

290. Contribution à l'étude de la mésomérie II. Sur le calcul des éléments du déterminant séculaire

par O. Mäder et O. Klement

(13. X. 59)

Dans la précédente communication¹⁾ de cette série nous avons utilisé la technique de la mésomérie pour calculer la répartition électronique de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène en tenant compte de tous les électrons de valence.

Pour l'interprétation de la réactivité chimique à l'aide de la répartition électronique de la molécule entière, il serait naturellement nécessaire qu'on pût étendre les calculs à d'autres molécules organiques. Malheureusement, bien que la variante de la méthode de mésomérie que nous avons utilisée soit en principe applicable à un système complet quelconque, l'étude des molécules plus grandes avec tous les électrons de valence se heurte à de grandes difficultés.

On sait, en effet, que le calcul de la répartition électronique exige la connaissance de l'énergie. Or celle-ci s'obtient en résolvant l'équation séculaire. Les éléments de cette dernière, nous les avons calculés d'après HEITLER-RUMER-WEYL²⁾ à partir de l'expression

$$M_{ik} = C(\varphi_i \varphi_k) - \sum(AB)(\varphi_i t_{ab} \varphi_k) - \varepsilon(\varphi_i \varphi_k),$$

où C est l'intégrale de COULOMB, (AB) l'intégrale d'échange, $(\varphi_i \varphi_k)$ le produit scalaire des fonctions de spin, t_{ab} l'opérateur d'échange agissant sur la fonction de spin, et ε l'énergie. La sommation s'étend sur chaque paire d'atomes. Pour le calcul des M_{ik} les valeurs des intégrales sont tirées de l'expérience, tandis que les coefficients $(\varphi_i t_{ab} \varphi_k)$ se ramènent à des produits $(\varphi_i \varphi_k)$ qu'il faut déterminer. Or le calcul de ces produits scalaires $(\varphi_i \varphi_k)$ dans le cas des molécules un peu grandes devient très compliqué, pratiquement même irréalisable.

Vu les grands avantages de la méthode que nous avons utilisée, il nous semblait nécessaire de trouver un moyen permettant d'effectuer le calcul des produits scalaires dans un temps raisonnable. Dans ce qui suit nous indiquons une telle possibilité.

Les opérations dans ce procédé s'effectuent en deux ou trois étapes suivant les cas.

I. Soient les atomes A, B, C, . . . , H d'un système quelconque avec respectivement $n_a, n_b, n_c, \dots, n_h$ électrons disposés sur les cercles de RUMER et reliés par des traits de valence non croisés. On sait qu'un tel ensemble de dispositions, que nous voulons désigner par $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$, forme une série indépendante.

Considérons alors une première paire d'atomes A et B voisins sur le cercle de RUMER. Le nombre d'électrons n_a et n_b de ces deux atomes pouvant être égal ou différent, désignons la plus petite de ces valeurs par m , c'est-à-dire $m = n_a \leq n_b$ ou $m = n_b \leq n_a$.

Deux cas peuvent se présenter pour nous: 1. Dans les expressions algébriques, représentant les dispositions de valence non croisées de la série indépendante, au-

¹⁾ O. KLEMENT & O. MÄDER, *Helv.* **42**, 1332 (1959).

²⁾ W. HEITLER, *Hdb. der Radiologie*, Bd. VI/2, 2. Aufl. 1934.

cune ne contient le facteur $[AB]^m$. 2. Il y a dans la série indépendante des structures contenant le facteur $[AB]^m$. Seul ce cas nous intéresse.

Parmi toutes les dispositions de la série indépendante nous retenons uniquement celles qui contiennent le facteur en question et que nous désignons par $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_d$. Dans cet ensemble partiel nous remplaçons alors le système d'atomes primitif par un système plus simple construit de la façon suivante: Si $n_a = n_b$, le nouveau système contient uniquement les atomes C, D, ..., H avec les électrons n_c, n_d, \dots, n_h ; pour $n_a > n_b$ nous aurons les atomes A, C, D, ..., H avec $n_a - n_b, n_c, n_d, \dots, n_h$ électrons et pour $n_b > n_a$ les atomes B, C, D, ..., H avec $n_b - n_a, n_c, n_d, \dots, n_h$ électrons. Nous avons ainsi un système réduit contenant un ou deux atomes de moins que la molécule primitive.

