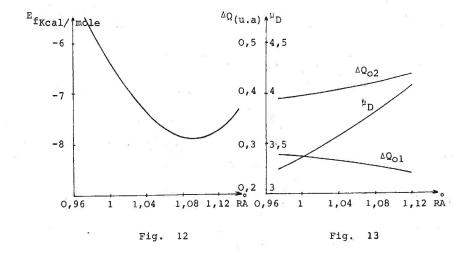


Fig. 11

Nous avons recherché le minimum de l'énergie en faisant varier l'angle θ , les autres paramètres étant maintenus constants.

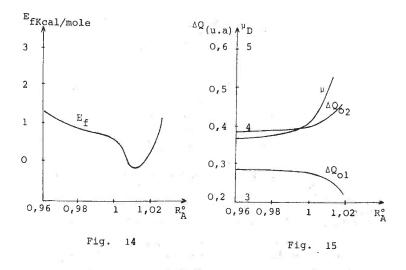
La forme la plus stable correspond au cas où ${}^01^{\rm H}2^{\rm O}_2$ sont alignés et situés sur la bissectrice de l'angle ${}^{\rm H}1^{\rm O}1^{\rm H}1^{\rm I}$.

Lorsque R varie de 0,96A à 1,14A l'énergie de formation, le moment dipolaire et les transferts de charge varient comme l'indiquent les figures 12 et 13.



Le minimum de l'énergie est atteint pour R = 1,09Å, l'énergie de formation est alors de 7,9Kcal/mole en bon accord avec la valeur expérimentale $^{(27)}$: = 6Kcal/mole. Le moment dipolaire est de 3,86D, nettement supérieur à la somme vectorielle des moments des molécules d'eau constituant le dimère : 3,3D. Ce fait est en accord avec l'important transfert de charge observé de la molécule l à la molécule 2 ($\Delta Q_1 = 0,104$ $\Delta Q_2 = -0,104$).

Nous avons voulu voir l'influence de la longueur de liaison $R_{\rm O}$ et pour ce faire nous avons repris le calcul de cette configuration pour $R_{\rm O}=0.956{\rm \AA},$ qui est la valeur mesurée pour des molécules d'eau à l'état gazeux, (fig. 14 et 15).

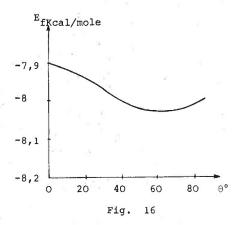


Le minimum est atteint pour $R=1,01\mathring{A}$ mais ne correspond qu'à une énergie de formation de 0,4Kcal/mole.

IV,2,2 - Structure gauche (fig. 10)

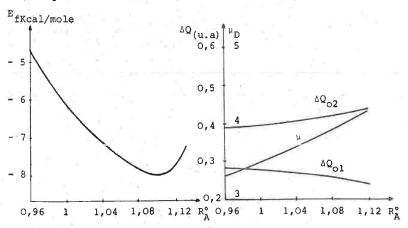
Lorsqu'on laisse varier l'angle θ , on s'aperçoit qu'il est possible d'obtenir une forme plus stable que la forme plane pour θ = 56° (fig. 16).

Deux configurations d'énergie voisines, correspondant à deux positions symétriques par rapport à la droite ${}^0_1{}^0_2$ de l'atome 1_2 situées dans le plan bissecteur de la molécule 1 (yoz).



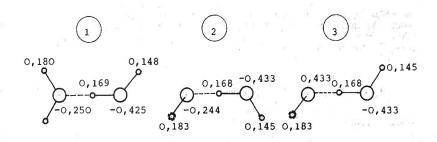
Elles correspondent à la même distance R = 1,1Å, au même transfert de charges ($\Delta Q_1 = 0,124$ $\Delta Q_2 = -0,124$) mais différent évidemment par leur moment dipolaire lequel est encore dans les deux cas supérieur à la somme vectorielle des moments des molécules (respectivement 3,54D et 3D).

Nous avons représenté sur la figure 17 la variation de l'énergie de formation pour θ = 56°, R variant de 0,96 à 1,14Å pour la structure représentée sur la figure 10.



Les résultats relatifs à la valeur minimale de l'énergie pour chacune des trois configurations sont résumés dans le tableau ci-dessous :

DISTRIBUTION DES CHARGES



Autres Résultats

	1	2	3
O2H2	1,09	1,1	1,1
ΔQ ₁	0,110	0,120	0,120
ΔQ ₂	- 0,110	- 0,120	- 0,120
^μ D	3,86	4,05	3,36
μ_D^{d}	3,3	3,54	3,
Ef Kcal/mole	7,90	8,03	8,02
	ΔQ ₁ ΔQ ₂ μ _D	ΔQ_1 0,110 ΔQ_2 -0,110 μ_D 3,86 μ_D 3,3	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Des résultats obtenus pour différentes valeurs du paramètre R révèlent que le transfert de charge et donc le moment dipolaire dépendent beaucoup de la valeur de R, c'est-à-dire de la position de l'atome $\rm H_2$ entre $\rm O_1$ et $\rm O_2$.

Fig. 17

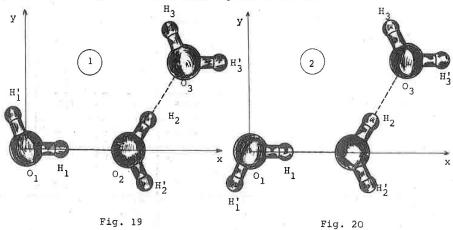
IV, 3 - ETUDE DES TRIMERES

L'association de trois molécules d'eau peut conduire à deux types d'édifices : une structure en chaîne et une autre cyclique. Chacune de ces structures sera définie à l'aide des coordonnées cartésiennes de chacun de ces atomes.

Le but de cette étude étant de comparer les propriétés de ces trimères avec celles des dimères étudiées précédemment, nous avons alors utilisé les mêmes paramètres en supposant une configuration stable pour la valeur de R, déterminée pour le dimère correspondant.

IV, 3, 1 - Structures en chaîne

Nous n'avons considéré que les deux structures planes représentées sur les figures 19 et 20.



Sur le tableau 3 figurent les grandeurs : énergie de formation, transfert de charge et moment dipolaire pour chacune de ces structures.

Structure	1	2
Energie de formation E _f	9,68 Kcal/mole	9,56 Kcal/mole
Transfert de charge	$\Delta Q_1 = -0.115$ $\Delta Q_2 = 0.001$ $\Delta Q_3 = 0.114$	$\Delta Q_1 = -0,115$ $\Delta Q_2 = 0,001$ $\Delta Q_3 = 0,114$
Moment dipolaire	6,54	6,33
Somme vectorielle	5,05	4,85

On observe que la molécule centrale ne joue qu'un rôle d'intermédiaire dans l'établissement des ponts hydrogène, en effet le transfert de charge sur cette molécule est sensiblement nul alors que pour les molécules à l'extrémité de la chaine on obtient sensiblement celui du dimère.

L'énergie de formation est légèrement supérieure à celle du dimère, en revanche le moment dipolaire est beaucoup plus élevé. Le gain par rapport au moment dipolaire obtenu en faisant la somme vectorielle des moments est environ deux fois le gain de celui du dimère.

La structure représentée sur la figure 20 conduit aux mêmes conclusions. Le moment dipolaire est plus faible, ce qui est conforme au modèle vectoriel des moments, la contribution au moment dipolaire de la molécule 3 tend à neutraliser celle de la molécule 2 alors que pour l'autre structure celle-ci s'ajoute.

DISTRIBUTION DES CHARGES

IV, 3, 2 - Structures cycliques

Nous distinguerons encore deux groupes dans cette ${\tt \acute{e}tude}$: cycle plan et cycle gauche.

3,2,1 - Cycle plan

La structure que nous avons étudiée est représentée sur la figure 21. Chacune de ces molécules se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 120° autour de l'axe perpendiculaire au plan. La distance entre les oxygènes étant celle que nous avons définie pour le dimère.

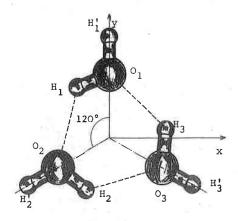


Fig. 21

Le pont hydrogène s'établit suivant la bissectrice des deux liaisons OH relatives à une molécule avec une légère déformation puisque cet angle n'est pas égal à 120°.

