

40. Etude par la méthode du champ autocohérent (self-consistent) de la molécule BN

par J. L. Masse¹⁾ et M. Bärlocher

(27 XII 63)

1^o Introduction. L'équation de SCHRÖDINGER [1]²⁾ permet de calculer avec une grande précision la plupart des grandeurs physiques des systèmes d'électrons (atome, molécule ou cristal). Toutefois, sa résolution exacte étant en général impossible, on doit se contenter de méthodes de résolution approchées. Parmi celles-ci, la méthode du champ «self-consistent» ou «autocohérent» [2] est une des plus importantes en raison de la précision avec laquelle elle permet d'obtenir les grandeurs monoélectroniques [3] et de la forme simple de la fonction d'onde qu'on y utilise: produit ou produit anti-symétrisé de fonctions monoélectroniques ou «orbitales» [4]. Ces orbitales sont déterminés par la condition: Energie totale = Minimum.

Pour les atomes, les orbitales autocohérentes («self-consistentes») (SCF-AO) ont la forme simple:

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1)$$

où les $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et les $R_{nl}(r)$ des «fonctions radiales» [2].

Pour les molécules qui ne possèdent pas la symétrie sphérique, le procédé usuel consiste à approximer les orbitales moléculaires cherchées, par des développements limités suivant certaines orbitales atomiques de la forme (1), relatives aux différents atomes de la molécule, les coefficients de ces développements étant déterminés par la condition: énergie = minimum [5]. Les orbitales moléculaires sont alors dites «LCAO-MO's» [4].

Comme orbitales atomiques servant de base pour ces LCAO-MO's on prend d'habitude les orbitales dites de SLATER (STO) [6] qui ont la forme:

$$S_{Nlm}(r, \theta, \varphi) = C r^{N-1} e^{-\zeta_{Nl} r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2)$$

les «exposants» ζ_{Nl} étant à déterminer. Les orbitales moléculaires sont alors des «LC-STO-MO's» [4]. On doit prendre au moins, pour chaque atome, les S_{Nlm} qui correspondent aux «niveaux intérieurs» et aux «niveaux de valence» de cet atome [4]. Ces S_{Nlm} indispensables sont des STO «minimales» pour la molécule [7].

2^o Résolution des équations du champ autocohérent. Problème de la Convergence. Les équations du champ autocohérent d'un système de P électrons s'écrivent, suivant DIRAC [8]:

$$\mathfrak{H}^{SCF} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad i = 1, \dots, P, \quad (3)$$

où les Φ_i sont les orbitales autocohérentes du système et \mathfrak{H}^{SCF} un opérateur qui dépend lui-même des Φ_i .

¹⁾ Adresse actuelle: L'Yveline, Grosrouvre, Seine-et-Oise, France.

²⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 318.

Pour les molécules, le procédé usuel de résolution des équations (3) pour obtenir des Φ_i LCAO-MO consiste à se donner des Φ_i de départ, calculer à partir de ces Φ_i les éléments de \mathfrak{S}^{SCF} , résoudre les équations (3) pour obtenir de nouvelles Φ_i et répéter ce procédé jusqu'à «self-consistence» [5].

Malheureusement un tel procédé itératif, si employé qu'il ait été, ne présente aucune garantie de convergence, étant seulement d'ordre 1 (autrement dit «linéaire») [9]. Il a déjà échoué, faute de convergence, notamment pour les molécules BeO et BN [10] avec des orbitales atomiques de SLATER et différentes valeurs de ζ_{Nl} , pour CO et LiF avec certaines valeurs de ζ_{Nl} [10] et d'autre part pour H₂O lorsque les distances O–H sont assez grandes [11].

La formule dite du A^2 [12], utilisée par différents auteurs [13] pour accélérer ou même rétablir la convergence, ne peut s'appliquer qu'après un certain nombre de cycles et n'est efficace que dans au plus la moitié des cas [12] (en fait beaucoup moins de la moitié pour des molécules d'un assez grand nombre d'électrons).

C'est pourquoi, nous avons appliqué aux molécules BeO et BN, jamais encore traitées par la méthode du champ autocohérent, un procédé d'itération du second ordre (ou «quadratique») proposé par l'un de nous (J.L.M.) [14] et mis au point et vérifié sur l'état $4\Sigma^-$ du radical CH [14][15]. L'étude de la molécule BeO est parue dans un précédent mémoire [16]. Nous présentons ici l'étude de BN.