Notons que la partie des fonctions de la série indépendante $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$ qui est caractérisée par la présence du facteur $[AB]^m$, c'est-à-dire les $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_d$, encadrent l'espace propre correspondant à la plus petite valeur propre de l'opérateur t_{ab} .

D'autre part des calculs explicites faits sur de très nombreux systèmes ont montré que les produits scalaires des fonctions $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_d$ entre elles, c'est-à-dire $(\Phi_i \Phi_k)$, sont les mêmes que ceux des fonctions du système réduit; cela est vrai à un facteur de normalisation près qui, comme on le sait, reste arbitraire. Il s'ensuit que, si les produits scalaires du système réduit sont connus, nous connaissons en même temps une partie des produits scalaires de la molécule primitive. Ces raisonnements faits sur les atomes A et B sont valables pour chaque paire d'atomes B et C, C et D, ... voisins sur le cercle de RUMER. Chaque paire permet de déterminer quelques produits scalaires, parmi lesquels certains peuvent être cependant identiques à ceux obtenus à l'aide des atomes A et B.

L'ensemble de tous les produits scalaires peut être disposé en un tableau rectangulaire de f lignes et f colonnes, où f représente le nombre de dispositions de valence de la série indépendante. Les opérations indiquées permettent de déterminer sans difficulté une grande partie des éléments de ce tableau. Le procédé de calcul étant récursif, celui-ci devient particulièrement utile lorsqu'on connaît les produits scalaires des systèmes plus simples que la molécule étudiée.

II. Il nous faut déterminer encore les éléments inconnus du tableau des produits scalaires. Nous utiliserons à cet effet la propriété d'orthogonalité des fonctions propres, selon laquelle deux fonctions propres ψ_i et ψ_k , correspondant à deux valeurs propres différentes de l'opérateur hermitien t_{ab} , sont orthogonales.

Les fonctions contenant le facteur $[AB]^m$ rencontrées précédemment appartiennent exclusivement à la plus petite valeur propre de l'opérateur t_{ab} . Le problème qui se pose est de trouver des fonctions propres correspondant à d'autres valeurs propres de ce même opérateur t_{ab} ; les atomes A et B auxquels l'opérateur se rapporte sont toujours des atomes voisins sur le cercle de RUMER.

Dans ce but nous allons ordonner les fonctions de spin ou dispositions de valence non croisées de la série indépendante $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$ en un certain nombre de classes C_0, C_1, C_2, \dots suivant leur forme

$$\varphi = [AB]^m \dots, \varphi = [AB]^{m-1} \dots, \varphi = [AB]^{m-2} \dots, \dots, m = \min(n_a, n_b) \quad (1)$$

Les fonctions de spin de la classe C_0 sont celles qui correspondent à la plus petite valeur propre de t_{ab} ; les autres fonctions des classes C_1, C_2, \dots ne sont en général pas des fonctions propres de l'opérateur t_{ab} .

Désignons encore par R_0, R_1, R_2, \dots les espaces propres correspondant aux différentes valeurs propres de t_{ab} placés dans l'ordre croissant. Nous avons par conséquent $R_0 = C_0$.

On sait que le résultat de l'opération $t_{ab}\varphi$, où $\varphi = [AB]^{m-i} \dots$ avec $i \leq m$, c'est-à-dire où φ est contenu dans C_i , peut être ramené à une expression linéaire comprenant uniquement des dispositions de la série indépendante. Or dans cette expression la fonction φ est le seul terme de la forme $[AB]^{m-i} \dots$ (éventuellement avec un coefficient nul) tandis que tous les autres sont de la forme $[AB]^{m-i+1} \dots$ et $[AB]^{m-i+2} \dots$ (le coefficient nul étant possible aussi). Autrement dit, si la fonction φ fait partie de C_i , on a

$$t_{ab} \varphi = c \varphi + L_{i-1} + L_{i-2}, \quad (2)$$

où L_{i-1} et L_{i-2} représentent des formes linéaires des fonctions de spin contenues respectivement dans C_{i-1} et dans C_{i-2} . L'équation (2) est valable pour $i = 2, 3, 4$; si $i = 1$ le terme L_{i-2} tombe et lorsque $i = 0$ les deux termes L_{i-1} et L_{i-2} tombent.