Cette structure nous donduit à une énergie de formation :

 $E_f = 7,20 \text{ Kcal/mole}$

Cette énergie est faible comparée à celle du dimère ou du trimère en chaîne. La présence d'un axe d'ordre 3 implique

que le transfert de charge est nul, il en est de même pour le moment dipolaire.

Ainsi ce trimère se comportera pour le moment dipolaire comme un complexe apolaire.

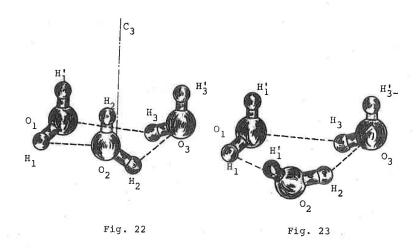
DISTRIBUTION DES CHARGES

Les charges sur les différents atomes sont les mêmes que celles observées pour le monomère.

3,2,2 - Cycle gauche

Nous avons représenté sur les figures 22 et 23 les deux formes étudiées : forme chaise, forme bateau.

Nous n'avons représenté que les positions axiales pour les atomes d'hydrogène H' (forme triaxiale), les autres formes : triéquatoriale et asymétrique se déduisent de celleci en faisant subir aux atomes d'hydrogène H' une symétrie par rapport au plan défini par le pont hydrogène et l'autre liaison OH de la molécule d'eau considérée.



La forme bateau se déduisant de la précédente en faisant subir à la molécule 2 une symétrie par rapport au plan défini par les trois atomes d'hydrogène H₁,H₂,H₃ et en conservant pour H'₂ une position axiale.

Pour la forme chaise les trois molécules se déduisent l'une de l'autre par une rotation d'ordre 3 dont l'axe est perpendiculaire au plan défini par les trois atomes d'hydrogène $\mathrm{H_1,H_2,H_3}$. Les paramètres sont les mêmes que ceux que nous avons choisis pour le dimère : angle des liaisons OH et distance des oxygènes. L'angle de la liaison hydrogène 0 avec le plan de la molécule d'eau correspondant est celui que nous avons déterminé pour le dimère gauche. Il ne subsiste donc qu'un seul paramètre qui est l'angle ϕ des deux plans définis par $\mathrm{H_1,H_2,H_3}$ et $\mathrm{H_1,O_2,H_2}.$ Quelle que soit la structure envisagée on observe un minimum de l'énergie totale pour un angle ϕ voisin de 50°.

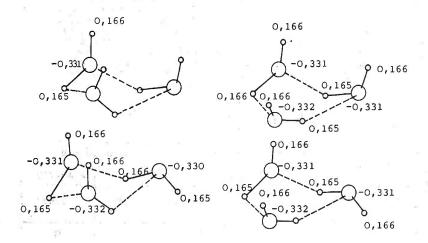
Ces structures sont très faiblement influencées lorsque l'on passe d'une forme axiale à une forme équatoriale. En effet, les variations d'énergie observées sont de quelques calories ce qui correspond probablement à la précision du calcul numérique. En revanche le passage d'une forme axiale à une forme asymétrique s'accompagne d'une variation d'énergie plus importante? Nous avons résumé sur le tableau 4 les résultats relatifs aux deux formes : chaise et bateau, en donnant aux atomes d'hydrogène H' les positions axiales et asymétriques, cette dernière s'obtenant en faisant subir à l'atome d'hydrogène H' une symétrie par rapport au plan défini par H₁,O₂,H₂.

Tableau 4

Résultats		Forme chaise		Forme bateau	
	r 1	triaxiale	asymétrique	triaxiale	asymétrique
Energie de for- mation		7,82	7,65	7,50	7,59
Transfert	ΔQ ₁	0	- 0,001	0	0
de charge	ΔQ ₂	0	+ 0,001	.0	0
17	ΔQ ₃	0	0	(- 0,001)	(- 0,001)
Moment dipolaire		1,49D	1,94	2,85	0,49
Moment géométrique		1,39D	1,94	2,84	0,46

Le transfert de charge calculé est très faible quelle que soit la structure, donc le moment dipolaire est voisin de celui que l'on obtient en faisant la somme vectorielle des moments. On retrouve ainsi des conclusions que nous avions faites pour la structure plane. Ce qui les différencie est essentiellement leur stabilité légèrement plus grande.

DISTRIBUTION DES CHARGES



Forme chaise

Forme bateau

IV, 4 - ETUDE DES PENTAMERES

IV, 4,1 - Pentamère tétraedrique T

Cette association représente la structure observée dans la glace avec une molécule d'eau au centre du cube, les 4 autres molécules étant disposées sur les sommets du cube comme l'indique la figure 24.

L'angle des liaisons de cet édifice étant celui du tétraèdre d'où le symbole utilisé.

L'énergie de formation est faible comparée à celle du trimère et du dimère, en effet, nous avons :

 $E_f = 12,05 \text{ Kcal/mole.}$

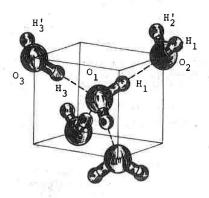


Fig. 24

En revanche le moment dipolaire μ = 4,09 est beaucoup plus grand que celui que l'on obtient en faisant la somme vectorielle des moments :

$$\mu_G = 1,85 D.$$

Ceci est dû au transfert de charge très important. Il est comparable à celui observé pour les dimères et trimères en chaine.

IV,4,2 - Pentamère C_{2v} (fig. 25)

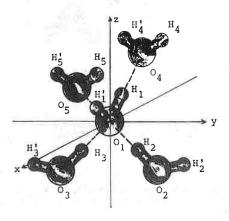
Cet édifice possède deux plans de symétrie perpendiculaire, d'où la dénomination $\mathbf{C}_{2\mathbf{v}}.$

La molécule centrale dont l'angle des liaisons est celui que nous avons choisi pour les autres associations est si tuée dans le plan xoz avec oz comme axe de symétrie. Les molécules 4 et 5 admettent xoz comme plan de symétrie, elles se déduisent l'une de l'autre par une symétrie autour de l'axe oz.

Les molécules 2 et 3 situées dans le plan yoz se déduisent l'une de l'autre par une symétrie autour de l'axe oz.

La distance de la liaison OH pour un atome d'hydrogène établissant le pont hydrogène est celle que l'on a déterminée pour les trimères en chaîne.

Les directions 0_10_2 et 0_10_3 correspondent aux directions de densité électronique maximum.



On obtient pour ce pentamère des propriétés analogues à celles observées pour le pentamère tétraédrique, les transferts de charge étant semblables ainsi que l'énergie de formation :

 $E_f = 11,86 \text{ Kcal/mole.}$

Le moment dipolaire est beaucoup plus important car dans cet édifice la contribution de chacune des molécules s'ajoute alors que dans le cas précédent celles-ci s'annulaient deux à deux, excepté pour la molécule centrale. On obtient :

$$\mu = 10,30_{D}$$

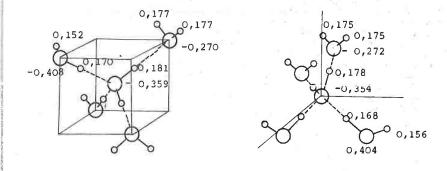
Alors que le moment obtenu en faisant la somme géométrique est égal à :

$$\mu_{G} = 8,25_{D}$$

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les résultats relatifs à ces deux pentamères :

Structures		T	c _{2v}
Energie de formation	Ef	12,05	11,86
	ΔQ ₁	0,003	0,002
Transfert de charge	ΔQ ₂	0,084	0,078
	ΔQ ₃	- 0,086	- 0,080
Moment dipolaire		4,09	10,30
Somme vectorielle		1,85	8,25

DISTRIBUTION DES CHARGES



CHAPITRE V : DISCUSSION DES RESULTATS

Pour l'ensemble des multimères étudiés nous avons déterminé l'énergie de formation et les propriétés électriques : moment dipolaire et transfert de charge.

En ce qui concerne l'énergie de formation, les résultats montrent que l'énergie rapportée à une liaison est beaucoup plus grande pour le dimère que pour les autres multimères étudiés. Ces résultats sembleraient montrer que seuls les dimères existent. Ce résultat doit toutefois être considéré avec quelques réserves car il est nécessaire de se souvenir que les méthodes du type Hückel ne permettent pas de déterminer l'énergie de formation d'une molécule avec précision. De plus, dans le cas présent l'énergie de formation d'une liaison hydrogène ne représente qu'une très petite fraction de l'énergie totale et se trouve entachée de ce fait d'une très grande imprécision.