3^o Orbitales self-consistentes de la molécule BN. Données, calcul et résultats. Nous avons pris pour orbitales de base les orbitales de SLATER $1s$, $2s$, $2p\sigma$, $2p\pi^+$, $2p\pi^-$ des atomes B et N, qui constituent des STO minimales de la molécule et pour valeurs de leurs exposants ζ_{Nl} les valeurs usuelles, données par SLATER [6]. Les orbitales moléculaires sont ainsi, suivant MULLIKEN, des «SLATER ζ -simple MO's» [4].

Nous désignons ces STO de base par χ_μ . Leur numérotation, identique à celle de RANSIL [10] et les valeurs de leurs exposants ζ_{Nl} sont données ci-dessous:

χ_μ	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6	χ_7	χ_8	χ_9	χ_{10}
	$1s\text{ B}$	$2s\text{ B}$	$2p\sigma\text{ B}$	$1s\text{ N}$	$2s\text{ N}$	$2p\sigma\text{ N}$	$2p\pi^+\text{ B}$	$2p\pi^+\text{ N}$	$2p\pi^-\text{ B}$	$2p\pi^-\text{ N}$
	4,7	1,3	1,3	6,7	1,95	1,95	1,3	1,95	1,3	1,95

Nous avons pris la distance internucléaire [17]:

$$R_{BN} = 2,421 \text{ u. a.} = 1,281 \text{ \AA.}$$

La fonction d'onde autocohérente de l'état $1\Sigma^+$ le plus bas de BN s'écrit:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{12!}} \left| 1\sigma \overline{1\sigma} 2\sigma \overline{2\sigma} 3\sigma \overline{3\sigma} 4\sigma \overline{4\sigma} 1\pi^+ \overline{1\pi^+} 1\pi^- \overline{1\pi^-} \right| \quad (4)$$

où 1σ , 2σ , 3σ , 4σ , $1\pi^+$, $1\pi^-$ désignent les orbitales autocohérentes associées à la fonction de spin α et $\overline{1\sigma}$, ..., $\overline{1\pi^-}$, les mêmes orbitales d'espace associées à la fonction de spin β .

Cette fonction d'onde (4) correspond à la configuration:

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4, 1\Sigma^+. \quad (5)$$

Ces orbitales s'écrivent, en fonction des orbitales de base χ_μ ci-dessus définies:

$$\left. \begin{aligned} (i\sigma) &= \sum_{\mu=1}^6 x_{i\mu} \chi_{\mu}, \quad i = 1, \dots, 4, \\ (1\pi^+) &= \sum_{\mu=7}^8 x_{7\mu} \chi_{\mu}, \quad (1\pi^-) = \sum_{\mu=9}^{10} x_{9\mu} \chi_{\mu}, \quad x_{7,7} = x_{9,9}, \quad x_{7,8} = x_{9,10} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Les coefficients $x_{i\mu}$, $x_{7\mu}$ de ces orbitales sont déterminées par le système des équations du champ self-consistent de ROOTHAAN [5]. Ces équations définissent de plus les orbitales «virtuelles» [5]:

$$\left. \begin{aligned} (i\sigma) &= \sum_{\mu=1}^6 x_{i\mu} \chi_{\mu}, \quad i = 5, 6, \\ (2\pi^+) &= \sum_{\mu=7}^8 x_{8\mu} \chi_{\mu}, \quad (2\pi^-) = \sum_{\mu=9}^{10} x_{10,\mu} \chi_{\mu}, \quad x_{8,7} = x_{10,9}, \quad x_{8,8} = x_{10,10} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Nous avons résolu les équations du champ autocohérent de BN ($1\Sigma^+$) comme celles de l'éta t fondamental ($1\Sigma^+$) de BeO au moyen du procédé proposé par l'un de nous (J.L.M.) [14]. Les calculs ont été effectués avec une machine BULL-GAMMA-60, à l'aide d'un programme écrit par nous en langage ALGOL-GAMMA-60 [18].

Les intégrales moléculaires de BN, comme celles de BeO, nous ont été fournies gracieusement par le Dr. B. J. RANSIL³⁾.

Nous avons pris comme orbitales de départ celles de BeO [16]. Les orbitales autocohérentes de BN ont été obtenues, avec la précision requise de 10^{-5} , au bout de 7 cycles d'itération. Chaque cycle représente environ 25000 opérations.