L'équation (2), transposée sur L_{i-1} qui est une forme linéaire des fonctions du type $\varphi = [AB]^{m-i+1} \dots$, donne

$$t_{ab}(\varphi + L_{i-1}) = c(\varphi + L_{i-1}) + L_{i-2} + L_{i-3}.$$

En continuant ainsi, on obtient finalement la relation générale

$$t_{ab}(\varphi + L_{i-1} + \dots + L_1 + L_0) = c(\varphi + L_{i-1} + \dots + L_1 + L_0). \quad (3)$$

Le coefficient c de l'équation (2) se présente comme une valeur propre dans l'équation (3). Puisque $\varphi = [AB]^{m-i} \dots$ on obtient

$$c = (n_a - m + i)(n_b - m + i) - m + i.$$

Ainsi la valeur propre c est déterminée de façon univoque par i , et aux différents i correspondent différentes valeurs propres.

Nous avons ainsi le résultat suivant: la somme de chaque fonction de spin de la classe C_i et des multiples (convenablement choisis) des fonctions de spin des classes inférieures C_{i-1}, \dots, C_0 est une fonction propre de l'espace R_i .

Ces fonctions propres, exprimées par des formes linéaires des f fonctions de spin non croisées, peuvent être disposées dans l'ordre des valeurs propres décroissantes. Les coefficients des différentes fonctions de spin forment alors une matrice de f lignes et f colonnes. Ils peuvent être de plus groupés en un certain nombre de cases suivant les valeurs de i . Les coefficients situés à gauche de la diagonale principale sont nuls. De même sont nuls les coefficients situés à droite de cette diagonale dans les cases où les lignes R_i et les colonnes C_i se croisent.

En admettant que ce système d'équations soit résolu par rapport aux fonctions de spin non croisées, chaque fonction $\varphi = [AB]^{m-i} \dots$ se présente comme une combinaison linéaire des fonctions propres appartenant aux espaces R_i, R_{i-1}, \dots, R_0 .

Les fonctions propres correspondant aux différentes valeurs propres étant orthogonales, il s'ensuit que chaque fonction $[AB]^{m-i} \dots$ est orthogonale par rapport aux fonctions propres des espaces R_{i+1}, R_{i+2}, \dots .

Autrement dit: chaque fonction propre de l'opérateur t_{ab} , formée selon les indications de l'équation (3), c'est-à-dire chaque fonction

$$[AB]^{m-i} + L_{i-1} + \dots + L_1 + L_0 \quad (4)$$

est orthogonale par rapport à toutes les fonctions de spin de la forme

$$[AB]^{m-1+1} \dots, [AB]^{m-1+2} \dots \dots [AB]^{m-1} \dots, [AB]^m \dots$$

Ci-dessous nous indiquons les fonctions propres obtenues selon l'expression (4) pour le cas particulier d'un système formé de deux atomes A et B voisins sur le cercle de RUMER avec n_a, n_b électrons (où $n_a \geq n_b$), et de $n_a + n_b$ atomes à un seul électron chacun.

Pour le calcul des produits scalaires d'un système quelconque, des remarques s'imposent quant à l'emploi de ces fonctions.

Dans le tableau 1 nous avons indiqué, pour chaque paire de valeurs n_a et n_b représentant le nombre d'électrons des atomes A et B, une seule fonction propre, bien qu'il en existe plusieurs. En voici la raison:

L'expression (4) représente des fonctions propres dont le premier terme est une des fonctions de spin suivantes: $[AB]^0 \dots, [AB]^1 \dots, \dots, [AB]^m \dots$, c'est-à-dire une disposition à 0, à 1, \dots , à m traits de valence entre les atomes A et B, ou autrement dit une disposition à $i = m$, à $i = m - 1$, \dots , à $i = 0$ défauts de valence entre les atomes A et B. Or, dans le dernier cas, la fonction propre (4) ne contient qu'une seule fonction de spin $[AB]^m \dots$ et elle est connue; il est donc inutile de l'indiquer dans le tableau. D'autre part, lorsque le défaut de valence est $i = 1$ (avec $1 = i < n_b$), la fonction propre correspondante se trouve non pas sous la rubrique n_a et n_b électrons, mais sous la rubrique $(n_a - n_b + i)$ et i électrons. De même, lorsque le défaut de valence est $i = 2$ (avec $2 = i < n_b$), la fonction propre se trouve sous l'indication $(n_a - n_b + i)$ et i électrons. Seules les fonctions propres ayant un défaut de valence maximum $i = n_b$, c'est-à-dire dont le premier terme dans (4) n'a pas de trait de valence entre les atomes A et B, se trouvent dans la rubrique n_a et n_b électrons.