D'autre part, ces calculs ont été effectués avec un nombre important d'hypothèses en particulier nous avons choisi la même distance des oxygènes et la liaison OH ne participant pas à la liaison a été maintenue constante.

Enfin, nous nous sommes fixé comme but l'étude des grandeurs électriques, à laquelle la méthode que nous avons développée semble relativement bien adaptée et c'est à ces grandeurs qu'il nous semble nécessaire d'attacher le plus d'attention. L'étude des moments dipolaires fait apparaître dans les configurations en chaîne un moment dipolaire important et toujours supérieur à la somme géométrique des moments des molécules participant à l'édifice. La même remarque peut être faite pour les pentamères. Le cas des trimères cycliques est différent : le moment dipolaire, toujours faible, quelle que soit la configuration envisagée est du même ordre de grandeur, voir égal à la somme géométrique correspondante.

Ce phénomène peut être également illustré par l'étude du transfert de charge. Dans les dimères on remarque un important transfert de 0,110 à 0,120 unités atomiques qui consiste en un déplacement d'électrons de la molécule engagée dans la liaison hydrogène par son atome d'oxygène à celle qui intervient par son atome d'hydrogène. Il faut remarquer que ce dernier atome ne subit pas une variation de charge importante par rapport au cas de la molécule libre, mais que c'est au contraire l'atome d'oxygène et l'autre atome d'hydrogène qui voient leur charge perturbée. La première molécule est affectée dans son ensemble par le transfert.

Dans le cas des trimères en chaîne le transfert se fait entre molécules en bout de chaine et dans le même sens que pour le dimère. Il est remarquable que la molécule centrale ne subisse ni transfert de charge ni modification importante de la répartition des charges entre les différents atomes. Elle ne semble donc jouer qu'un rôle d'intermédiaire entre les molécules extrêmes.

Ce fait est encore visible dans le cas des trimères cycliques ou chacune des molécules n'est que très peu perturbée par l'établissement de la liaison hydrogène quelle que soit la configuration du trimère. Ceci explique que le moment dipolaire total de la molécule est égal à la somme géométrique des moments.

Dans les pentamères enfin, le transfert de charge n'affecte encore une fois que les molécules périphériques. Il faut cependant noter dans ce cas, que la polarité des liaisons OH de la molécule centrale a augmenté.

Ces faits sont en accord, au moins qualitativement avec la représentation classique de la liaison hydrogène par une mésomérie entre une forme ionique et une forme non liée:

qui laisse également prévoir le rôle particulier de la molécule centrale :

Il convient de remarquer qu'il existe un parallelisme entre la valeur des transferts de charge et l'énergie de formation.

Ces différents édifices ont été envisagés dans l'interprétation de la constante diélectrique de l'eau. La relation

de Onsager (28)

$$\frac{4\pi N\mu^2}{9kT} = \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon (n^2 + 2)^2}$$

- ε représente la constante diélectrique du liquide
- n l'indice de réfraction
- N le nombre de molécules par unité de volume
- k la constante de Boltzmann
- T la température absolue
- μ le moment dipolaire

obligerait à donner à chaque molécule d'eau un moment dipolaire de 3,06D $^{(29)}$ très supérieur à 1,85D. Ce fait s'explique en supposant l'existence d'édifices très polaires. Le liquide serait un mélange d'espèces différentes auquel on pourrait appliquer le relation d'Onsager étendue aux mélanges $^{(29)}$ dans laquelle N 2 est remplacé par Σ N $_1\mu_1^2$, l'indice i se rapportant à une espèce.

Il est donc nécessaire de comparer le carré du moment d'un édifice comportant ν molécules à ν fois le carré du moment d'une molécule isolée (1,85D).

Ces grandeurs sont ressemblées dans le tableau 7 (page suivante).

On remarque que la différence est dans le bon sens pour les dimères, trimères en chaîne et pentamère $\mathbf{C}_{2\mathbf{V}}$

Une discussion complète nécessiterait la prise en considération de toutes les configurations et le traitement statistique du problème. Elle est impossible ici, d'une part à cause du petit nombre de configurations envisagées et d'autre part à cause de l'imprécision des énergies. Cependant au vu de ces résultats, il semble permis de souligner l'importance des configurations en chaîne dans l'eau liquide.

Tableau 7

EDIFICES	DIMERES		TRIMERES							PENTAMERES	
			En chaîne		Cycliques					PENTAMERES	
	Plan	Gche	1	2	Plan	Chaîne		Bâteau		,	2
							Asym	Triax	Asym	1	2
μ ² D ²	14,9	16,4	42,8	40,1	0	2,2	3,8	8,1	0,2	16,7	106,1
n×(1,85) ²	6,8		10,27							17,1	

Il est regrettable que nous ne disposions pas de résultats expérimentaux auxquels ces prévisions pourraient être comparées. Le principal intérêt de cette étude réside à nos yeux dans la démonstration que la méthode que nous proposons peut être appliquée à des édifices relativement complexes. Nous espérons que le développement rapide des moyens de calcul nous permettra prochainement d'étudier des cas de liaison hydrogènes mieux connus expérimentalement (par exemple amine-chloroforme). La difficulté essentielle est le nombre élevé des orbitales atomiques à faire intervenir dans le calcul ce qui nécessite un ordinateur de grande capacité.

CONCLUSION

Ce travail a comporté dans son déroulement deux phases. La première qui a conduit à la mise au point de la méthode de calcul a certainement été la plus délicate. Cependant sous la forme où nous la présentons, cette méthode est d'une utilisation relativement aisée et permet l'usage d'un ordinateur de petite capacité. Elle présente sur les autres méthodes l'intérêt de permettre la prise en considération du recouvrement entre orbitales dont l'importance nous est apparue primordiale. Cela a entraîné certaines difficultés, en particulier en ce qui concerne le calcul des charges portées par les atomes et nous avons été amenés à proposer une définition de celles-ci, qui reste valable dans le cas d'un fort recouvrement. Elle a été éprouvée dans le cas des molécules d'acide fluorhydrique, d'eau, d'ammoniac et de méthane et les résultats ont permis d'aborder avec une certaine confiance des systèmes moléculaires plus complexes.

La seconde partie de ce travail, a justement consisté en un début d'étude du très délicat problème de l'autoassociation de l'eau. En plus de l'évident intérêt pratique que peut revêtir cette étude, nous l'avons entreprise car c'était pratiquement la seule où l'on ait à la fois d'importantes liaisons hydrogènes et des molécules suffisamment simples pour ne pas nécessiter un calculateur de très grande capacité. Nous ne voulons accorder à ces résultats qu'une valeur qualitative, à cause de l'absence de données expérimentales auxquelles ils auraient pu être comparés. Cependant, les ordres de grandeur obtenus se révèlent très acceptables et nous encouragent à poursuivre ce travail dans le sens d'un perfectionnement de la méthode et de son application à des systèmes mieux connus. Nous pourrons alors évaluer la distance qui nous sépare du but fixé ; réussir à calculer de façon sûre certaines grandeurs que les expérimentateurs pourront faire intervenir dans l'exploitation de leurs résultats.

- A N N E X E S -

ANNEXE

- CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE

Le moment dipolaire d'une molécule est obtenu par la relation :

$$\stackrel{\rightarrow}{\mu_D} = n \stackrel{\rightarrow}{G^+G^-} \pm 4.8$$

n désigne le nombre d'électrons participant à la liaison.

 $\mbox{\ensuremath{\mbox{\sf G}}}^+$ et $\mbox{\ensuremath{\mbox{\sf G}}}^-$ désignent respectivement les centres de gravité des charges positives et négatives.

 μ_{D} sera exprimé en debyes si la distance G^{+}G^{-} est exprimée en A.