Les coefficients $x_{i\mu}$ des orbitales Φ_i occupées (6) et virtuelles (7) obtenues et les énergies d'orbitales ε_i associées (3) ont les valeurs suivantes:

	$x_{i\mu}$	ε_i (u. a.)		$x_{i\mu}$	ε_i (u. a.)
1σ	x_{11} -0,00001	- 15,62461	4σ	x_{41} -0,17322	- 0,45021
	x_{12} -0,00776			x_{42} 0,69166	
	x_{13} -0,00732			x_{43} -0,01698	
	x_{14} 0,99607			x_{44} 0,11061	
	x_{15} 0,02144			x_{45} -0,61788	
	x_{16} 0,00585			x_{46} 0,55819	
2σ	x_{21} 0,99645	- 7,69220	5σ	x_{51} 0,08906	- 0,03680
	x_{22} 0,01670			x_{52} -0,59114	
	x_{23} 0,00223			x_{53} 0,62769	
	x_{24} -0,00063			x_{54} 0,00954	
	x_{25} -0,00316			x_{55} -0,15314	
	x_{26} 0,00106			x_{56} 0,53154	
3σ	x_{31} -0,11853	- 1,06485	6σ	x_{61} 0,06857	0,79109
	x_{32} 0,23865			x_{62} -1,05976	
	x_{33} 0,12884			x_{63} -1,29793	
	x_{34} -0,21785			x_{64} -0,11995	
	x_{35} 0,79559			x_{65} 1,25740	
	x_{36} 0,16651			x_{66} 0,95265	
$1\pi^+$	x_{77} 0,55166	- 0,40314	$2\pi^+$	x_{87} 0,88493	0,25772
	x_{78} 0,69218			x_{88} -0,77995	

³⁾ Lab. Molecular Structure and Spectra, Univ. Chicago.

4° *Energies des premiers états ${}^1\Sigma^+$, ${}^1\Pi$ et ${}^3\Pi$ de BN. Comparaison avec les valeurs expérimentales.* L'énergie totale (énergie électronique totale + énergie de répulsion nucléaire) de l'état ${}^1\Sigma^+$ le plus bas, correspondant à la fonction d'onde (4) avec les orbitales données ci-dessus, vaut:

$$E_0 ({}^1\Sigma^+) = -78,67870 \text{ u. a.} = -2140,82 \text{ eV.} \quad (8)$$

A partir de la configuration (5) (${}^1\Sigma^+$) on obtient, par transfert d'un électron ${}^1\pi^+$ sur l'orbitale 5σ , la configuration suivante:

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (5\sigma) (1\pi)^3, \quad (9)$$

à laquelle correspondent les plus bas états ${}^3\Pi$ et ${}^1\Pi$ de BN [19] [20]. On peut, avec une approximation raisonnable [5] [21], calculer les énergies de ces 2 états en utilisant les orbitales ci-dessus obtenues pour le plus bas état ${}^1\Sigma^+$. On obtient les valeurs suivantes:

$$E_0 ({}^3\Pi) = -78,71736 \text{ u. a.} = -2141,88 \text{ eV,} \quad (10)$$

$$E_1 ({}^1\Pi) = -78,67724 \text{ u. a.} = -2140,78 \text{ eV.} \quad (11)$$

La comparaison des énergies (8) et (10) montre que l'état fondamental de BN, dans l'approximation utilisée, doit être un état ${}^3\Pi$, ce qui est bien conforme aux données spectroscopiques [19].

L'énergie totale expérimentale de l'état fondamental de BN est:

$$E_0^{exp} ({}^3\Pi) = -79,44 \text{ u. a.} \quad (12)$$

Cette valeur est calculée en prenant pour énergies totales expérimentales des atomes B et N respectivement $-24,658 \text{ u. a.}$ et $-54,612 \text{ u. a.}$ [22] et pour l'énergie de liaison $4,5 \text{ eV}$ [17] [23].

5° *Moments dipolaires électriques.* Les moments dipolaires électriques des plus bas états ${}^3\Pi$ et ${}^1\Sigma^+$ de BN, calculés à partir des orbitales ci-dessus, ont les valeurs suivantes:

$$M ({}^3\Pi) = 0,563 \text{ u. a.} = 1,430 \text{ D (B}^-\text{N}^+),$$

$$M ({}^1\Sigma^+) = 0,916 \text{ u. a.} = 2,327 \text{ D (N}^-\text{B}^+),$$

les polarités des deux états étant opposées⁴). Les valeurs expérimentales ne sont pas connues.

Nous tenons à remercier bien vivement le D^r B. J. RANSIL qui nous a envoyé gracieusement les intégrales moléculaires et à la loyauté de qui nous devons le sujet de ce travail.

SUMMARY

The self-consistent wave-functions of BN, as those of BeO, could not possibly be computed with the usual SCF-ROOTHAAN's iterative procedure, because the calculations failed to converge in this case. Therefore we have applied to the BN molecule a SCF procedure devised by one of us (J. L. M.), which exhibits a quadratic convergence.

⁴) Une telle opposition de polarité a été également obtenue avec la molécule BeO, pour laquelle les moments polaires des états ${}^1\Sigma^+$ et ${}^3\Pi$ sont respectivement $3,76 \text{ D (O}^-\text{Be}^+)$ et $3,75 \text{ D (Be}^-\text{O}^+)$.

The calculations were performed on BULL-GAMMA-60 and show a very good convergence. In this work we have restrained the basis SLATER-type orbitals to the simple «minimal set» with usual exponents. The SCF molecular orbitals have been calculated in order to minimize the energy of the lowest $^1\Sigma^+$ state. This energy is found to be -78.679 a.u. With the same SCF-orbitals the lowest $^3\Pi$ state energy is found to be -78.717 a.u. that is lower than that of the $^1\Sigma^+$ state, in agreement with the spectroscopic data (B. A. THRUSH). The energy of the lowest $^1\Pi$ state is -78.677 a.u. The dipole moments are 1.430 D ($B-N^+$) for the $^3\Pi$ state and 2.33 D ($N-B^+$) for the lowest $^1\Sigma^+$ state.

L'Yveline, Grosrouvre, Seine-et-Oise, France, et
Laboratoire de Physique M.G.P. de la Faculté des sciences de Lyon,
43, Bd. de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône (France)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. DE BROGLIE, La mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules, p. 36, § 3, Gauthier-Villars, Paris 1939.
- [2] D. R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89, 111 (1928). – V. VOCK, Z. Physik 61, 126 (1930).
- [3] J. GOODISMAN & W. KLEMPERER, J. chem. Physics [3] 38, 721 (1963). – L. BRILLOUIN, Actualités sci. ind. 71, 159 et 160 (1933-34).
- [4] R. S. MULLIKEN, Rev. mod. Physics [2] 32, 232 (1960).
- [5] C. C. J. Roothaan, Rev. mod. Physics 23, 69 (1951).
- [6] J. C. SLATER, Physic. Rev. 36, 57 (1930). C. A. COULSON, Valence, p. 40 Clarendon Press, Oxford 1952.
- [7] R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics [12] 36, 3428 (1962).
- [8] P. A. M. DIRAC, Proc. Cambr. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [9] D. R. HARTREE, Numerical Analysis, Clarendon Press, Oxford 1952.
- [10] B. J. RANSIL, Rev. mod. Physics [2] 32, 239 (1960).
- [11] M. C. HARRISON, Quart. Progr. Rep. M. I. T. 50 (1963).
- [12] A. C. AITKEN, Proc. Roy. Soc. Ed. A 46, 289 (1926); 63, 52 (1950). – R. A. BUCKINGHAM, Numerical Methods, p. 258 et 277, Pitman, Londres 1957.
- [13] H. O. PRITCHARD & F. H. SUMNER, Proc. Roy. Soc. A 226, 137 (1954).
- [14] J. L. MASSE, Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent, Thèse, Cah. Physique 135, 453 (1961).
- [15] J. L. MASSE, J. Chim. physique 58, 372 (1961).
- [16] M. BÄRLOCHER, Helv. 46, 2920 (1963).
- [17] Tables de constantes et données numériques. Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques, p. 30, Masson, Paris 1951.
- [18] Revised Report on the Algorithmic Language ALGOL 60, Comm. Ass. Comput. Mach. 6, 1 (1963). – H. R. SCHWARZ, *ibid.* 5, 82 (1962).
- [19] B. A. THRUSH, Nature 186, 1044 (1960); Proc. Chem. Soc. Lond. Oct. 1960, 339.
- [20] E. CLEMENTI & K. S. PITZER, J. chem. Physics [3] 32, 656 (1960).
- [21] R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics 46, 497 (1949). – J. W. RICHARDSON, *ibid.* [5] 35, 1829 (1961).
- [22] C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circul. n° 467, Vol. I (1949).
- [23] A. C. GAYDON, Dissertation energies, 2° éd., Chapman and Hall, Londres.