Qu'un tel arrangement soit permis s'explique ainsi: lorsque dans la disposition de valence du premier terme de la fonction propre (4) de l'opérateur t_{ab} il y a un trait de valence entre les atomes voisins A et B, il en est de même de toutes les autres fonctions de spin qui entrent dans (4). Or, en supprimant dans toutes ces fonctions de spin le trait de valence en question, on obtient une fonction propre de l'opérateur t_{ab} , correspondant au système $n_a - 1, n_b - 1$, fonction qui est en même temps fonction propre du système primitif n_a, n_b .

Les formules du tableau 1 se rapportent à un système particulier formé des atomes A et B avec n_a, n_b électrons et de $n_a + n_b$ atomes à un seul électron chacun. Or, à côté des atomes A et B on aura en général non seulement des atomes à un, mais à un nombre quelconque d'électrons. D'autre part, la somme des électrons appartenant aux atomes autres que A et B peut être plus grande ou plus petite que $n_a + n_b$. Mais ces cas peuvent se ramener au système indiqué dans le tableau 1.

En effet, si à côté de A et B il y a plusieurs atomes dont le nombre total des électrons est inférieur à $n_a + n_b$, le défaut de valence de toutes les fonctions de spin et de toutes les fonctions propres de l'opérateur n'est pas maximum, et l'on se trouve dans le cas de la remarque précédente.

Si à côté de A et B nous avons des atomes à un ou à plusieurs électrons, les relations du tableau 1 restent encore valables sous une forme simplifiée. Admettons qu'à part A et B le cercle de RUMER porte un atome à 2, un atome à 1, un atome à 3 électrons, etc. On obtient une telle disposition en réunissant, dans le système contenant à part A et B les atomes à un électron C, D, E, F, G, H, \dots , les atomes C et D