- CENTRE DE GRAVITE DES CHARGES NEGATIVES

Le centre de gravité s'exprime à partir d'une origine quelconque 0 par la relation :

$$n \overrightarrow{OG}^- = \int \Psi^2 \Sigma \overrightarrow{OM}_{\mu} d\tau$$

 $\stackrel{\rightarrow}{\text{OM}}_{\mu}$ est le rayon vecteur de l'électron μ

$$\Psi(\alpha,\beta,\ldots,\omega) = \frac{1}{\sqrt{n!}} A\phi_{\mathbf{a}}(\alpha)\sigma_{\mathbf{a}}(\alpha)\ldots\phi_{\mathbf{j}}(\omega)\sigma_{\mathbf{j}}(\omega)$$

A est l'opérateur d'antisymétrisation

$$\vec{n} \overrightarrow{OG} = \frac{1}{n!} \sum_{u} A_{\phi_{\mathbf{a}}}(\alpha) \sigma_{\mathbf{a}}(\alpha) \dots \phi_{\mathbf{j}}(\omega) \sigma_{\mathbf{j}}(\omega) \overrightarrow{OM}_{u} A_{\phi_{\mathbf{a}}}(\alpha) \sigma_{\mathbf{a}}(\alpha) \dots \phi_{\mathbf{j}}(\omega) \sigma_{\mathbf{j}}(\omega) d\tau$$

A est hermitique ; d'autre part une grandeur quelconque définie dans un système multiélectronique doit avoir sa valeur insensible à une permutation des électrons, donc A permute avec tout opérateur et en particulier avec \vec{OM} , Ψ étant fonction propre de M est également fonction propre de A, d'après le principe de Pauli:

$$A\Psi = n!\Psi$$

$$\mathbf{n} \ \overrightarrow{OG}^- = \sum\limits_{ij} \int_{\phi_{\mathbf{a}}} \langle \alpha \rangle \, \sigma_{\mathbf{a}} \langle \alpha \rangle \dots \phi_{\mathbf{j}} \langle \omega \rangle \, \sigma_{\mathbf{j}} \langle \omega \rangle \, \overrightarrow{OM}_{\mu} \mathbf{A} \phi_{\mathbf{a}} \langle \alpha \rangle \, \sigma_{\mathbf{a}} \langle \alpha \rangle \dots \phi_{\mathbf{j}} \langle \omega \rangle \, \sigma_{\mathbf{j}} \langle \omega \rangle \, d\tau$$

Compte tenu de l'orthogonalité des fonctions spin-orbitales $\phi\sigma,$ il vient :

$$n \overrightarrow{OG} = \sum_{\mu} \int \phi_{\mathbf{i}}(\mu) \overrightarrow{OM}_{\mu} \phi_{\mathbf{i}}(\mu) d\tau \mu$$

Pour les molécules à couches complètes les orbitales sont doublement occupées

$$n \overrightarrow{OG}^- = 2\sum_{i} \int \phi_{i}^2 \overrightarrow{OM} d\tau$$

$$\phi_{i} = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}$$

$$n \overrightarrow{OG} = 2 \sum_{\mu\nu} \sum_{\nu} C_{\underline{1}\mu} C_{\underline{1}\nu} \int_{\chi_{\mu}} \overrightarrow{OM}_{\chi_{\nu}} d\tau = \sum_{\mu\nu} \sum_{\mu\nu} \int_{\chi_{\mu}} \overrightarrow{OM}_{\chi_{\nu}} d\tau$$

Introduisons le rayon vecteur de l'atome r

$$\overrightarrow{OM} = \overrightarrow{OM}_r + \overrightarrow{M_rM}$$

$$\overset{\longrightarrow}{\text{n OG}} = \underset{\mu\nu}{\text{S}} P_{\mu\nu} (S_{\mu\nu} \overset{\longrightarrow}{\text{OM}}_r + \overset{\rightarrow}{\text{G}}_{\mu\nu}) \text{ l'orbitale atomique } \chi_{\mu\nu}$$
 appartenant à l'atome $^{\mu}r$

avec

$$\vec{G}_{\mu\nu} = \int_{\chi_{\mu}} \vec{M}_{r} M \chi_{\nu} d\tau$$

- CENTRE DE GRAVITE DES CHARGES POSITIVES

La relation classique de distribution ponctuelle de charges nous permet d'écrire :

$$n \stackrel{\longrightarrow}{\text{OG}^+} = \sum_{r} z'_{r} \stackrel{\longrightarrow}{\text{OM}}_{r}$$

La charge Z' de l'atome r est obtenue en retranchant au numéro atomique de l'atome le nombre d'électrons de l'atome n'intervenant pas dans la liaison.

D'où
$$\overrightarrow{\mu}_{D} = n (OG - OG^{+}) * 4.8$$

ANNEXE II

- CALCUL DES CHARGES SUR LES DIFFERENTS ATOMES

Elles sont définies à partir de la relation donnant le centre de gravité de la distribution électronique :

$$n \overrightarrow{OG} = \sum_{\mu \nu} P_{\mu \nu} (\overrightarrow{OM}_{r} S_{\mu \nu} + \overrightarrow{G}_{\mu \nu}) \qquad (annexe I)$$

où nous ne tiendrons compte que des composantes de $\ddot{G}_{\mu\nu}$ correspondant à un recouvrement non nul, ainsi les intégrales monocentriques $\ddot{G}_{\mu\nu}$ disparaissent du fait de l'orthogonalité des orbitales atomiques χ_{μ} et χ_{ν} , seules les intégrales bicentriques subsistent. Suivant les différents types d'orbitales s ou p représentés par χ_{μ} et χ_{ν} , nous distinguerons trois cas :

1) -
$$\chi_{\mu}$$
 et χ_{ν} sont de type s

Le vecteur $\vec{G}_{\mu\nu}$ n'a qu'une seule composante suivant la direction M définie par les atomes r et s.

2) -
$$\chi_{\mu}$$
 et χ_{ν} sont de type p

Nous pouvons alors décomposer ces orbitales suivant la direction définie par $\rm M^{}_{rs}$ et deux directions perpendiculaires. Le vecteur $\vec{G}^{}_{\mu\nu}$ admet des composantes suivant ces 3 directions mais seule la composante suivant $\rm M^{}_{rs}$ correspond à un recouvrement non nul.

3) -
$$\chi_{11}$$
 et χ_{12} sont de types différents (s et p)

Comme dans le cas précédent, seule la composante de $\vec{G}_{\mu\nu}$ suivant la direction ${\rm M}_{rs}$ correspond à un recouvrement non nul.

Donc, l'hypothèse de départ équivaut à prendre la projection de $\vec{G}_{\mu\nu}$ suivant la direction ${\rm M_{rs}}$

avec $\mu \in \Gamma$ $v \in S \quad (r \neq S)$ $Z_{\mu\nu} = pr\vec{o}j_{M_{\Gamma S}} \vec{G}_{\mu\nu} = \frac{\vec{G}_{\mu\nu} \cdot \vec{M}_{\Gamma S}}{M_{\Gamma S}}$ $n \quad O\vec{G}^{-} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (S_{\mu\nu} \vec{M}_{\Gamma} + \vec{Z}_{\mu\nu}) + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \vec{Z}_{\mu\nu}^{\dagger}$ $\vec{O}\vec{d} \quad \vec{Z}_{\mu\nu}^{\dagger} = \vec{G}_{\mu\nu} - \vec{Z}_{\mu\nu} \quad \text{si } \delta\mu\nu \neq 0$ $\vec{e}t \quad \vec{Z}_{\mu\nu}^{\dagger} = \vec{G}_{\mu\nu} \quad \delta\mu\nu = 0$

Cette sommation ne porte que sur les orbitales correspondant à un recouvrement non nul.

$$\Sigma_{\mu\nu}^{\prime}P_{\mu\nu}(S_{\mu\nu}\overrightarrow{OM}_{r}+\overrightarrow{Z}_{\mu\nu}) = \Sigma^{\prime}(P_{\mu\mu}\overrightarrow{OM}_{r} + 2\Sigma^{\prime}P_{\mu\nu}(S_{\mu\nu}\overrightarrow{OM}_{r} + \overrightarrow{Z}_{\mu\nu}))$$

 $\qquad \qquad \text{Expression qui peut encore s'écrire en introduisant le rayon vecteur de 1'atome s:} \\$

$$= \sum_{\mu} (P_{\mu\mu} \overrightarrow{OM}_{r} + 2\sum_{\nu>\mu} P_{\mu\nu} (S_{\mu\nu} \overrightarrow{OM}_{r} + Z_{\mu\nu} (\frac{\overrightarrow{OM}_{s} - \overrightarrow{OM}_{r}}{M_{rs}})))$$

Nous poserons pour v>µ

$$\lambda_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} - \frac{Z_{\mu\nu}}{M_{rs}}$$

$$\lambda_{\nu\mu} = \frac{z_{\mu\nu}}{M_{rs}}$$

or
$$\lambda_{\nu\mu} = \frac{Z_{\mu\nu}}{M_{rs}} = S_{\nu\mu} - \frac{Z_{\nu\mu}}{M_{rs}}$$

D'où la forme générale de la matrice $\lambda_{\mu\nu}$

$$\lambda_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} - \frac{Z_{\mu\nu}}{M_{rs}}$$

$$\lambda_{\mu\mu} = \frac{1}{2} S_{\mu\mu} = \frac{1}{2}$$

 $\lambda_{\mu\nu}$ = 0 pour les intégrales monocentriques. En effet les orbitales correspondantes sont orthogonales. On obtient finalement :

$$2 \sum_{uv} P_{\mu\nu} \lambda_{\mu\nu} \overrightarrow{OM}_{r}$$
 avec $\mu \in r$

La charge électronique de l'atome ${\bf r}$ sera définie par :

$$Q_{\mathbf{r}} = 2 \quad \sum_{\mu \in \mathbf{r}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \lambda_{\mu\nu}$$

Pour que cette définition ait un sens il faut que chaque orbitale constituant la base soit centrée sur un atome (plusieurs orbitales pouvant appartenir au même atome) afin que l'on puisse établir une correspondance entre les orbitales de base et les atomes. Cette condition est automatiquement réalisée par les méthodes L.C.A.O. En revanche, la base orthogonalisée par le procédé de Löwdin ne convient pas. D'autre part il faut vérifier que ces charges demeurent invariantes dans une transformation unitaire $\underline{0}$ définie comme produit direct des transformations unitaires opérant sur les orbitales atomiques de chaque atome. Cette restriction est imposée par la condition précédente. Nous choisissons une transformation unitaire afin de conserver la norme des vecteurs χ et leur produit scalaire.

$$Q_{\mathbf{r}} = 2 \sum_{\mu \in \mathbf{r}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \lambda_{\mu\nu}$$

Dans la nouvelle base nous aurons :

$$Q_{\mathbf{r}}^{i} = 2 \sum_{\alpha \in \mathbf{r}} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{i} \lambda_{\alpha\beta}^{i}$$

or $P_{\alpha\beta}^{i} = 2 \sum_{i} C_{i\alpha}^{i} C_{i\beta}^{i}$ ou $C_{i\alpha}^{i}$ et $C_{i\beta}^{i}$ constituent les

composantes contravariantes du vecteur $\phi_{\underline{1}}.$ Donc P'_{\alpha\beta} représentent les composantes d'un tenseur deux fois contravariants.

 $P_{\alpha\beta}^{\,\prime} = \sum_{\mu\nu} \stackrel{\circ}{\partial}_{\alpha\mu} \stackrel{\circ}{\partial}_{\beta\nu} P_{\mu\nu} \quad \stackrel{\circ}{\underline{\partial}} \text{ est la matrice inverse de } \underline{\underline{\mathcal{O}}}$ qui est aussi la transposée.

Recherchons la loi de transformation des composantes $\lambda_{\alpha\beta}^{1}$ dans le changement de base défini par $\underline{0}$.

$$\lambda_{\alpha\beta}^{\prime} = S_{\alpha\beta}^{\prime} - \frac{Z_{\alpha\beta}^{\prime}}{M_{rs}}$$

$$\lambda_{\alpha\alpha}^{\dagger} = \frac{1}{2} S_{\alpha\alpha}^{\dagger} = \frac{1}{2}$$

$$\lambda_{\alpha\beta}^{\prime} = 0$$
 Si α, β au même atome

 $S^{\, \iota}_{\, \alpha \beta}$ représentent les composantes d'un tenseur deux fois covariants, en effet :

$$\mathbf{S}_{\alpha\beta}^{\dagger} = (\chi_{\alpha}^{\dagger} | \chi_{\beta}^{\dagger}) = \sum_{\gamma\sigma} \mathbf{O}_{\alpha\gamma} \mathbf{O}_{\beta\sigma} (\chi_{\gamma} | \chi_{\sigma}) = \sum_{\gamma\sigma} \mathbf{O}_{\alpha\gamma} \mathbf{O}_{\beta\sigma} \mathbf{S}_{\gamma\sigma}$$

 $\frac{Z'_{\alpha\beta}}{M_{rs}} = \text{proj}_{M_{rs}} \int \chi'_{\alpha} \overline{M_{r}} M \chi'_{\beta} \ \text{d}\tau \text{, quantité que nous}$ pouvons écrire d'après les propriétés de la matrice O

$$\frac{Z_{\alpha\beta}^{r}}{M_{rs}} = \sum_{\gamma\sigma} O_{\alpha\gamma} O_{\beta\sigma} \frac{Z_{\gamma\sigma}}{M_{rs}}$$

$$d'où \lambda_{\alpha\beta}' = \sum_{\gamma\sigma} O_{\alpha\gamma}O_{\beta\sigma}O_{\gamma\sigma}$$

 $Si \quad \alpha = 8$

$$\lambda_{\alpha\alpha}^{\prime} = \frac{1}{2} S_{\alpha\alpha}^{\prime} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\sigma} O_{\alpha\gamma}^{} O_{\alpha\sigma}^{} S_{\gamma\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\sigma} O_{\alpha\gamma}^{} O_{\alpha\sigma}^{} \delta_{\gamma\alpha}^{},$$

Car les orbitales relatives à un même atome sont orthogonales.

$$Q_{\mathbf{r}}^{\mathbf{1}} = 2 \sum_{\alpha \in \mathbf{r}} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{\mathbf{1}} \lambda_{\alpha\beta}^{\mathbf{1}} = 2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \widetilde{\delta}_{\alpha\gamma} O_{\beta\gamma} \widetilde{\delta}_{\alpha\gamma} O_{\beta\sigma} P_{\mu\nu} \lambda_{\gamma\sigma},$$

$$= 2 \sum_{\alpha \in \Gamma} \sum_{\beta \mu \nu \gamma \sigma} \mathring{\delta}_{\alpha \mu} {}^{O}_{\alpha \gamma} {}^{\delta}_{\nu \sigma} {}^{P}_{\mu \nu} {}^{\lambda}_{\gamma \sigma} \text{ la matrice O} \\ \text{ étant unita} \text{ Ire.}$$

D'autre part la quantité :

$$\sum_{\alpha} \delta_{\alpha\mu} O_{\alpha\gamma} = \delta_{\mu\gamma}$$

où $\delta_{\mu\gamma}$ est égal au symbole de Kronecker si μ , γ appartiennent à l'atome r, est nulle dans le cas contraire car l'opérateur 0 agit séparément sur les orbitales de chaque atome,

$$\mathbf{Q_r'} = \mathbf{2} \sum_{\mu \in \mathbf{r}} \sum_{\nu \gamma \sigma} \delta_{\mu \gamma} \delta_{\nu \sigma} \mathbf{P}_{\mu \nu} \lambda_{\gamma \sigma} = \mathbf{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \mathbf{P}_{\mu \nu} \lambda_{\mu \nu} = \mathbf{Q_r}$$

 $Q_r' = Q_r$ ce qu'il fallait démontrer.

- CHARGE TOTALE SUR L'ATOME

$$q_r = Z'_r - Q_r$$

où Z_r' est obtenu en retranchant au numéro atomique de l'atome r le nombre d'électrons de celui-ci ne participant pas à la liaison car ils sont supposés être concentrés sur l'atome.

A partir de la définition de cette charge il est possible de donner une expression très simple du moment dipolaire (Annexe I)

$$\vec{\mu}_{D} = n \ \vec{G}^{+}\vec{G}^{-} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \vec{Z}_{\mu\nu}^{\dagger} - \sum_{r} Q_{r} \vec{OM}_{r}$$

$$(2s | \vec{M}_{\Delta} | 2p_{\Delta}) \quad \text{intégrale monocentrique}$$

$$\vec{Z}_{\mu\nu}^{\dagger} \qquad (ns | \vec{M}_{\Delta}^{\dagger} | 2p\pi) \quad \text{intégrale bicentrique}$$

$$(2p\sigma | \vec{M}_{\Delta^{\dagger}} | 2p\pi) \quad \text{intégrale bicentrique}$$

Le vecteur $\vec{z}_{\mu\nu}$ ayant respectivement les directions Δ pour l'intégrale monocentrique : direction de l'orbitale 2ps et Δ ' pour l'intégrale bicentrique : direction de l'orbitale 2ps perpendiculaire à la direction M_{rs} .

ANNEXE III

- TENSEUR DE POLARISABILITE

Nous avons utilisé un calcul variationnel proposé par M. J. BARRIOL $^{(23)}$.

Soit Ψ_0 la fonction d'onde d'un système de n électrons dans l'état fondamental et \mathcal{W}_0 , l'hamiltonien du système :

$$\Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

Un champ électrique uniforme \overline{f} crée une énergie potentielle supplémentaire :

$$V = -\sum_{\mu} Q_{\mu} \vec{M}_{\mu} \cdot \vec{f}$$

où \vec{M}_{μ} représente le rayon vecteur de la charge Ω_{μ} (noyau ou électron) dans un référentiel quelconque. En choisissant pour origine le centre de gravité des charges positives G+, on élimine ainsi les termes relatifs aux noyaux, d'où :

$$V = -e \underset{u}{\Sigma G^{+}M}_{\mu} \cdot f = -e \underset{G^{+}M \cdot f}{\overrightarrow{f}}$$

e charge de l'électron.

L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}_{o} - e G^{\dagger} M.f$$

L'énergie du système perturbé se calcule rapidement en prenant la fonction d'état suivante :

$$\Psi = N \left(1 + G^{+} M. \varepsilon\right) \Psi_{O} = N (1+A) \Psi_{O}$$

N est le coefficient de normation.

 $\stackrel{\rightarrow}{\epsilon}$ sera déterminé par un calcul variationnel.

Soit:
$$E = (\Psi, \mathcal{H}\Psi) = N^2((1 + A)\Psi_0, \mathcal{H}(1 + A)\Psi_0)$$

En tenant compte de l'hermiticité de l'nous

$$E = N^{2}(E_{O} + 2 < A > E_{O} + < V > + 2 < AV > + (A \Psi_{O}, A \Psi_{O}))$$

En se limitant aux termes d'ordre 2 par rapport à $\hat{\epsilon}$ et \hat{f} , ces deux vecteurs étant supposés, des infiniment petits du même ordre.

Pour exprimer cette quantité nous avons utilisé une relation due à M.J. BARRIOL et REGNIER (30)

$$\mathcal{H}_{G^+M.\,\epsilon} = \overrightarrow{G^+M.\,\epsilon} \,\mathcal{H} - \frac{\cancel{M}^2}{m_o} \,\vec{D}.\,\vec{\epsilon}$$

avec

$$\vec{D} = \sum_{k=1}^{3} \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \vec{e}_{k}$$

 \vec{e}_k ; (k = 1,3) réprésentent les vecteurs unitaires du système de référence et x_u^k la coordonnée de l'électron μ suivant l'axe k.

$$(A\Psi_{O}, \mathcal{H}_{O} A\Psi_{O}) = E_{O}(A\Psi_{O}, A\Psi_{O}) + \frac{n k^{2}}{2m_{O}} \stackrel{?}{\epsilon} \stackrel{?}{\epsilon}$$

En définitive, nous obtenons, en utilisant la notation = $\int_{0}^{\pi} B_{0}^{\pi} d\tau$ pour représenter la valeur moyenne d'une grandeur B,

$$E = N^{2}(E_{O}(1+2+\)++ 2+ \frac{n!/2}{2m_{O}} \epsilon^{2}\)$$

La condition de normation s'écrit :

 N^2 (1 + 2 <A> + <A²>) = 1 Soit en se limitant au second ordre :

$$N^{2} = 1 - 2 < A >$$

$$E = E_{O} + < V > + 2 < V A > + \frac{n \varkappa^{2}}{2m_{O}} e^{2} + 2 < A > < V >$$

L'extrémum de E sera obtenu lorsque les dérivées partielles par rapport aux composants de $\vec{\epsilon}$ seront simultanément nulles.

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon^{k}} = 0 = \varepsilon^{k} = \frac{2m_{o}e}{m \mu^{2}} \sum_{k=1}^{3} Q^{k} f^{k}$$
 (k = 1,3)

Avec

$$Q^{k \ell} = \langle X^k X^{\ell} \rangle - \langle X^k \rangle \langle X^{\ell} \rangle \qquad \qquad X^k = \sum_{u}^{n} \sum_{u}^{k} \sum_{u}^{k} \sum_{u}^{n} \sum_{u}^{n}$$

L'énergie du système perturbé peut se mettre sous la forme :

$$E = E_0 - f \cdot \mu - \frac{1}{2} \text{ fof} \quad \text{avec } \sigma = \frac{4m_0 e^2}{n N^2} Q^2$$

 $\stackrel{
ightarrow}{\mu}$ moment dipolaire

f matrice transposée de f

σ tenseur de polarisabilité.

ANNEXE IV

- CALCUL DES COMPOSANTES DU TENSEUR O

$$Q^{k\ell} = \langle X^k X^{\ell} \rangle - \langle X^k \rangle \langle X^{\ell} \rangle$$
 avec $X^k = \sum_{\mu} X^k_{\mu}$

Sommation effectuée sur tous les électrons participant à la liaison où x_{μ}^{k} est la coordonnée de l'électron μ suivant l'axe k du système de référence.

$$\langle x^k x^\ell \rangle = \int \psi^2 x^k x^\ell d\tau = \frac{1}{n!} \int A \phi_a(\alpha) \sigma_a(\alpha) \dots x^k x^\ell \phi_a(\alpha) \sigma a(\alpha) \dots d\tau$$

n est le nombre total d'électrons.

D'après les propriétés de l'opérateur A rappelées dans l'annexe I, cette expression devient :

$$\langle X^{k}X^{\ell} \rangle = \int \phi_{\mathbf{a}}(\alpha) \sigma_{\mathbf{a}}(\alpha) \dots X^{k}X^{\ell} A \phi_{\mathbf{a}}(\alpha) \sigma_{\mathbf{a}}(\alpha) \dots d\tau$$

$$X^{k}X^{\ell} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} X_{\mu}^{k} X_{\nu}^{\ell}$$

Elle se scinde en deux termes : l'un monoélectronique et l'autre biélectronique :

$$\mathbf{X}^{k}\mathbf{X}^{\ell} = \underset{\mu}{\boldsymbol{\Sigma}} \quad \mathbf{x}_{\mu}^{k}\mathbf{x}_{\mu}^{\ell} + \underset{\mu}{\boldsymbol{\Sigma}} \quad \underset{\nu \neq \mu}{\boldsymbol{\Sigma}} \quad \mathbf{x}_{\mu}^{k} \quad \mathbf{x}_{\nu}^{\ell}$$

Nous calculons séparément la valeur moyenne de ces deux termes :

- Valeur moyenne du terme monoélectronique I₁

$$I_1 = \sum_{\mu} \int \phi_{\mathbf{a}}(\alpha) \sigma_{\mathbf{a}}(\alpha) \dots x_{\mu}^k x_{\mu}^{\ell} A \phi_{\mathbf{a}}(\alpha) \sigma_{\mathbf{a}}(\alpha) \dots d\tau$$

Du fait de l'orthogonalité des fonctions spinorbitales $\Psi\sigma$ il vient :

$$I_{1} = \sum_{\mu} \int \phi_{1}(\mu) x_{\mu}^{k} x_{\mu}^{\ell} \phi_{1}(\mu) d\tau_{\mu}$$

Dans l'état fondamental pour les systèmes saturés, les niveaux les plus bas sont tous doublement occupés.

 $\mathbf{I}_1 = 2 \sum_{i} \int \!\! \phi_i \mathbf{x}^k \mathbf{x}^\ell \ \phi_i \ \mathrm{d}\tau \quad \text{la sommation portant sur}$ les orbitales moléculaires monoélectroniques.

- Valeur moyenne du terme biélectronique I

$$I_2 = \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} \int \phi_a(\alpha) \sigma_a(\alpha) \dots x_{\mu}^k x_{\nu}^{\ell} A \phi_a(\alpha) \sigma_a(\alpha) \dots d\tau$$

Cette expression devient après intégration :

$$\mathbf{I}_{2} = \sum_{\boldsymbol{\mu}} \sum_{\boldsymbol{\nu} \neq \boldsymbol{\mu}} \int_{\boldsymbol{\phi_{1}}}^{\boldsymbol{\phi_{1}}} (\boldsymbol{\mu}) \, \boldsymbol{\sigma_{1}} (\boldsymbol{\mu}) \, \boldsymbol{\phi_{j}} (\boldsymbol{\nu}) \, \boldsymbol{\sigma_{j}} (\boldsymbol{\nu}) \, \mathbf{x}_{\boldsymbol{\mu}}^{k} \mathbf{x}_{\boldsymbol{\nu}}^{\ell} \left| \begin{array}{c} \phi_{1} (\boldsymbol{\mu}) \, \boldsymbol{\sigma_{1}} (\boldsymbol{\mu}) \, \phi_{j} (\boldsymbol{\mu}) \, \boldsymbol{\sigma_{j}} (\boldsymbol{\nu}) \\ \phi_{1} (\boldsymbol{\nu}) \, \boldsymbol{\sigma_{1}} (\boldsymbol{\nu}) \, \phi_{j} (\boldsymbol{\nu}) \, \boldsymbol{\sigma_{j}} (\boldsymbol{\nu}) \end{array} \right| d\tau_{\boldsymbol{\mu}} \, d\tau_{\boldsymbol{\nu}}$$

Et nous l'écrivons sous la forme :

$$I_{2} = \sum_{\substack{u \ v \neq u}} (I_{ij}^{k\ell}(\mu, v) - \delta_{ij} J_{ij}^{k\ell}(\mu, v))$$

où δ_{ij} prend la valeur 1 ou 0 suivant que les spirsi et j sont parallèles ou antiparallèles.

$$\mathbf{I}_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{k\ell}(\mu,\nu) \; = \int_{\phi_{\mathbf{i}}}^{2}(\mu)\,\mathbf{x}_{\mu}^{k}\mathbf{x}_{\nu}^{\ell}\phi_{\mathbf{j}}^{2}(\nu)\,\mathrm{d}\tau_{\mu}\mathrm{d}\tau_{\nu} \; = \int_{\phi_{\mathbf{i}}}^{2}(\mu)\,\mathbf{x}_{\mu}^{k}\mathrm{d}\tau_{\mu}\int_{\phi_{\mathbf{j}}}^{2}(\nu)\,\mathbf{x}_{\nu}^{\ell}\mathrm{d}\tau_{\nu}$$

$$\begin{split} \mathbf{J}_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{k\ell}(\mu,\nu) &= \int_{\phi_{\mathbf{i}}}(\mu)\phi_{\mathbf{j}}(\mu)\mathbf{x}_{\mu}^{k}\mathbf{x}_{\nu}^{\ell}\phi_{\mathbf{i}}(\nu)\phi_{\mathbf{j}}(\nu) \ \mathrm{d}\tau_{\mu}\mathrm{d}\tau_{\nu} \\ &= \int_{\phi_{\mathbf{i}}}(\mu)\phi_{\mathbf{i}}(\mu)\mathbf{x}_{\nu}^{k} \ \mathrm{d}\tau_{\mu}\int_{\phi_{\mathbf{i}}}(\nu)\phi_{\mathbf{i}}(\nu) \ \mathbf{x}_{\nu}^{\ell} \ \mathrm{d}\tau_{\nu} \end{split}$$

Nous rencontrerons dans la sommation sur les indices $\mu\nu$:

- des termes provenant de la même fonction d'espace (i = j), les spins seront antiparallèles; soit :

$$2 \sum_{i} I_{ii}^{k\ell} = 2 \sum_{i} \int_{\phi_{i}^{2}}^{2} x^{k} d\tau \int_{\phi_{i}^{2}}^{2} x^{\ell} d\tau$$

Dans cette sommation il n'est plus nécessaire de distinguer les électrons μ et ν puisque celle-ci est effectuée sur les orbitales monoélectroniques.

- des termes provenant de fonctions d'espace i et j différentes, pour chaque valeur (i,j) on obtient deux fois le terme (\mathbf{I}_{ij}^k - \mathbf{J}_{ij}^k) correspondant à des spins parallèles et deux fois le terme \mathbf{I}_{ij}^k les spins étant alors antiparallèles, soit au total :

d'où $I_2 = 2 \sum_{i j} (2 I_{ij}^{k\ell} - J_{ij}^{k\ell})$ les indices i et j variant indépendamment l'un de l'autre.

$$2 \sum_{i j}^{E} \sum_{i j}^{E} 2 \prod_{i j}^{k \ell} = 2 \sum_{i j}^{E} \sum_{i j}^{E} 2 \int_{\phi_{i}}^{\phi_{i}^{2}} x^{k} d\tau \int_{\phi_{j}^{2}}^{\phi_{j}^{2}} x^{\ell} d\tau$$

$$= (2 \sum_{i}^{E} \int_{\phi_{i}^{2}}^{\phi_{i}^{2}} x^{k} d\tau) (2 \sum_{j}^{E} \int_{\phi_{j}^{2}}^{\phi_{j}^{2}} x^{\ell} d\tau) = \langle x^{k} \rangle \langle x^{\ell} \rangle$$

$$2 \underset{i}{\Sigma} \underset{j}{\Sigma} J_{ij}^{k\ell} = 2 \underset{i}{\Sigma} \underset{j}{\Sigma} \int \phi_{i} \phi_{j} x^{k} d\tau \int \phi_{i} \phi_{j} x^{\ell} d\tau = 2 \underset{i}{\Sigma} \underset{j}{\Sigma} (\phi_{i} x^{k} \phi_{j}) (\phi_{i} x^{\ell} \phi_{j})$$

On obtient finalement pour les composantes du tenseur Q :

$$Q^{k\ell} = \langle X^k X^\ell \rangle - \langle X^k \rangle \langle X^\ell \rangle = 2 \sum_{\mathbf{i}} ((\phi_{\mathbf{i}} \mathbf{x}^k \mathbf{x}^\ell \phi_{\mathbf{i}}) - \sum_{\mathbf{j}} (\phi_{\mathbf{i}} \mathbf{x}^k \phi_{\mathbf{j}}) (\phi_{\mathbf{i}} \mathbf{x}^\ell \phi_{\mathbf{j}}))$$

Dans la base des orbitales atomiques

$$\begin{split} \phi_{\underline{\mathbf{i}}} &= \sum\limits_{\mu} C_{\underline{\mathbf{i}}\mu} \chi_{\mu} \\ Q^{\mathbf{k}\ell} &= 2 \sum\limits_{\underline{\mathbf{i}}} \sum\limits_{\mu} C_{\underline{\mathbf{i}}\mu} C_{\underline{\mathbf{i}}\nu} ((\chi_{\mu} \mathbf{x}^{\mathbf{k}} \mathbf{x}^{\ell} \chi_{\nu}) - \sum\limits_{\underline{\mathbf{j}}} C_{\underline{\mathbf{j}}} \lambda C_{\underline{\mathbf{j}}} \sigma (\chi_{\mu} \mathbf{x}^{\mathbf{k}} \chi_{\lambda}) (\chi_{\nu} \mathbf{x}^{\ell} \chi_{\sigma})) \end{split}$$

Soit en introduisant la matrice :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{\mathbf{i}} C_{\mathbf{i}\mu} C_{\mathbf{i}\nu}$$

et en posant $(\chi_{ij} \mathbf{x}^k \mathbf{x}^{\ell} \chi_{ij}) = \langle \mu | \mathbf{x}^k \bar{\mathbf{x}}^{\ell} | \nu \rangle$

$$Q^{k\ell} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (\langle \mu | \mathbf{x}^k \mathbf{x}^\ell | \nu \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu | \mathbf{x}^k | \lambda \rangle \langle \nu | \mathbf{x}^\ell | \sigma \rangle)$$

ANNEXE V

- PROCEDE D'ORTHOGONALISATION DE LOWDIN (15)

Il consiste en un changement de base représenté par la matrice A, défini par l'équation matricielle :

$$\underline{SA}^2 = \underline{I}$$

 $\underline{\underline{S}}$ matrice symétrique (tenseur métrique d'ordre 2) et $\underline{\underline{I}}$ la matrice unité.

- CALCUL DE LA MATRICE A

La matrice § est une matrice symétrique définie positive, elle est donc diagonalisable et admet des valeurs propres toutes positives.

 \underline{S}_1 matrice diagonale des valeurs propres de S

$$\underline{\underline{S}\underline{A}}^2 = \underline{\underline{I}} = \underline{\underline{D}}^{-1}\underline{\underline{S}}_{\underline{\lambda}}\underline{\underline{D}}\underline{\underline{D}}\underline{\underline{D}}^{-1}\underline{\underline{D}}\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{S}}_{\underline{\lambda}}(\underline{\underline{D}}\underline{\underline{A}}\underline{\underline{D}}^{-1})^2 = \underline{\underline{I}}$$
$$(\underline{\underline{D}}\underline{\underline{A}}\underline{\underline{D}}^{-1})^2 = \underline{\underline{S}}_{\underline{\lambda}}^{-1} = \underline{\underline{D}}\underline{\underline{A}}\underline{\underline{D}}^{-1} = \underline{\underline{S}}_{\underline{\lambda}}^{-\frac{1}{2}}$$

La matrice $S_{\lambda}^{-\frac{1}{2}}$ est obtenue en prenant la racine carrée de chaque élément de la diagonale principale. Cette solution n'est pas unique car toutes les combinaisons de signe de ces éléments sont encore solution. Nous choisissons la racine carrée arithmétique :

$$\underline{\mathbf{A}} = \underline{\mathbf{D}}^{-1} \underline{\mathbf{S}}_{\lambda}^{-\frac{1}{2}} \underline{\mathbf{D}}$$

La matrice \underline{A} est symétrique, en effet :

La matrice
$$\underline{\underline{A}}$$
 est symétrique, en effet :
$$\underline{\underline{\hat{A}}} = \underline{\underline{D}}^{-1} \underline{\underline{S}_{\lambda}} \underline{\underline{1}} \underline{\underline{D}} = \underline{\underline{\hat{D}}} \underline{\underline{S}_{\lambda}} \underline{\underline{1}} \underline{\underline{D}}^{-1} \text{ la matrice } \underline{\underline{D}} \text{ } \underline{\underline{e}} \underline{\underline{f}} \underline{\underline{d}} \underline{\underline$$

 $\frac{\tilde{A}}{\tilde{A}} = A$. ce qu'il fallait démontrer.

- APPLICATION

Nous appliquerons cette transformation à la résolution des équations séculaires afin de ramener ce problème à la recherche des valeurs propres et vecteurs propres d'une matrice.

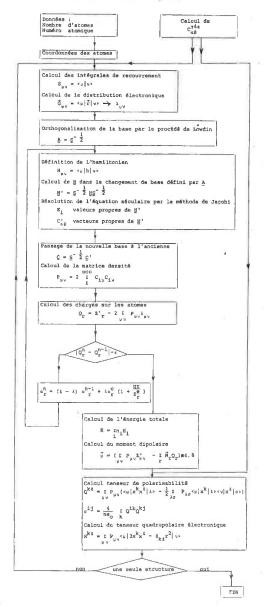
 $\underline{\mathtt{H}\underline{\mathtt{C}}}$ = $\underline{\mathtt{E}\underline{\mathtt{S}}\underline{\mathtt{C}}}$ et effectuons le changement de base défini par $\underline{\mathtt{A}}$

$$C = AC'$$
 $H AC' = ESAC'$ or $SA = A^{-1}$
 $AHAC' = EIC' = H'C' = EIC'$ avec

 $H' = AHA$

ANWEXE VI

ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DE CALCUL



Tous ces calculs ont été effectués à l'aide des intégrales auxiliaires $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\,\epsilon}$

$$C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}(\rho_{a},\rho_{b}) = (\frac{1}{2}\rho_{b}) \quad \alpha+\beta+\gamma+\delta+2\epsilon+1 \int_{1}^{\infty} d\xi \int_{-1}^{1} d\eta e^{-\rho\xi-\tau\rho\eta}$$

$$\times (\xi + \eta)^{\alpha} (\xi + \eta)^{\beta} (1 + \xi \eta)^{\gamma} (1 - \xi \eta)^{\delta} (\xi^{2} - 1)^{\varepsilon} (1 - \eta^{2})^{\varepsilon}$$
où
$$\rho = \frac{1}{2} (\rho_{a} + \rho_{b})$$

$$\tau = (\rho_{a} - \rho_{b}) / (\rho_{a} + \rho_{b})$$

Les indices $\beta,\gamma,\delta,\epsilon$ sont des entiers positifs ou nuls et α est un entier satisfaisant à l'inéquation.

$$\alpha + \gamma + 2\epsilon + 1 \ge 0$$

ξ et η représentant les coordonnées elliptiques

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}$$

$$\eta = \frac{r_a + r_b}{R}$$

$$\rho_{a} = r_{a}k_{a} \qquad \qquad \rho_{b} = r_{b}k_{b}$$

 $\mathbf{k_{a}} \text{ et } \mathbf{k_{b}} \text{ représentent les coefficients des orbitales}$ de Slater.

Ces intégrales sont calculées à l'aide d'une relation de récurrence $^{(31)}$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.C.J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys., 23, 69, (1951)
- (2) J.A. POPLE, D.P. SANTRY et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys. <u>43</u>, S 129, (1965)
- (3) G. KLOPMAN, J. Am. Chem. Soc., 86, 4550, (1964) 87, 3300, (1965)
- (4) M.J.S. DEWAR et G. KLOPMAN, J. Am. Chem. Soc. 89, 3089, (1967)
- (5) R. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 39, 1397, (1963)
- (6) R.S. MULLIKEN, J. Phys. Chem., 56, 295, (1952)
- (7) M. WOLFSBERG et L. HELMHOLZ, J. Chem. Phys., 20, 837, (1952)
- (8) C.J. BALLHAUSEN et H.B. GRAY, Inorg. Chem., 1, 111, (1962)
- (9) L.C. CUSACHS et B.B. CUSACHS, J. Phys. Chem, 1060, (1967)
- (10) A.M. KARO et L.C. ALLEN, J. Chem. Phys., 31, 968, (1959)
- (11) G. BLYHOLDER et C.A. COULSON, Theoret. Chim. Acta, (Berl.) 10, 316 - 324, (1968)
- (12) R.S. MULLIKEN, J. Chim. Phys., 46, 498 et 676, (1949)
- (13) R. REIN, N. FUKUDA, H. WIN, G.A. CLARKE et F.E. HARRIS,
 J. Chem. Phys., 45, 4743, (1966)
 A. AZMAN, Z. BOTHE et A. OCVIRK, Theoret. Chim. Acta, (Berl)
- (14) G.W. WHELAND et D.E. MANN., J. Chem. Phys., <u>17</u>, 264, (1949) A. STREITWIESER, J. Am. Chem. Soc., <u>82</u>, 4123, (1966)
- (15) P.O. LOWDIN, J. Chem. Phys., 18, 365, (1950)
- (16) A. JULG, J. Chim. Phys., 57, 19, (1960)
- (17) GIESSNER-PRETRE et A. PULLMAN, Theoret. Chim. Acta (Ber1) 11, 159 - 164, (1968)

- (18) L.C. CUSACHS, J. Chem. Phys., 43, S165, (1966)
- (19) E. CLEMENTI et D.L. RAIMONDI, J. Chem. Phys., 38, 2686, (1963)
- (20) J. HINZE et H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc., 85, 540, (1962) J. Phys. Chem., 67, 1501, (1963)
- (21) R. REIN et G.A. CLARKE, J. Mol. Struct., 2, (1968)
- (22) S. KATAGIRI et C. SANDORFY, Theoret. Chim. Acta, 4, 203, (1966)
- (23) J. BARRIOL, Eléments de Mécanique Quantique, Masson p. 295
- (24) KENNETH, S. PITZER, Adv. in Chem. Phys. V.2, p.71
- (25) INTERATOMIC DISTANCES, London, The Chemical Society Benhington house 1958 B. KAND, J. Chem. Phys., 43, 3917, (1965)
- (26) A.S.N. MURTHY et C.N.R. RAO, Chem. Phys. letters 2, N.2, (1968)
- (27) G.C. PIMENTEL et A.L. Mc. CLELLAN, The hydrogen Bond, Freeman, (1960)
- (28) J. BARRIOL Les moments dipolaires, Gauthier Villars, (1957), p. 39
- (29) J. BARRIOL et A. WEISBECKER, C.R. Acad. Sci., 259, 2831, (1964)
- (30) J. BARRIOL et J. REGNIER, C.R. Acad. Sci., 237, 307, (1953)
- (31) C.C.J. ROOTHAAN, J. Chim. Phys., 24, 947, (1956)



Nom de l'Etudiant : Daniel RINALDI

Nature de la Thèse :

Spécialité

"Contribution à l'étude des systèmes d'électrons sigma par une mathode L.C.A.O. - Application à la détermination des propriétés électriques de molécules et d'associations moléculaires".

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 3 Novembre 1969

Le Doyen,