

# SÉMINAIRE L. DE BROGLIE. THÉORIES PHYSIQUES

RAYMOND DAUDEL

## **Compte-rendu du colloque international de Paris sur le calcul des fonctions d'onde moléculaires**

*Séminaire L. de Broglie. Théories physiques*, tome 27 (1957-1958), exp. n° 2, p. 1-8

[http://www.numdam.org/item?id=SLDB\\_1957-1958\\_\\_27\\_\\_A2\\_0](http://www.numdam.org/item?id=SLDB_1957-1958__27__A2_0)

© Séminaire L. de Broglie. Théories physiques  
(Secrétariat mathématique, Paris), 1957-1958, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la collection « Séminaire L. de Broglie. Théories physiques » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

-:-:-:-

Séminaire de THÉORIES PHYSIQUES  
(Séminaire Louis de BROGLIE)  
Année 1957/58

12 novembre 1957

-:-:-:-

COMPTE-RENDU DU COLLOQUE INTERNATIONAL DE PARIS  
SUR LE CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES

par Raymond DAUDEL

Organisé sous les auspices du Centre national de la Recherche scientifique et le patronage du Professeur Louis de BROGLIE, un Colloque International sur le Calcul des fonctions d'onde moléculaires s'est tenu à Paris du 30 Septembre au 5 Octobre 1957.

Il groupait la majorité des experts qualifiés dans ce domaine et appartenant à dix pays différents : la Belgique, l'Espagne, les Etats-Unis d'Amérique, la France, la Grande-Bretagne, l'Italie, le Japon, les Pays-Bas, la Suède et la Yougoslavie.

Une quarantaine de communications ont été présentées et discutées. Le texte de celles-ci et l'essentiel des discussions seront très prochainement publiés in-extenso sous forme d'un livre édité par les soins du Centre national de la Recherche scientifique.

Nous nous proposons de résumer ci-après quelques-uns des éléments nouveaux que ce Colloque nous semble avoir apportés. Suivant le plan même des débats, nous traiterons successivement des méthodes de calculs, de leur application à l'étude de la structure des molécules ainsi que celle de leur réactivité chimique.

I. Sur le calcul proprement dit des fonctions d'onde moléculaires.

Soit une molécule contenant  $n$  électrons, grâce au théorème de Born-Oppenheimer, on peut souvent se contenter du calcul des fonctions d'onde électroniques  $\Psi(M_1, \omega_1, M_2, \omega_2, \dots, M_n, \omega_n)$  en admettant que les noyaux occupent des positions fixes.  $M_1, \omega_1, \dots, M_n, \omega_n$  représentent les coordonnées d'espace et de spin associées aux électrons.

Sauf dans des cas exceptionnellement simples, il n'est pas question d'obtenir les solutions rigoureuses de l'équation d'onde :

$$H \Psi = E \Psi .$$

On est obligé de se borner à la détermination de fonctions approchées  $\Psi$  . Le calcul

de celles-ci se fait généralement par variation. On choisit d'abord une famille de fonctions dépendant habituellement d'un certain nombre de paramètres. Soit :

$$F_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p} (M_1, \omega_1, M_2, \omega_2, \dots, M_n, \omega_n)$$

cette famille où  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$  sont les paramètres. On détermine ensuite les valeurs des paramètres qui minimisent ou rendent stationnaire l'intégrale :

$$I = \int F^* H F dv .$$

Les fonctions correspondantes sont par définition "les meilleures" fonctions de la famille  $F$ . Elles constituent des approximations  $\Psi_{ap}$  des fonctions  $\Psi$ .

Tout l'art consiste à choisir une famille  $F$  bien adaptée au problème que l'on s'est posé et fournissant de bonnes fonctions avec un minimum de calcul.