Tableau 1. *Fonctions propres obtenues selon (4)*

$n_a = 1, n_b = 1$ $\varphi_1 = [AD][BC]$	$\varphi_2 = [AB][CD]$ $\varphi = 2\varphi_1 + \varphi_2$
$n_a = 2, n_b = 1$ $\varphi_1 = [AD][AE][BC]$ $\varphi_2 = [AB][AE][CD]$	$\varphi_3 = [AB][AC][DE]$ $\varphi = 3\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3$
$n_a = 3, n_b = 1$ $\varphi_1 = [AD][AE][AF][BC]$ $\varphi_2 = [AB][AE][AF][CD]$	$\varphi_3 = [AB][AC][AF][DE]$ $\varphi_4 = [AB][AC][AD][EF]$ $\varphi = 4\varphi_1 + 3\varphi_2 + 2\varphi_3 + \varphi_4$
$n_a = 4, n_b = 1$ $\varphi_1 = [AD][AE][AF][AG][BC]$ $\varphi_2 = [AB][AE][AF][AG][CD]$ $\varphi_3 = [AB][AC][AF][AG][DE]$	$\varphi_4 = [AB][AC][AD][AG][EF]$ $\varphi_5 = [AB][AC][AD][AE][FG]$ $\varphi = 5\varphi_1 + 4\varphi_2 + 3\varphi_3 + 2\varphi_4 + \varphi_5$
$n_a = 2, n_b = 2$ $\varphi_1 = [AE][AF][BC][BD]$ $\varphi_2 = [AB][AF][BE][CD]$ $\varphi_3 = [AB][AF][BC][DE]$	$\varphi_4 = [AB][AD][BC][EF]$ $\varphi_5 = [AB]^2[CD][EF]$ $\varphi_6 = [AB]^2[CF][DE]$ $\varphi = 6\varphi_1 + 3\varphi_2 + 6\varphi_3 + 3\varphi_4 + 2\varphi_5 + \varphi_6$
$n_a = 3, n_b = 2$ $\varphi_1 = [AE][AF][AG][BC][BD]$ $\varphi_2 = [AB][AF][AG][BE][CD]$ $\varphi_3 = [AB][AF][AG][BC][DE]$ $\varphi_4 = [AB][AD][AG][BC][EF]$ $\varphi_5 = [AB][AD][AE][BC][FG]$	$\varphi_6 = [AB]^2[AG][CD][EF]$ $\varphi_7 = [AB]^2[AE][CD][FG]$ $\varphi_8 = [AB]^2[AC][DE][FG]$ $\varphi_9 = [AB]^2[AG][CF][DE]$ $\varphi_{10} = [AB]^2[AC][DG][EF]$ $\varphi = 10\varphi_1 + 6\varphi_2 + 12\varphi_3 + 8\varphi_4 + 4\varphi_5 + 6\varphi_6 + 3\varphi_7 + 2\varphi_8 + 3\varphi_9 + \varphi_{10}$
$n_a = 4, n_b = 2$ $\varphi_1 = [AE][AF][AG][AH][BC][BD]$ $\varphi_2 = [AB][AF][AG][AH][BE][CD]$ $\varphi_3 = [AB][AF][AG][AH][BC][DE]$ $\varphi_4 = [AB][AD][AG][AH][BC][EF]$ $\varphi_5 = [AB][AD][AE][AH][BC][FG]$ $\varphi_6 = [AB][AD][AE][AF][BC][GH]$ $\varphi_7 = [AB]^2[AG][AH][CD][EF]$ $\varphi_8 = [AB]^2[AE][AH][CD][FG]$	$\varphi_9 = [AB]^2[AE][AF][CD][GH]$ $\varphi_{10} = [AB]^2[AC][AH][DE][FG]$ $\varphi_{11} = [AB]^2[AC][AF][DE][GH]$ $\varphi_{12} = [AB]^2[AC][AD][EF][GH]$ $\varphi_{13} = [AB]^2[AG][AH][CF][DE]$ $\varphi_{14} = [AB]^2[AC][AH][DG][EF]$ $\varphi_{15} = [AB]^2[AC][AD][EH][FG]$ $\varphi = 15\varphi_1 + 10\varphi_2 + 20\varphi_3 + 15\varphi_4 + 10\varphi_5 + 5\varphi_6 + 12\varphi_7 + 8\varphi_8 + 4\varphi_9 + 6\varphi_{10} + 3\varphi_{11} + 2\varphi_{12} + 6\varphi_{13} + 3\varphi_{14} + \varphi_{15}$
$n_a = 3, n_b = 3$ $\varphi_1 = [AF][AG][AH][BC][BD][BE]$ $\varphi_2 = [AB][AG][AH][BE][BF][CD]$ $\varphi_3 = [AB][AG][AH][BC][BF][DE]$ $\varphi_4 = [AB][AG][AH][BC][BD][EF]$ $\varphi_5 = [AB][AE][AH][BC][BD][FG]$ $\varphi_6 = [AB][AE][AF][BC][BD][GH]$ $\varphi_7 = [AB]^2[AH][BG][CD][EF]$ $\varphi_8 = [AB]^2[AH][BE][CD][FG]$ $\varphi_9 = [AB]^2[AF][BE][CD][GH]$ $\varphi_{10} = [AB]^2[AH][BC][DE][FG]$	$\varphi_{11} = [AB]^2[AF][BC][DE][GH]$ $\varphi_{12} = [AB]^2[AD][BC][EF][GH]$ $\varphi_{13} = [AB]^2[AH][BG][CF][DE]$ $\varphi_{14} = [AB]^2[AH][BC][DG][EF]$ $\varphi_{15} = [AB]^2[AD][BC][EH][FG]$ $\varphi_{16} = [AB]^3[CD][EF][GH]$ $\varphi_{17} = [AB]^3[CD][EH][FG]$ $\varphi_{18} = [AB]^3[CF][DE][GH]$ $\varphi_{19} = [AB]^3[CH][DE][FG]$ $\varphi_{20} = [AB]^3[CH][DG][EF]$ $\varphi = 20\varphi_1 + 10\varphi_2 + 20\varphi_3 + 30\varphi_4 + 20\varphi_5 + 10\varphi_6 + 8\varphi_7 + 12\varphi_8 + 6\varphi_9 + 24\varphi_{10} + 12\varphi_{11} + 8\varphi_{12} + 4\varphi_{13} + 12\varphi_{14} + 4\varphi_{15} + 6\varphi_{16} + 3\varphi_{17} + 3\varphi_{18} + 2\varphi_{19} + \varphi_{20}$

et les atomes F, G et H. Dans cette opération, les facteurs [CD], [FG], [GH] correspondant aux atomes réunis s'annulent, et par suite, les fonctions φ_i qui les contiennent le font aussi. Le seul changement qui intervient dans les expressions du tableau 1 est une réduction du nombre de fonctions de spin dans les fonctions propres.

Il faut tenir compte finalement du cas d'un système formé de A et B et d'un certain nombre d'atomes à un ou plusieurs électrons dont le nombre total d'électrons est plus grand que $n_a + n_b$.

Il suffit de considérer uniquement les fonctions propres dont le premier terme dans (4) est une fonction de spin de défaut de valence maximum, c'est-à-dire exempte du facteur [AB]. Dans la disposition de valence correspondant à ce premier terme, n_a traits de valence ont leur origine dans A, n_b dans B, et leur extrémité se trouve dans les atomes C, D, E, ...

Désignons dès lors dans la molécule à étudier les traits de valence partant de A et B par [AY] ... [BX] ... Mais la fonction de spin en question contient encore d'autres traits de valence représentés par [XZ] ... Chaque terme de la fonction propre du tableau 1 doit donc être complété par des facteurs de ce type. D'autre part, le nombre d'électrons des atomes différents de A et B étant plus grand que $n_a + n_b$, on peut construire plusieurs fonctions de spin caractérisées par un défaut de valence maximum entre A et B, dont chacune peut être le premier terme de l'expression (4). Il s'ensuit que dans ce cas plus général on a plusieurs fonctions propres correspondant à la valeur propre la plus élevée de l'opérateur t_{ab} .

Ainsi, tous les cas possibles sont réduits aux fonctions du tableau 1, à une seule exception près que nous verrons encore.

Nous avons utilisé jusqu'à présent uniquement la paire d'atomes voisins A et B. Les raisonnements restent cependant valables pour n'importe quelle paire d'atomes voisins sur le cercle de RUMER. Par conséquent les fonctions du tableau 1 peuvent, elles aussi, être utilisées pour n'importe quelle paire d'atomes voisins.

III. Les relations du tableau 1, complétées par les fonctions propres correspondant à $n_a = 4$, $n_b = 3$ et $n_a = 4$, $n_b = 4$, que nous avons laissées de côté, permettent de calculer tous les produits ($\varphi_i \varphi_k$) non encore déterminés dans le tableau des produits scalaires. Mais la fonction propre correspondant par ex. à $n_a = 4$, $n_b = 4$ contient 70 fonctions de spin non croisées. Pour éviter de telles expressions nous avons cherché à simplifier les relations du type (4) tout en gardant leur propriété d'orthogonalité par rapport à certaines fonctions de spin.

Nous avons vu que l'expression (4) est orthogonale par rapport à chaque fonction de spin de la forme [AB]^m ... , c'est-à-dire par rapport à chaque fonction de spin de la classe C₀ ou par rapport à chaque fonction propre de l'espace R₀. Pour obtenir la réduction en question, nous complétons chaque fonction de spin non croisée appartenant à L_{i-1}, L_{i-2}, ... , L₁ dans l'équation (4) de façon à obtenir une fonction propre de l'opérateur t_{ab} . Ces fonctions propres des espaces R_{i-1}, R_{i-2}, ... , R₁ sont orthogonales elles aussi par rapport à chaque fonction de spin de la forme [AB]^m ...

Il est possible alors de combiner la relation (4) et ces fonctions propres des R_{i-1}, ... , R₁ de façon à éliminer les L_{i-1}, L_{i-2}, ... , L₁ de l'expression (4). On obtient ainsi l'expression plus simple

$$[AB]^{m-1} + L_0 \quad (5)$$

qui est orthogonale à chaque [AB]^m. ...