### 1. Choix et expression de la famille $F$ .

F.A. MATSEN a insisté sur le fait qu'en vue de l'étude de toutes les propriétés qui ne dépendent pas explicitement du spin, on peut choisir une famille  $F$  qui ne renferme pas les variables de spin. Le spin n'intervient alors, en effet, que pour imposer à la fonction d'espace certaines propriétés de symétrie vis-à-vis des permutations des variables. Les méthodes basées sur la théorie des groupes de permutation permettent d'imposer ces propriétés de symétrie à la famille  $F$  sans faire explicitement intervenir les variables de spin. Les calculs analytiques sont alors très simplifiés. MATSEN a traité en détail le cas des systèmes à trois électrons. Voici, par exemple, une forme convenable de la famille  $F$  pour la représentation de l'état doublet d'un tel système :

$$F = \chi(1,2,3) + \chi(2,1,3) + 1/2[-\chi(3,2,1) - \chi(1,2,3) - \chi(2,3,1) - \chi(3,1,2)]$$

Ce point de vue qui n'est pas essentiellement nouveau n'a sûrement pas assez été pris en considération par les spécialistes du calcul des fonctions d'onde.

P.O. LÖWDIN a étudié sensiblement le même problème à l'aide des opérateurs "projection". Il en a tiré quelques nouvelles informations sur la nature des fonctions utilisées dans la méthode de la mésomérie.

Pour construire les familles  $F$  on utilise très souvent des déterminants de Slater :

$$\begin{vmatrix} \psi_1(M_1) \alpha(\omega_1) & \dots & \psi_n(M_1) \beta(\omega_1) \\ \psi_1(M_2) \alpha(\omega_2) & \dots & \psi_n(M_2) \beta(\omega_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(M_n) \alpha(\omega_n) & \dots & \psi_n(M_n) \beta(\omega_n) \end{vmatrix}$$

Ce sont des fonctions antisymétriques devant la permutation des coordonnées associées à deux électrons. Elles obéissent donc au principe de Pauli. Elles ont comme principal défaut de négliger une partie des corrélations qui existent entre les positions des électrons et, en particulier, d'autoriser trop souvent deux électrons de spin opposés à cohabiter dans le même petit domaine d'espace.

Pour palier cet inconvénient, on introduit souvent une combinaison linéaire d'un grand nombre de déterminants de Slater comme dans la méthode dite "des interactions de configuration".

Un autre procédé consiste à introduire une fonction  $f(r_{ij})$  décroissant lorsque  $r_{ij}$ , distance du point  $M_i$  au point  $M_j$ , tend vers zéro.

ROOTHAAN a ainsi utilisé la famille :

$$F = \psi(r_1) \psi(r_2) f(r_{12})$$

avec :

$$f = 1 - [b_0 + b_1(\zeta r) + b_2(\zeta r)^2] e^{-\eta \zeta r}$$

et obtenu des résultats très encourageants.

De son côté, DEWAR a souligné le fait que la méthode des orbitales moléculaires sous-estime beaucoup les corrélations et que cette négligence est infiniment plus sensible chez les polyènes que chez les polyacènes. Il conclut formellement que tout traitement des polyènes et des polyacétylènes ne faisant pas intervenir explicitement les corrélations est voué à l'échec et qu'il serait préférable de l'exagérer que de la négliger.

## 2. A propos des orbitales atomiques.

Les fonctions  $\psi(M)$  des déterminants de Slater sont dites orbitales atomiques quand elles sont associées à un noyau, orbitales moléculaires quand elles dépendent de plusieurs noyaux. Presque toujours, les orbitales moléculaires sont développées selon une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (méthode L.C.A.O.). Les orbitales atomiques jouent donc un rôle de tout premier plan dans le calcul des

fonctions d'onde moléculaires.

En principe, les orbitales atomiques les plus élaborées résultent de l'application de la méthode du champ self-consistent de Hartree-Fock. Les orbitales de ce type n'ont pas d'expression analytique. On a depuis longtemps cherché à les représenter approximativement par une superposition d'orbitales de Slater. ROOTHAAAN a proposé un procédé variationnel pour réaliser ce travail et a ainsi obtenu d'excellents résultats.

Les orbitales de Slater dépendent d'un paramètre qu'on appelle numéro atomique effectif et qui, dans le cas des atomes, peut être déterminé par les règles de Slater ou par variation.

Quand on étudie une molécule, on est tenté d'utiliser les orbitales atomiques déterminées pour les atomes libres.

CRAIG a montré que dans certains cas, cette méthode doit être écartée. C'est ainsi que pour une molécule comme le pentachlorure de phosphore, le numéro effectif convenable des orbitales 3d du phosphore peut être jusqu'à trois fois plus élevé dans la molécule que chez l'atome.

I. FISCHER-HJALMARS a étudié le même problème en l'étendant au cas des orbitales antiliantes.

### 3. Calcul des intégrales atomiques.

Lorsque la famille F est construite à partir d'orbitales atomiques, l'expression de l'intégrale I dépend évidemment d'intégrale du type général :

$$\int \psi_a(M_1) h \psi_b(M_1) dv_1$$

ou du type :

$$\int \psi_a(M_1) \psi_b(M_2) h' \psi_c(M_1) \psi_d(M_2) dv_1 dv_2$$

où les a, b, c, d, notent les noyaux auxquels sont rattachés les  $\psi$  et où h et h' sont respectivement des opérateurs mono ou biélectroniques contenus dans l'hamiltonien H.

Les plus simples de ces intégrales sont rassemblées dans des tables. Malheureusement, les autres, les plus nombreuses, sont fort difficiles à calculer. On se contente le plus souvent de les estimer à l'aide de diverses formules d'approximation. Mlle BRION a montré, sur l'exemple du diborane, que cette façon de faire peut amener à des résultats désastreux.

Heureusement, ROOTHAAAN a fait alors savoir que, grâce aux machines calculatrices

électroniques modernes, on pourrait bientôt calculer rigoureusement et rapidement la plupart de ces intégrales. C'est ainsi qu'il faut actuellement environ 1 seconde pour calculer une intégrale monoélectronique avec 7 à 9 décimales exactes, 7 à 20 secondes pour une intégrale biélectronique à deux centres avec 6 à 8 décimales, 80 à 300 secondes pour une intégrale à trois centres avec 5 à 6 décimales.

Ces brillants résultats sont, en fait, la conséquence d'un énorme travail. Il ne faudrait pas croire que l'emploi des grandes machines à calcul est dès le départ un travail facile. Il a fallu plusieurs années à des équipes de spécialistes pour préparer le programme nécessaire au calcul de certains types d'intégrales à trois centres. Pour d'autres intégrales à trois centres, le programme est encore à l'étude. Pour les intégrales à quatre centres il n'est pas commencé.

#### 4. Calcul variationnel.

Lorsque l'expression de  $I$  est obtenue, il reste à effectuer le calcul des variations.

R. LEFEBVRE a proposé un nouveau procédé pour la résolution de ce problème dans le cas de la méthode du champ self-consistent. La méthode de Lefebvre semble avoir l'avantage de converger plus vite que les procédés usuels, c'est-à-dire demander un plus petit nombre d'itérations.

G. BERTHIER a discuté de l'intégration des équations du champ self-consistent dans le cas des molécules diatomiques.

#### 5. Sur l'interaction entre le mouvement des électrons et celui des noyaux.

Il est des cas où l'approximation de Born-Oppenheimer n'est pas justifiée. C'est, par exemple, lorsque, comme dans la liaison hydrogène, le mouvement d'un noyau possède une forte amplitude. La fonction d'onde ne peut plus être mise sous la forme d'un simple produit d'une fonction d'onde nucléaire par une fonction d'onde électronique. Mais on peut toujours la développer comme une série de tels produits.

S. BRATOŽ a montré que, moyennant quelques approximations raisonnables, tout se passe néanmoins comme si les niveaux énergétiques dérivait d'un "potentiel effectif" comparable au potentiel de Born-Oppenheimer, mais possédant évidemment une expression différente.

Un autre cas où l'expression de Born-Oppenheimer ne convient pas se rencontre chez certaines molécules possédant des niveaux électroniques dégénérés. Il peut y avoir couplage entre ces niveaux et certaines vibrations des noyaux d'où résulte

une levée de la dégénérescence : c'est l'effet Jahn et Teller qui a fait l'objet d'une analyse approfondie de la part de M.H.L. PRYCE, U. OPIK, H.C. LONGUET-HIGGINS, R.A. SACK, W. MOFFITT et W.T. THORSON.

## 6. Influence possible de la non-linéarité de l'équation d'onde sur les structures moléculaires.

Sous ce titre, A. LAFORGUE en se plaçant dans un cadre qui rappelle la théorie de la double solution de L. de BROGLIE, a étudié les moyens de mettre en évidence l'existence d'un terme non linéaire par une étude précise des grandeurs moléculaires.

## II. Etude de la structure des molécules.

### 1. Emploi des méthodes simples : méthode des réseaux, méthode de l'électron libre.

Deux tendances continuent d'être manifestes chez les chimistes théoriciens : certains cherchent avec des méthodes simples à interpréter qualitativement les propriétés générales des molécules, d'autres à l'aide des méthodes plus élaborées s'efforcent de calculer avec précision les grandeurs moléculaires.

La méthode des réseaux utilisée par J. PLATT est très simple. Les positions les plus probables des électrons dans un atome ou les noyaux d'une chaîne paraffinique forment les points d'un réseau. On peut introduire dans ce réseau la notion de voisinage sans  $\xi$  qui est à la base de beaucoup de questions de topologie moderne. C'est ainsi que seront considérés comme voisins des noyaux reliés par une liaison simple.

L'étude des propriétés du réseau ainsi obtenu permet de voir comment se répercute dans l'atome ou dans la molécule étudiée une perturbation effectuée en un point particulier de la molécule (approche d'un noyau, d'un réactif, substitution, ...)

La méthode dite de l'électron libre consiste à remplacer la molécule par un modèle dans lequel des électrons sans interaction évoluent dans un domaine où règne un potentiel évoquant la forme de la molécule.

J. PLATT, à l'instar de SCHMIDT, utilise une boîte cylindrique à potentiel constant pour représenter le benzène. Le potentiel est supposé devenir infini aux limites. En introduisant alors dans cette boîte simplement autant d'électrons qu'il y a d'orbitales  $\sigma$  dans le benzène (soit 36) PLATT obtient pour la densité électronique résultante, une fonction qui possède 6 maxima principaux placés aux sommets d'un hexagone rappelant les positions des noyaux de carbone et 6 maxima secondaires correspondant aux noyaux d'hydrogène.

Par un procédé analogue, H. KUHN, W. HUBER et F. BAR ont rendu quantitativement compte des positions et des intensités des bandes d'absorption de diverses matières colorantes dérivées des cyanines synétriques.

On peut rattacher à ce groupe de communications celle de J. BARRIOL et J. REGNIER qui ont proposé un type relativement simple de fonctions d'onde pour caractériser les états excités des molécules. Ils ont pu obtenir à l'aide de ces fonctions une bonne représentation des transitions N - V et N - T de l'éthylène.

## 2. Emploi des méthodes plus élaborées : champ self-consistent, interaction de configurations.

En utilisant ces méthodes, S. KOLBOE et A. PULLMAN ont effectué une étude très soignée de la molécule de naphthalène. Les résultats obtenus sont très encourageants. L'étude des niveaux énergétiques ainsi calculés fait, en effet, ressortir :

- une première transition polarisée longitudinalement de très faible intensité,
- une seconde transition polarisée transversalement d'intensité moyenne ;
- une troisième transition polarisée longitudinalement de forte intensité,
- une transition interdite suivie d'une nouvelle transition transversale.

Ces résultats sont en très bon accord avec les données de l'expérience concernant le spectre d'absorption du naphthalène.

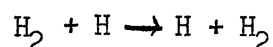
G.J. HOIJTINK a présenté une étude similaire sur les ions positifs et négatifs des hydrocarbures conjugués tel que le tétraène.

K. IGUCHI a utilisé les mêmes méthodes en vue de l'étude de la phosphorescence du diphenyle. Il est naturellement conduit à introduire l'interaction "spin-orbite". En utilisant l'approximation L.C.A.O. habituelle, il obtient des intégrales nulles pour les moments de transition. Il est ainsi conduit à modifier cette approximation.

Toujours à l'aide des méthodes du champ self-consistent et des interactions de configuration, S. BRATOŽ a mis au point un procédé très rigoureux pour le calcul des constantes de force. La méthode habituelle consiste à calculer l'énergie électronique pour différentes distances interatomiques, à faire passer une courbe par les points obtenus et à déterminer la courbure correspondant au minimum d'énergie. Le résultat dépend de façon notable de la nature de la courbe que l'on choisit pour réunir les points. S. BRATOŽ a établi des formules qui, pour les deux méthodes considérées, donnent directement la valeur de la dérivée seconde. Il a pu, en outre, montrer que la répulsion entre les coeurs est un des éléments les plus importants déterminant les constantes de force.



Enfin, S.F. BOYS, I. JONES et I. SHAVITT ont présenté les calculs les plus élaborés. Ils ont pu effectuer une interaction de configuration de 30 termes pour étudier la molécule  $C_2$ . Ils ont obtenu la valeur de  $2,57 \text{ \AA}$  pour la distance interatomique (alors que la distance expérimentale est de  $2,48 \text{ \AA}$ ) et la valeur de  $0,149$  unités atomiques pour l'énergie de liaison alors que l'expérience donne  $0,132$ . Les spécialistes apprécieront sûrement la qualité exceptionnelle de ces résultats. Les mêmes auteurs ont calculé les grandeurs caractéristiques de la molécule  $H_3$  qui ne peuvent être actuellement atteintes par l'expérience et qui sont cependant indispensable pour le calcul a priori de la vitesse de la réaction :



### III. Etude de la réactivité chimique des molécules.

En raison du fait qu'on est encore mal renseigné sur la structure des complexes intermédiaires qui se forment au cours des réactions chimiques et sur l'influence des solvants, c'est d'une façon semi-empirique que le calcul des vitesses de réaction a été abordé au cours des cinq dernières communications du Colloque.

B. PULLMAN, J. EFFINGER et S. DINER ont étudié le mécanisme des réactions radicalaires dans les molécules organiques conjuguées. Ils ont montré que même dans le cas de molécules hétéroatomiques, il est possible de calculer semi-empiriquement les vitesses de réaction à l'aide de grandeurs énergétiques telle que l'énergie de localisation de Wheland.

Dans les cas où les grandeurs calculées diffèrent notablement selon le mécanisme adopté, la comparaison "théorie-expérience" donne un argument en faveur d'un mécanisme particulier.

D'une façon similaire, R. DAUDEL et O. CHALVET ont montré comment l'emploi simultané des isotopes et de la chimie quantique peut, dans certains cas, faciliter le choix d'un mécanisme de réaction. Ils ont aussi montré que dans certaines circonstances, cependant, l'ordre des réactivités reste le même pour plusieurs mécanismes différents et que seule une étude très quantitative, hors de portée pour l'instant permettrait alors de choisir entre ces mécanismes.

Enfin, O. CHALVET a observé que, dans de nombreux cas, la méthode de calcul des énergies de localisation due à WHELAND et qui néglige les effets d'hyperconjugaison conduit aux mêmes conclusions pratiques que celles de MULLER, PICKETT et MULLIKEN qui en tient compte.

L'ensemble de ces travaux permet de penser que dans un avenir réellement proche, les méthodes de la chimie quantique appartiendront à l'arsenal des techniques classiques d'études de la réactivité chimique.