Tableau 2. *Fonctions propres selon (5)*

$n_a = 1, n_b = 1$ $\varphi_1 = [AB][CD]$	$\varphi = [AD][BC]$ $2\varphi + \varphi_1 \perp \varphi_1$
$n_a = 2, n_b = 1$ $\varphi_1 = [AB][AE][CD]$ $\varphi_2 = [AB][AC][DE]$	$\varphi = [AD][AE][BC]$ $3\varphi + 2\varphi_1 + \varphi_2 \perp \varphi_1, \varphi_2$
$n_a = 3, n_b = 1$ $\varphi_1 = [AB][AE][AF][CD]$ $\varphi_2 = [AB][AC][AF][DE]$	$\varphi_3 = [AB][AC][AD][EF]$ $\varphi = [AD][AE][AF][BC]$ $4\varphi + 3\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3 \perp \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$
$n_a = 4, n_b = 1$ $\varphi_1 = [AB][AE][AF][AG][CD]$ $\varphi_2 = [AB][AC][AF][AG][DE]$ $\varphi_3 = [AB][AC][AD][AG][EF]$	$\varphi_4 = [AB][AC][AD][AE][FG]$ $\varphi = [AD][AE][AF][AG][BC]$ $5\varphi + 4\varphi_1 + 3\varphi_2 + 2\varphi_3 + \varphi_4 \perp \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$
$n_a = 2, n_b = 2$ $\varphi_1 = [AB]^2[CD][EF]$ $\varphi_2 = [AB]^2[CF][DE]$	$\varphi = [AE][AF][BC][BD]$ $6\varphi - \varphi_1 - 2\varphi_2 \perp \varphi_1, \varphi_2$
$n_a = 3, n_b = 2$ $\varphi_1 = [AB]^2[AG][CD][EF]$ $\varphi_2 = [AB]^2[AE][CD][FG]$ $\varphi_3 = [AB]^2[AC][DE][FG]$	$\varphi_4 = [AB]^2[AG][CF][DE]$ $\varphi_5 = [AB]^2[AC][DG][EF]$ $\varphi = [AE][AF][AG][BC][BD]$ $6\varphi - 2\varphi_1 - \varphi_2 - 2\varphi_3 - 3\varphi_4 - \varphi_5 \perp \varphi_1; i = 1, \dots, 5$
$n_a = 4, n_b = 2$ $\varphi_1 = [AB]^2[AG][AH][CD][EF]$ $\varphi_2 = [AB]^2[AE][AH][CD][FG]$ $\varphi_3 = [AB]^2[AE][AF][CD][GH]$ $\varphi_4 = [AB]^2[AC][AH][DE][FG]$ $\varphi_5 = [AB]^2[AC][AF][DE][GH]$	$\varphi_6 = [AB]^2[AC][AD][EF][GH]$ $\varphi_7 = [AB]^2[AG][AH][CF][DE]$ $\varphi_8 = [AB]^2[AC][AH][DG][EF]$ $\varphi_9 = [AB]^2[AC][AD][EH][FG]$ $\varphi = [AE][AF][AG][AH][BC][BD]$ $20\varphi - 9\varphi_1 - 6\varphi_2 - 3\varphi_3 - 12\varphi_4 - 6\varphi_5 - 4\varphi_6 - 12\varphi_7 - 6\varphi_8 - 2\varphi_9 \perp \varphi_1; i = 1, \dots, 9$
$n_a = 3, n_b = 3$ $\varphi_1 = [AB]^3[CD][EF][GH]$ $\varphi_2 = [AB]^3[CD][EH][FG]$ $\varphi_3 = [AB]^3[CF][DE][GH]$	$\varphi_4 = [AB]^3[CH][DE][FG]$ $\varphi_5 = [AB]^3[CH][DG][EF]$ $\varphi = [AF][AG][AH][BC][BD][BE]$ $12\varphi + 2\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + 2\varphi_4 + 3\varphi_5 \perp \varphi_1; i = 1, \dots, 5$
$n_a = 4, n_b = 3$ $\varphi_1 = [AB]^3[A][CD][EF][GH]$ $\varphi_2 = [AB]^3[AG][CD][EF][HJ]$ $\varphi_3 = [AB]^3[AE][CD][FG][HJ]$ $\varphi_4 = [AB]^3[AC][DE][FG][HJ]$ $\varphi_5 = [AB]^3[A][CD][EH][FG]$ $\varphi_6 = [AB]^3[AE][CD][FJ][GH]$ $\varphi_7 = [AB]^3[AC][DE][FJ][GH]$ $\varphi_8 = [AB]^3[A][CF][DE][GH]$	$\varphi_9 = [AB]^3[AG][CF][DE][HJ]$ $\varphi_{10} = [AB]^3[AC][DG][EF][HJ]$ $\varphi_{11} = [AB]^3[A][CH][DE][FG]$ $\varphi_{12} = [AB]^3[AC][DJ][EF][GH]$ $\varphi_{13} = [AB]^3[A][CH][DG][EF]$ $\varphi_{14} = [AB]^3[AC][DJ][EH][FG]$ $\varphi = [AF][AG][AH][BC][BD][BE]$ $30\varphi + 12\varphi_1 + 6\varphi_2 + 4\varphi_3 + 8\varphi_4 + 6\varphi_5 + 2\varphi_6 + 4\varphi_7 + 6\varphi_8 + 3\varphi_9 + 9\varphi_{10} + 9\varphi_{11} + 6\varphi_{12} + 12\varphi_{13} + 3\varphi_{14} \perp \varphi_1; i = 1, \dots, 14$

Fin du tableau 2

$n_a = 4, n_b = 4$	
$\varphi_1 = [AB]^4 [CD] [EF] [GH] [JK]$	$\varphi_9 = [AB]^4 [CH] [DG] [EF] [JK]$
$\varphi_2 = [AB]^4 [CD] [EF] [GK] [HJ]$	$\varphi_{10} = [AB]^4 [CK] [DE] [FG] [HJ]$
$\varphi_3 = [AB]^4 [CD] [EH] [FG] [JK]$	$\varphi_{11} = [AB]^4 [CK] [DE] [FJ] [GH]$
$\varphi_4 = [AB]^4 [CF] [DE] [GH] [JK]$	$\varphi_{12} = [AB]^4 [CK] [DG] [EF] [HJ]$
$\varphi_5 = [AB]^4 [CF] [DE] [GK] [HJ]$	$\varphi_{13} = [AB]^4 [CK] [DJ] [EF] [GH]$
$\varphi_6 = [AB]^4 [CD] [EK] [FG] [HJ]$	$\varphi_{14} = [AB]^4 [CK] [DJ] [EH] [FG]$
$\varphi_7 = [AB]^4 [CH] [DE] [FG] [JK]$	$\varphi = [AG] [AH] [AJ] [AK] [BC] [BD] [BE] [BF]$
$\varphi_8 = [AB]^4 [CD] [EK] [FJ] [GH]$	
$60 \varphi - 8 \varphi_1 - 4 \varphi_2 - 9 \varphi_3 - 4 \varphi_4 - 2 \varphi_5 - 6 \varphi_6 - 6 \varphi_7 - 3 \varphi_8 - 3 \varphi_9 - 12 \varphi_{10}$ $- 6 \varphi_{11} - 6 \varphi_{12} - 9 \varphi_{13} - 12 \varphi_{14} \perp \varphi; i = 1, \dots, 14$	

Par cette opération une grande partie des fonctions de spin non croisées, contenues dans les fonctions propres du tableau 1, sont éliminées, et celles qui correspondent à l'expression (5) se trouvent indiquées dans le tableau 2. Les calculs deviennent ainsi sensiblement plus simples. En ce qui concerne l'emploi des fonctions du tableau 2, les remarques faites précédemment restent valables, compte tenu des simplifications qui découlent de l'expression (5).

Sur la base de ce qui précède, la marche des opérations du calcul des produits scalaires se présente ainsi: En appliquant les raisonnements indiqués dans I aux différentes paires d'atomes voisins, on ramène la molécule à étudier à des systèmes plus simples dont les produits scalaires sont connus. Les rangées du tableau des produits scalaires, qui par ces opérations resteraient incomplètes, pourront être complétées à l'aide de l'expression (5), c'est-à-dire les relations du tableau 2. Il se peut que ces calculs suffisent pour fixer tous les produits scalaires ($\varphi_i \varphi_k$) cherchés. Si ce n'est pas le cas, on utilisera l'expression (4), c'est-à-dire les relations du tableau 1. Ainsi tous les produits peuvent être déterminés.

RÉSUMÉ

Le calcul, selon la technique de la mésométrie, de la répartition électronique des systèmes formés de tous les atomes et de tous les électrons de valence exige, pour le calcul des éléments du déterminant séculaire, la connaissance de produits scalaires des fonctions de spin dont la détermination est compliquée. Un procédé a été indiqué qui permet de calculer ces produits d'une façon plus simple.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse)