

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Le problème de la réduction des intégrales électroniques dans la méthode L.C.A.O. améliorée

Par

ANDRÉ JULG

L'auteur reprend les principes de la méthode L.C.A.O. améliorée en vue d'une justification plus complète des procédés employés. La théorie des perturbations permet d'une façon simple de tenir compte de la corrélation entre les électrons grâce à l'introduction d'une fonction universelle de la distance entre deux électrons. Le problème est ainsi ramené de l'échelle moléculaire à l'échelle atomique. On montre que la corrélation entre les électrons entraîne la réduction des intégrales atomiques. Le problème de la réduction des intégrales coulombiennes est traité en détail. La possibilité de négliger les autres intégrales biélectroniques est ensuite examinée. Enfin est étudié le problème de la réduction des intégrales de coeur.

Die Grundlagen der verbesserten LCAO-Methode werden untersucht, um dieses Verfahren besser zu rechtfertigen. Mit einer allgemeinen Funktion des Abstandes je zweier Elektronen und der Störungstheorie läßt sich die Elektronenkorrelation auf einfache Weise berücksichtigen. Damit wird das Problem vom molekularen auf den atomaren Maßstab zurückgeführt. Die Elektronenkorrelation bringt eine Reduktion der Elektronenenergieintegrale mit sich; die Coulombintegrale werden im einzelnen behandelt. Anschließend wird die Möglichkeit untersucht, die übrigen Zweielektronenintegrale zu vernachlässigen. Schließlich wird die Reduktion der Rumpfindegrale behandelt.

The principles of the improved LCAO theory are investigated to give a better justification for its methods. Perturbation theory allows a simple account for electronic correlation, when a universal function of interelectronic distance is introduced. The problem is hereby reduced from molecular to atomic scale. The reduction of electronic energy integrals by correlation is shown, especially for Coulomb integrals. The possibility of neglecting the other bielectronic integrals is examined. Finally the problem of core integral reduction is studied.

Dans une série d'articles publiés au cours de ces dernières années [3], nous avons développé et utilisé un procédé qui essaye d'introduire d'une façon simple la corrélation entre les électrons dans la méthode classique du champ moléculaire self-consistent [15]. En particulier, rejoignant l'idée de PARR et PARISER [12], nous avons été amené à conserver le formalisme de la méthode classique au prix d'une réduction des intégrales biélectroniques (ab , cd) qui s'introduisent dans le calcul ainsi que des intégrales de coeur (A^+ , bb) et (A^+ , ab) ou plutôt de leur valeur absolue. Nous avons donné un moyen simple pour calculer ces intégrales. Les résultats obtenus par ce procédé, surtout en ce qui concerne le calcul des énergies de transition, sont extrêmement satisfaisants. Cependant, du point de vue théorique, un certain nombre de détails restaient obscurs et des critiques pouvaient être faites au principe même de la méthode [7, 13]. Le but de cet article est d'apporter quelques éclaircissements en vue d'une justification théorique plus complète de la méthode.

A. Remarques préliminaires

Rappelons d'abord brièvement le lien entre notre procédé et la nécessité d'introduire la corrélation entre les électrons.

Considérons par exemple le cas d'un système contenant deux électrons 1 et 2. L'hypothèse la plus simple pour décrire l'ensemble des deux électrons consiste à utiliser le produit antisymétrisé des fonctions monoélectroniques décrivant chaque électron indépendamment de l'autre. Plusieurs cas sont à envisager.

Dans tout ce qui suit, nous supposons toujours que les fonctions d'onde sont réelles.

Premier cas

Nous examinerons d'abord le cas où les deux électrons sont décrits par la même fonction d'onde spatiale φ_1 . La fonction totale s'écrit :

$$\Psi_0(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(1) \beta(1) \\ \varphi_1(2) \alpha(2) & \varphi_1(2) \beta(2) \end{vmatrix}$$

α et β étant les deux fonctions de spin. La fonction est le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin. En effet :

$$\Psi_0(1,2) = \varphi_1(1) \varphi_1(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] .$$

Une telle fonction permet aux deux électrons de se trouver simultanément au même point M avec une probabilité non nulle $\varphi_1^2(M) \varphi_1^2(M)$, ce qui est absurde puisque les deux électrons ne peuvent être au même endroit ensemble.

Pour remédier à ce défaut, on peut essayer de corriger la fonction $\Psi_0(1,2)$ qui, malgré tout, constitue une approximation correcte. Nous admettrons qu'une expression plus valable de la fonction biélectronique d'espace est — à un facteur de normalisation près — de la forme :

$$\Psi(1,2) \sim \varphi_1(1) \varphi_1(2) f(r_{12})$$

en introduisant une fonction $f(r_{12})$ de la distance r_{12} des deux électrons, fonction qui a pour but d'interdire aux deux électrons d'être au même point*. Cette fonction doit donc être nulle pour $r_{12} = 0$ et tendre vers 1 quand la distance r_{12} tend vers l'infini afin de retrouver l'expression classique. Liée à l'interaction entre les électrons, en particulier à leur impénétrabilité, cette fonction apparaît donc comme une fonction *universelle*, au même titre que le potentiel de Coulomb en r^{-1} .

En l'absence de forme évidente pour cette fonction, nous admettrons que son introduction ne modifie que très peu la répartition électronique $\varphi_1(1) \varphi_1(2)$, c'est-à-dire que $f(r_{12})$ reste voisin de 1 sauf lorsque les deux électrons sont très voisins, la fonction s'annulant très rapidement. Si bien que, l'électron 2 étant supposé fixe, le produit $\varphi_1(1) f(r_{12})$ s'écrit d'après la théorie des perturbations au premier ordre, à l'extérieur d'une sphère de rayon très petit ε :

$$\varphi_1(1) + \sum_{k \neq 1} c_{1k}(2) \varphi_k(1) \quad (r_{12} \geq \varepsilon)$$

* A côté du phénomène de corrélation introduit par les forces de Coulomb [voir par exemple Rev. mod. Physics **32**, 194, 205 (1960)] il y a des forces à très courte distance qui interdisent aux deux particules de venir au contact. Ce sont des forces analogues à celles rencontrées en physique nucléaire.

φ_k désignant une fonction excitée orthogonale à φ_1 . A l'intérieur de cette sphère, nous admettrons que la fonction $f(r_{12})$ est de la forme $A r_{12}^n$, n désignant un nombre assez grand pour que la barrière de potentiel empêchant l'électron 1 de venir au contact de l'électron 2 soit suffisamment élevée:

$$\varphi_1(1) f(r_{12}) = A \varphi_1(1) r_{12}^n \quad (r_{12} \leq \varepsilon)$$

Les deux expressions devant se raccorder pour $r_{12} = \varepsilon$, on a:

$$A \varepsilon^n \simeq 1$$

puisque sur la sphère de rayon ε , la fonction $f(r)$ est voisine de 1.

Considérons alors l'intégrale:

$$\int_{\infty}^{\infty} \varphi_1^2(1) f^2(r_{12}) dv_1.$$

Au second ordre près, elle vaut:

$$A^2 \int_{r_{12}=0}^{\varepsilon} \varphi_1^2(1) r_{12}^{2n} dv_1 + \int_{r_{12}=\varepsilon}^{\infty} \varphi_1^2(1) dv_1 + 2 \sum_{k \neq 1} c_{1k}(2) \int_{r_{12}=\varepsilon}^{\infty} \varphi_1(1) \varphi_k(1) dv_1.$$

ε étant petit et $\varphi_1(1)$ variant lentement, la fonction φ_1^2 est pratiquement constante dans toute la sphère ($r_{12} = \varepsilon$), elle vaut $\varphi_1^2(1)_{(2)}$. Donc:

$$\begin{aligned} & \int_{\infty}^{\infty} \varphi_1^2(1) f^2(r_{12}) dv_1 \\ &= 1 - \frac{4\pi}{3} \varphi_1^2(1)_{(2)} \left(1 - \frac{3}{2n+3}\right) \varepsilon^3 - \frac{8\pi}{3} \varepsilon^3 \sum_{k \neq 1} c_{1k}(2) \varphi_1(1)_{(2)} \varphi_k(1)_{(2)}. \end{aligned}$$

Les termes $c_{1k} \varphi_1 \varphi_k \varepsilon^3$ sont d'un ordre supérieur à ε^3 , nous les négligerons. n étant grand, il reste pratiquement:

$$1 - \frac{4\pi}{3} \varepsilon^3 \varphi_1^2(1)_{(2)} = 1 - q,$$

q étant la fraction de l'électron 1 qui est contenue dans la sphère de rayon ε . Il est facile de voir que q est absolument négligeable devant l'unité, dans un système moléculaire au moins où φ_1 est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ . En effet la densité φ_1^2 en un point quelconque est toujours inférieure à la valeur maximale des χ^2 . Dans les problèmes qui nous intéressent χ est une orbitale $2p$:

$$\chi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta.$$

La densité est maximale sur l'axe de révolution de l'orbitale, à une distance $r = 2a_0/Z$. En plaçant l'électron 2 en ce point, on aura une valeur supérieure pour q :

$$q = \frac{4\pi}{3} \varepsilon^3 \varphi_1^2 < \frac{4\pi}{3} \varepsilon^3 (\chi_{\max})^2 \simeq \left(\frac{\varepsilon}{a_0}\right)^3 \frac{Z^3}{44}.$$

Prenons pour Z la valeur 5,20 correspondant à l'atome de fluor, c'est-à-dire la valeur la plus élevée que l'on puisse rencontrer pour les éléments de la seconde ligne, on obtient:

$$q < \left(\frac{\varepsilon}{a_0}\right)^3 \cdot 3,2.$$

q sera inférieur à 10^{-3} si ε est inférieur à 0,04 Å, ce qui est certainement vérifié. Comme d'autre part, cette valeur maximale n'est atteint qu'en quelques points de

l'espace seulement, on voit que dans un système moléculaire avec une précision bien supérieure au millième, on peut écrire :

$$\int_{\infty} \varphi_1^2(1) f^2(r_{12}) dv_1 = 1$$

et que tout se passe comme si $\varphi_1(1) f(r_{12})$ était égal à :

$$\varphi_1(1) + \sum_{k \neq 1} c_{1k}(2) \varphi_k(1) \quad \text{pour } r_{12} > \varepsilon$$

et était nul pour $r_{12} < \varepsilon$, ε étant un nombre petit. Pratiquement donc, nous utiliserons pour les calculs ultérieurs l'expression unique :

$$\varphi_1(1) f(r_{12}) = \varphi_1(1) + \sum_{k \neq 1} c_{1k}(2) \varphi_k(1)$$

sans nous soucier de l'accident produit par l'annulation de la fonction $f(r_{12})$ pour une distance nulle.

Il en résulte que :

$$\iint \varphi_1^2(1) \varphi_1^2(2) f^2(r_{12}) dv_1 dv_2 = 1 .$$

La condition de normalisation étant satisfaite, la fonction d'onde complète s'écrira :

$$\Psi_1(1,2) = \Psi_0(1,2) f(r_{12}) .$$

Pour déterminer les divers coefficients c_{1k} , on vérifiera que l'on peut utiliser la relation :

$$c_{1k}(2) = \int \varphi_1(1) f(r_{12}) \varphi_k(1) dv_1 .$$

On remarquera d'ailleurs que la valeur moyenne de $c_{1k}(2)$:

$$\int c_{1k}(2) \varphi_1^2(2) dv_2 = \int \varphi_1(1) \varphi_k(1) dv_1 \int \varphi_1^2(2) f(r_{12}) dv_2$$

est nulle puisque $\varphi_1^2(2) f(r_{12})$ peut s'écrire :

$$\varphi_1^2(2) + 2 \sum_{k \neq 1} \gamma_{1k}(1) \varphi_1(2) \varphi_k(2) .$$

Deuxième cas

Considérons maintenant le cas où les deux électrons utilisent deux fonctions φ_1 et φ_2 différentes et orthogonales. Nous nous bornerons à l'état singulet. L'expression classique s'écrit :

$$\Psi_0(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)] \times (\text{fonction antisymétrique de spin}).$$

Pour déterminer une meilleure fonction biélectronique $\psi_1(1,2)$, nous procéderons comme précédemment.

Nous écrirons

$$\Psi_1(1,2) \sim \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)] f(r_{12}) \times (\text{fonction de spin})$$

la fonction $f(r)$ étant la même que celle introduite au paragraphe précédent.

Reste à vérifier que cette fonction est normée. Pour cela, il faut montrer que :

$$\iint \varphi_1^2(1) \varphi_2^2(2) f^2(r_{12}) dv_1 dv_2 = \iint \varphi_1^2(2) \varphi_2^2(1) f^2(r_{12}) dv_1 dv_2 = 1$$

et que
$$\iint \varphi_1(1) \varphi_2(1) f^2(r_{12}) \varphi_1(2) \varphi_2(2) dv_1 dv_2 = 0 .$$

Ces relations découlent du fait que, quelle que soit la position de l'électron 1 par exemple, on a au second ordre près :

$$\int \Phi_i^2(2) f^2(r_{12}) dv_2 = \int [\Phi_i^2(2) + \sum_{k \neq i} C_k(1) \Phi_i(2) \Phi_k(2)] dv_2 = 1 .$$

Si $\Phi_i(2) = \varphi_1(2)$ ou $\varphi_2(2)$, on obtient les deux premières relations, et si

$\Phi_i(2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(2) + \varphi_2(2)]$, on a la troisième puisque :

$$\frac{1}{2} \int [\varphi_1^2(2) + \varphi_2^2(2) + 2 \varphi_1(2) \varphi_2(2)] f^2(r_{12}) dv_2 = 1 + \int \varphi_1(2) \varphi_2(2) f^2(r_{12}) dv_2 = 1 .$$

En conséquence, nous adopterons pour fonction biélectronique d'espace :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)] f(r_{12})$$

c'est-à-dire pour fonction totale :

$$\Psi_1(1,2) = \Psi_0(1,2) f(r_{12}) .$$

Cas général

Généralisant les calculs précédents, nous admettrons que la fonction d'onde $\Psi_0(1,2,3, \dots n)$ décrivant un état singulet d'un ensemble de n électrons doit être multipliée par les diverses fonctions biélectroniques $f(r_{ij})$:

$$\Psi_1(1,2, \dots n) = \Psi_0(1,2, \dots n) f(r_{12}) f(r_{13}) \dots f(r_{1n}) \dots f(r_{n-1}, n) .$$

En effet une telle fonction interdit bien à deux électrons quelconques de se trouver au même point.

Une telle expression a cependant l'inconvénient d'introduire un nombre élevé de facteurs correctifs : $1/2 n(n-1)$. Mais étant donné que la probabilité pour que deux électrons se trouvent en un point donné dans la description classique est malgré tout très faible, la probabilité pour que simultanément deux couples d'électrons 1-2 et 3-4 par exemple viennent se rencontrer respectivement aux points M et N est absolument négligeable. Si bien qu'en fait, à un instant donné, un seul facteur $f(r)$ ne jouera à la fois et par conséquent, la fonction Ψ_1 reste très voisine en moyenne de la fonction Ψ_0 .

B. Application aux systèmes moléculaires

Considérons un système de n électrons tels que dans l'état fondamental les électrons occupent par paires les $n/2$ niveaux de plus basse énergie. La fonction classique Ψ_0 s'écrit :

$$\Psi_0(1,2, \dots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(1) \beta(1) & \varphi_2(1) \alpha(1) & \dots & \varphi_{n/2}(1) \beta(1) \\ \varphi_1(2) \alpha(2) & \varphi_1(2) \beta(2) & \varphi_2(2) \alpha(2) & \dots & \varphi_{n/2}(2) \beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) \alpha(n) & \varphi_1(n) \beta(n) & \varphi_2(n) \alpha(n) & \dots & \varphi_{n/2}(n) \beta(n) \end{vmatrix}$$

Soit pour abréger les notations :

$$\Psi_0(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \overline{\varphi_1(1)} & \varphi_2(1) & \dots & \overline{\varphi_{n/2}(1)} \\ \varphi_1(2) & \overline{\varphi_1(2)} & \varphi_2(2) & \dots & \overline{\varphi_{n/2}(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

D'après ce que nous avons vu, nous adopterons en seconde approximation :

$$\Psi_1(1,2,\dots,n) = \Psi_0(1,2,\dots,n) f(r_{12}) f(r_{13}) \dots$$

Soit $H(1,2,\dots,n)$ l'opérateur hamiltonien du système. Celui-ci peut être mis sous la forme d'une somme d'opérateurs de deux sortes, mono- et biélectroniques :

$$H(1,2,\dots,n) = \sum_{\mu} I(\mu) + \sum_{(\mu\nu)} \frac{1}{r_{\mu\nu}}.$$

L'énergie totale du système

$$E = \int \dots \int \Psi_1 H \Psi_1 dv$$

est la somme de deux termes, ceux provenant des opérateurs monoélectroniques et ceux provenant des opérateurs biélectroniques. Calculons d'abord par exemple le terme provenant de $I(1)$:

$$\begin{aligned} & \int \dots \int \Psi_1(1,2,\dots,n) I(1) \Psi_1(1,2,\dots,n) dv \\ &= \int \dots \int \varphi_1(1) \overline{\varphi_1(2)} \varphi_2(3) \dots I(1) \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \overline{\varphi_1(1)} & \varphi_2(1) & \dots \\ \varphi_1(2) & \overline{\varphi_1(2)} & \varphi_2(2) & \dots \\ \varphi_1(3) & \overline{\varphi_1(3)} & \varphi_2(3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} f^2(r_{12}) \dots dv \\ &= \int \dots \int \varphi_1(1) I(1) \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \overline{\varphi_1(1)} & \varphi_2(1) & \dots \\ \varphi_1(2) \varphi_1(2) & [\overline{\varphi_1(2)}]^2 & \varphi_1(2) \varphi_2(2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} f^2(r_{12}) \dots dv. \end{aligned}$$

Soit après intégration sur les fonctions de spin :

$$\int \dots \int \varphi_1(1) I(1) \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & 0 & \varphi_2(1) & 0 & \dots \\ 0 & [\varphi_1(2)]^2 & 0 & \varphi_1(2) \varphi_2(2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} f^2(r_{12}) \dots dv$$

Lors de l'intégration par rapport aux électrons 2, 3, ... n, on rencontre des termes de la forme :

$$\begin{aligned} & \int \varphi_1^2(2) f^2(r_{21}) f^2(r_{23}) \dots f^2(r_{2n}) dv_2 \\ & \int \varphi_1(2) \varphi_2(2) f^2(r_{21}) f^2(r_{23}) \dots f^2(r_{2n}) dv_2. \end{aligned}$$

D'après ce que nous avons vu, la première intégrale vaut 1 et la seconde est nulle. Si bien qu'après intégration successive sur les électrons 2, 3, ... n, il reste :

$$\int \varphi_1(1) I(1) \varphi_1(1) dv_1$$

comme dans la théorie classique. Donc :

$$\int \dots \int \Psi_1 \sum_{\mu} I(\mu) \Psi_1 dv = 2 \sum_{\mu} I_{\mu}$$

avec $I_i = \int \varphi_i(\mu) I(\mu) \varphi_1(\mu) d\nu_\mu$, i désignant un niveau doublement occupé.

Opérons de même pour les termes biélectroniques, $\frac{1}{r_{12}}$ par exemple :

$$\int \dots \int \Psi_1(1, 2, \dots, n) \frac{1}{r_{12}} \Psi_1(1, 2, \dots, n) d\nu.$$

Cette intégrale se réduit après intégration par rapport aux variables de spin d'une part et d'autre part par rapport aux électrons 3, 4, ... n à :

$$\iint \varphi_1^2(1) \frac{f^2(r_{12})}{r_{12}} \varphi_1^2(2) d\nu_1 d\nu_2$$

terme qui correspond à l'expression classique :

$$\iint \varphi_1^2(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1^2(2) d\nu_1 d\nu_2.$$

En opérant de même pour toutes les paires d'électrons $(\mu \nu)$, on aboutit à :

$$\int \dots \int \Psi_1 \sum_{(\mu\nu)} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \Psi_1 d\nu = \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$$

avec

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^2(\mu) \frac{f^2(r_{\mu\nu})}{r_{\mu\nu}} \varphi_j^2(\nu) d\nu_\mu d\nu_\nu$$

et

$$K_{ij} = \iint \varphi_i(\mu) \varphi_j(\mu) \frac{f^2(r_{\mu\nu})}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\nu) \varphi_j(\nu) d\nu_\mu d\nu_\nu.$$

D'où l'expression de l'énergie électronique totale :

$$E = 2 \sum_i I_i + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}).$$

Cette expression est donc formellement identique à l'expression classique qui apparaît comme un cas particulier avec $f(r) = 1$. En d'autres termes, nous pouvons conserver le formalisme de la méthode classique du champ moléculaire self-consistent à condition de remplacer l'opérateur $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ par $\frac{f^2(r_{\mu\nu})}{r_{\mu\nu}}$.

En particulier, les diverses intégrales moléculaires J et K se développent comme dans la théorie classique sur les orbitales atomiques de base, si bien que tout revient à modifier l'expression des intégrales biélectroniques portant sur les diverses intégrales atomiques. Au lieu d'écrire :

$$(ab, cd) = \iint a(\mu) b(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} c(\nu) d(\nu) d\nu_\mu d\nu_\nu$$

nous prendrons : $(ab, cd) = \iint a(\mu) b(\mu) \frac{f^2(r_{\mu\nu})}{r_{\mu\nu}} c(\nu) d(\nu) d\nu_\mu d\nu_\nu.$

Remarque relative aux charges électroniques

La position du centre de gravité des électrons est donnée par l'intégrale :

$$\vec{G} = \int \dots \int \Psi_1^2(1, 2, \dots, n) \sum_\mu \vec{M}(\mu) d\nu.$$

Cette intégrale est du même type que celle que nous avons rencontré pour l'opérateur $\Sigma I(\mu)$. En conséquence, nous avons :

$$\vec{G} = 2 \sum_i \int \varphi_i^2(\mu) \overrightarrow{M(\mu)} dv_\mu .$$

Le calcul de la position du centre de gravité des électrons ainsi que celui des charges électroniques s'effectuera donc sur les fonctions φ en appliquant les formules classiques, c'est-à-dire sans tenir compte de la fonction $f(r)$. Ce résultat est, on le conçoit, de la plus haute importance.

Conclusion

Il ressort des calculs précédents que l'introduction de la corrélation entre les électrons dans une molécule peut être ramené en première approximation au moins, à un problème ne portant que sur des atomes, donc beaucoup plus simple, grâce à l'utilisation d'une seule fonction universelle $f(r)$. La connaissance de cette fonction résoudrait complètement le problème d'un système d'électrons. Malheureusement, l'ignorance dans laquelle nous sommes relativement à son expression explicite nous oblige à utiliser diverses approximations.

Nous allons dans ce qui suit essayer de tirer le maximum de résultats relatifs à la fonction $f(r)$ elle-même et aux valeurs des intégrales dont nous avons besoin pour le calcul des fonctions moléculaires.

C. Calcul des intégrales coulombiennes

Définition du facteur de réduction des intégrales coulombiennes

D'après ce que nous avons vu, l'intégrale coulombienne dicentrique portant sur les orbitales atomiques a et b s'écrit :

$$J_{ab} = \iint a^2(1) \frac{f^2(r_{12})}{r_{12}} b^2(2) dv_1 dv_2 .$$

Nous désignerons par

$$J_{ab}^0 = \iint a^2(1) \frac{1}{r_{12}} b^2(2) dv_1 dv_2$$

la quantité calculée classiquement.

Dans le calcul de J_{ab}^0 , la contribution la plus importante est apportée par les très courtes distances r_{12} . La fonction $f(r)$ étant nulle pour $r=0$, la contribution des très courtes distances est fortement réduite. Il en résulte que l'intégrale J_{ab} est inférieure à son homologue classique J_{ab}^0 . Nous poserons

$$J_{ab} = \lambda J_{ab}^0$$

λ étant un facteur de réduction, puisque inférieur à l'unité.

On voit donc que par une réduction convenable des diverses intégrales coulombiennes on peut formellement dans une théorie classique introduire la corrélation entre les électrons.

A priori, le facteur de réduction λ dépend de la nature des orbitales a et b ainsi que de la distance R_{AB} des deux noyaux A et B porteurs des orbitales et de l'orientation respective de celles-ci. Intuitivement, on conçoit que la réduction doit être d'autant plus importante que les deux noyaux A et B sont plus voisins, c'est-à-dire que λ doit être une fonction monotone croissante de la distance R_{AB} . Cette fonction de plus doit tendre vers 1 quand la distance R_{AB} augmente indéfiniment.

Quelques propriétés générales du facteur de réduction λ

Dans tout ce qui suit nous raisonnerons sur des fonctions atomiques a et b de type hydrogénoïde et nous utiliserons les notations de Roothaan [16]: χ_a et χ_b étant les orbitales atomiques correspondant respectivement aux charges effectives Z_a et Z_b , nous introduirons les paramètres:

$\zeta_a = Z_a/n_a$ et $\zeta_b = Z_b/n_b$, n étant le numéro de la couche atomique à laquelle appartient l'orbitale,

$$\zeta = \frac{1}{2} (\zeta_a + \zeta_b) \text{ et } \tau = \frac{\zeta_a - \zeta_b}{\zeta_a + \zeta_b}$$

c'est-à-dire: $\zeta_a = (1 + \tau) \zeta$ et $\zeta_b = (1 - \tau) \zeta$

et enfin nous poserons:

$$\varrho = \zeta R_{AB}, \varrho_1 = \zeta r_{A1}, \varrho_2 = \zeta r_{B2} \text{ et } \varrho_{12} = \zeta r_{12} .$$

Nous pouvons donc écrire en introduisant des fonctions ξ_a et ξ_b ne dépendant que de la *nature* des orbitales a et b :

$$a = \chi_a (1) = \zeta_a^{3/2} \xi_a [(1 + \tau) \varrho_1] = (1 + \tau)^{3/2} \zeta^{3/2} \xi_a [(1 + \tau) \varrho_1]$$

$$b = \chi_b (2) = \zeta_b^{3/2} \xi_b [(1 - \tau) \varrho_2] = (1 - \tau)^{3/2} \zeta^{3/2} \xi_b [(1 - \tau) \varrho_2]$$

Le mot *nature* se rapportant non seulement à la forme de l'orbitale ($1s$, $2s$, $2p$, ...) mais aussi à son type ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ par exemple).

L'intégrale classique

$$J_{ab}^0 = (1 - \tau^2)^3 \zeta^6 \iint \xi_a^2 [(1 + \tau) \varrho_1] \frac{1}{r_{12}} \xi_b^2 [(1 - \tau) \varrho_2] dv_1 dv_2$$

s'écrit en effectuant sur les coordonnées une affinité par ζ :

$$\zeta (1 - \tau^2)^3 \iint \xi_a^2 [(1 + \tau) \varrho_1] \frac{1}{\varrho_{12}} \xi_b^2 [(1 - \tau) \varrho_1] dv'_1 dv'_2$$

dv'_1 et dv'_2 étant les éléments de volume du nouvel espace. L'intégrale coulombienne J_{ab}^0 est donc de la forme:

$$J_{ab}^0 = \zeta (1 - \tau^2)^3 F_{ab}(\varrho, \tau) .$$

La fonction F_{ab} dépend seulement de la *nature* des orbitales a et b .

Le facteur de réduction λ correspondant à cette intégrale est fonction de la distance R_{AB} c'est-à-dire du paramètre ϱ . Il est donc aussi fonction de l'intégrale J_{ab}^0 elle-même. Nous pouvons le développer suivant les puissances de $\frac{F_{ab}(\varrho, \tau)}{F_{ab}(0, \tau)}$, $F_{ab}(0, \tau)$ étant la valeur correspondant à l'intégrale monocentrique. On a:

$$\lambda_{ab}(\varrho, \tau) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n(\tau) \left[\frac{F_{ab}(\varrho, \tau)}{F_{ab}(0, \tau)} \right]^n .$$

A l'origine:

$$\lambda_{ab}(0, \tau) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n(\tau) .$$

Donc la somme $\sum A_n$ a un sens. Comme, quelle que soit la valeur de τ , on a toujours: $0 < F_{ab}(\varrho, \tau) < F_{ab}(0, \tau)$, c'est-à-dire:

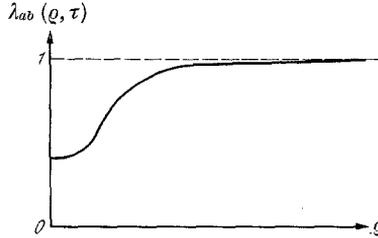
$$0 < \frac{F_{ab}(\varrho, \tau)}{F_{ab}(0, \tau)} < 1$$

le développement envisagé pour λ est convergent.

L'expression ainsi obtenue pour λ va nous permettre de préciser l'allure de sa variation en fonction de la distance. En particulier nous avons :

$$\frac{\partial \lambda_{ab}(\varrho, \tau)}{\partial \varrho} = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n A_n [F_{ab}(\varrho, \tau)]^{n-1}}{[F_{ab}(0, \tau)]^n} \frac{\partial F_{ab}(\varrho, \tau)}{\partial \varrho}.$$

Or pour $\varrho = 0$, $\frac{\partial F_{ab}(\varrho, \tau)}{\partial \varrho}$ est nul. (Voir les fonctions explicites dans [16].) Il en résulte : $\left(\frac{\partial \lambda_{ab}(\varrho, \tau)}{\partial \varrho}\right)_{\varrho=0} = 0$. De même pour ϱ infini. D'où l'allure de la variation du facteur de réduction λ en fonction de la distance :



Le fait que la tangente à l'origine soit horizontale n'a rien de surprenant. En effet, intuitivement, on s'attend à trouver pour la courbe de variation de l'intégrale J_{ab} avec la distance, une courbe analogue à celle donnant la variation de J_{ab}^0 , c'est-à-dire que le développement de J_{ab} commence en ϱ^2 comme celui de J_{ab}^0 et par conséquent celui du quotient $\lambda_{ab} = J_{ab}/J_{ab}^0$.

D'autre part, on remarquera que puisque λ est toujours plus petit que 1, la somme

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n(\tau) \left[\frac{F(\varrho, \tau)}{F(0, \tau)} \right]^n$$

est toujours positive. Or pour ϱ infini, cette somme est nulle. On en déduit donc que le coefficient A_1 , au moins, est positif.

Nous allons maintenant essayer de préciser la relation entre λ et τ . Pour cela, écrivons l'expression de J_{ab} en se plaçant dans l'espace déduit de l'espace initial par l'affinité ζ :

$$J_{ab}(\varrho, \tau) = \zeta(1 - \tau^2)^3 \iint \xi_a^2 [(1 + \tau) \varrho_1] \frac{f^2(r_{12})}{\varrho_{12}} \xi_b^2 [(1 - \tau) \varrho_2] dv'_1 dv'_2.$$

La fonction $f(r_{12})$ dans le nouvel espace envisagé s'écrit : $f\left(\frac{\varrho_{12}}{\zeta}\right)$ soit $f_1(\varrho_{12}, \zeta)$.

Or la condition de normalisation :

$$\begin{aligned} & \iint \chi_a^2(1) f^2(r_{12}) \chi_b^2(2) dv_1 dv_2 \\ &= (1 - \tau^2)^3 \iint \xi_a^2 [(1 + \tau) \varrho_1] f_1^2(\varrho_{12}, \zeta) \xi_b^2 [(1 - \tau) \varrho_2] dv'_1 dv'_2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

doit être satisfaite *quelle que soit la valeur de ζ* , donc $f_1(\varrho_{12}, \zeta)$ ne dépend pas en réalité de ζ . Ce résultat était à prévoir : étant donné les propriétés générales de la fonction f , ζ^{-1} joue en fait le rôle de l'unité de longueur. Si nous traitions un problème d'électrostatique classique, nous remplacerions de même le potentiel r_{12}^{-1} par ϱ_{12}^{-1} . C'est pourquoi nous écrirons simplement $f(\varrho_{12})$.

L'intégrale J_{ab} peut donc être mise sous la forme:

$$J_{ab} = \zeta (1 - \tau^2)^3 G_{ab}(\varrho, \tau)$$

en introduisant une fonction G_{ab} ne dépendant que de la *nature* des orbitales a et b . Le facteur de réduction λ s'écrit alors:

$$\lambda_{ab}(\varrho, \tau) = \frac{G_{ab}(\varrho, \tau)}{F_{ab}(\varrho, \tau)}$$

En particulier, pour les intégrales monocentriques J_{aa} portant sur des orbitales de même nature et identiques ($\tau = 0$), le facteur de réduction $G_{ab}(0,0)/F_{ab}(0,0)$ est *indépendant* de la charge effective Z_a de cette orbitale, c'est-à-dire de la nature de l'atome A considéré, fait en accord avec l'expérience que nous avons déjà eu l'occasion de souligner [4].

Cas particulier où les orbitales a et b sont de même nature

Nous allons maintenant nous intéresser à un cas particulièrement important, celui où les orbitales a et b sont de même nature, leurs charges effectives Z pouvant être différentes. Ce sera le cas par exemple où a et b sont toutes deux des orbitales $2p_\pi$, $2p_{\pi'}$ ou $2p_\sigma$ pointant l'une vers l'autre. Dans ce cas les fonctions ξ_a et ξ_b sont identiques. On peut sans changer la valeur de l'intégrale coulombienne permuter les indices a et b . τ se change en $-\tau$. Il en résulte les identités suivantes:

$$\begin{aligned} J_{ab} &= \zeta (1 - \tau^2)^3 G_{ab}(\varrho, \tau) = \zeta (1 - \tau^2)^3 G_{ab}(\varrho, -\tau) \\ J_{ab}^0 &= \zeta (1 - \tau^2)^3 F_{ab}(\varrho, \tau) = \zeta (1 - \tau^2)^3 F_{ab}(\varrho, -\tau) \end{aligned}$$

Les fonctions F et G sont donc dans ce cas des fonctions *paires* en τ . On peut d'ailleurs vérifier directement ce résultat pour les diverses fonctions F à partir des formules explicites données par ROOTHAAAN [16]. Il en résulte que le facteur de réduction λ est aussi une fonction paire de τ . Par conséquent on a de même:

$$A_n(-\tau) = A_n(\tau).$$

Le calcul direct de $F_{ab}(\varrho, \tau)$ montre que le coefficient α de τ^2 dans le développement de cette fonction par rapport à τ :

$$F_{ab}(\varrho, \tau) = F_{ab}(\varrho, 0) [1 - \alpha \tau^2 + \dots]$$

est de l'ordre de 1 pour les distances interatomiques usuelles ($\varrho \sim 4$) et décroît avec la distance. Il en est certainement de même pour le coefficient β du développement de G :

$$G_{ab}(\varrho, \tau) = G_{ab}(\varrho, 0) [1 - \beta \tau^2 + \dots]$$

Comme β doit être assez voisin de α , la différence $|\beta - \alpha|$ doit être nettement inférieure à l'unité. D'autre part, τ n'est jamais très grand, il vaut par exemple 0,167 pour le couple d'atomes carbone-oxygène (soit $\tau^2 < 0,03$), pour les couples carbone-azote ou azote-oxygène, il est encore plus petit. Par conséquent dans le développement de λ :

$$\lambda_{ab}(\varrho, \tau) = \lambda_{ab}(\varrho, 0) [1 - (\beta - \alpha)\tau^2 + \dots]$$

on peut négliger le terme en τ^2 et écrire:

$$\lambda_{ab}(\varrho, \tau) \sim \lambda_{ab}(\varrho, 0)$$

si bien que le facteur de réduction ne dépend pratiquement que du paramètre

$$\varrho = \frac{1}{2}(\zeta_a + \zeta_b) R_{AB} .$$

Comparaison entre les facteurs de réduction relatifs à des intégrales portant sur des orbitales π et π'

Soient a , a' , b et b' les orbitales de type π et π' portées respectivement par les atomes A et B . Entre les intégrales coulombiennes (aa, bb) , $(aa, b'b')$, $(a'a', bb')$ calculées classiquement, on a la relation :

$$(aa, bb) - (aa, b'b') = 2(a'a', bb') .$$

Cette relation due aux parties angulaires des orbitales atomiques est aussi vraie entre les intégrales calculées compte tenu de la fonction $f(r)$.

Posons : $(aa, bb) = I + (a'a', bb')$

$$(aa, b'b') = I - (a'a', bb')$$

les intégrales étant calculées classiquement. En introduisant les facteurs de réduction correspondant, on a :

$$\lambda_{ab} [I + (a'a', bb')] - \lambda_{ab'} [I - (a'a', bb')] = 2\lambda_{a'a'} (a'a', bb')$$

Soit :

$$\lambda_{ab} - \lambda_{ab'} = [2\lambda_{a'a'} (a'a', bb') - \lambda_{ab} - \lambda_{ab'}] \frac{(a'a', bb')}{I} .$$

Pour une distance nulle et pour $\tau = 0$, le rapport $(a'a', bb')/I$ vaut 0,051; pour les distances usuellement rencontrées dans les molécules, ϱ est supérieur à 4, toujours pour $\tau = 0$, ce rapport vaut 0,015; pour $\varrho = 6$, il vaut 0,005. Comme les divers facteurs de réduction λ entrant dans le crochet sont compris entre 0 et 1 d'une part et que d'autre part ils ne sont certainement pas très différents, le terme entre crochet est en module au plus de l'ordre de l'unité; par conséquent, pour les distances usuellement rencontrées dans les molécules, on peut, à quelques millièmes près, confondre les deux facteurs de réduction λ_{ab} et $\lambda_{ab'}$ ainsi que celui relatif à l'intégrale $(a'a', bb')$ à cause de la relation qui lie les trois intégrales coulombiennes.

A l'appui de cette conclusion, nous pouvons remarquer que l'évaluation expérimentale des intégrales $(\pi\pi, \pi\pi)$, $(\pi\pi, \pi'\pi')$ selon le procédé que nous avons précédemment indiqué et sur lequel nous reviendrons plus loin, fournit pour l'atome de carbone les valeurs suivantes : 9,82 et 8,57 eV, valeurs qui correspondent à des facteurs de réduction respectifs : 0,57 et 0,56. Ces nombres montrent que pratiquement, déjà pour une distance R_{AB} nulle, les facteurs de réduction sont les mêmes. Par conséquent, avec une excellente approximation nous avons $\lambda_{ab} = \lambda'_{ab}$ pour des distances non nulles.

Confrontation avec le calcul de λ utilisé pratiquement

Pratiquement, dans l'ignorance totale où nous sommes en ce qui concerne la fonction $f(r)$, nous avons jusqu'ici tourné la difficulté du calcul du facteur de réduction λ en supposant que *tout se passait* comme si les charges effectives Z étaient réduites par le facteur λ (0,0), c'est-à-dire que le calcul d'une intégrale coulombienne portant sur des orbitales a et b de charges effectives respectives Z_a

et Z_b , compte tenu de la fonction $f(r)$, se ramène à celui de l'évaluation de l'intégrale classique ($aa \mid 1/r \mid bb$), les charges effectives étant :

$$Z'_a = \lambda (0,0) Z_a \text{ et } Z'_b = \lambda (0,0) Z_b .$$

Dans ces conditions, on a :

$$(aa, bb) = \zeta \lambda (0,0) (1 - \tau^2)^3 F_{ab} [\lambda (0,0) \varrho, \tau] ,$$

τ restant inchangé.

A l'origine, pour l'intégrale monocentrique, on a :

$$(aa, aa) = \zeta \lambda (0,0) F_{ab} (0,0)$$

soit :

$$\iint a^2 (1) \frac{f^2(r_{12})}{r_{12}} a^2 (2) dv_1 dv_2 = \lambda (0,0) \iint a^2 (1) \frac{1}{r_{12}} a^2 (2) dv_1 dv_2 .$$

On retrouve bien le fait que l'intégrale monocentrique est proportionnelle à ζ , le facteur de proportionnalité ne dépendant que de la nature de l'orbitale ou, ce qui revient au même, que le facteur de réduction est indépendant pour des orbitales de type donné de l'atome considéré.

Pour ϱ très grand, l'intégrale (aa, bb) ainsi calculée se comporte comme $\zeta \lambda (0,0)/\varrho \lambda (0,0) = R^{-1}$ comme il se doit.

Nous avons alors admis que l'expression :

$$(aa, bb) = \iint a^2 (1) z_a \frac{1}{r_{12}} b^2 (2) z_b dv_1 dv_2$$

satisfaisante à l'origine et à l'infini, était valable pour toutes les valeurs de ϱ . Cette généralisation peut évidemment paraître plutôt osée. Nous allons voir qu'elle satisfait aux diverses conditions que nous venons de mettre en évidence en ce qui concerne le facteur de réduction.

Désignons par λ' le facteur de réduction et par J'_{ab} l'intégrale calculée par ce procédé :

$$\lambda' (\varrho, \tau) = \frac{J'_{ab}}{J_{ab}^0} = \lambda (0,0) \frac{F[\lambda (0,0) \varrho, \tau]}{F (\varrho, \tau)} .$$

Au voisinage de l'origine, nous avons :

$$F (\varrho, \tau) = F (0, \tau) + \frac{1}{2} \varrho^2 \frac{\partial^2 F (0, \tau)}{\partial \varrho^2} + \dots$$

et

$$F [\lambda (0,0) \varrho, \tau] = F (0, \tau) + \frac{1}{2} \lambda^2 (0,0) \varrho^2 \frac{\partial^2 F (0, \tau)}{\partial \varrho^2} + \dots .$$

D'où :

$$\lambda' (\varrho, \tau) = \lambda (0,0) [1 + \varrho^2 (\dots)] .$$

La courbe représentant le facteur de réduction λ' a donc bien une tangente à l'origine horizontale.

D'autre part il est facile de voir que $\lambda' (\varrho, \tau)$ est une fonction croissante de ϱ .

Enfin, lorsque les orbitales a et b sont de même nature, nous avons vu que J_{ab}^0 est une fonction paire de τ , il en est donc de même pour J'_{ab} et par conséquent, pour le facteur λ' comme l'exige la théorie générale :

$$\lambda' (\varrho, -\tau) = \lambda' (\varrho, \tau) .$$

On voit donc que le procédé utilisé jusqu'ici fournit un facteur de réduction qui satisfait à toutes les propriétés générales requises. Les bons résultats obtenus justifient *a posteriori* le procédé, nous allons cependant essayer de donner, sinon une démonstration complète, mais au moins un essai de justification théorique.

Nous nous placerons pour simplifier dans le cas d'orbitales de type π . Nous pouvons écrire :

$$a^2(1) f^2(r_{12}) b^2(2) = [a^2(1) + \sum \alpha_k(2) a(1) a_k(1)] [b^2(2) + \sum \beta_k(1) b(2) b_k(2)]$$

a_k et b_k étant des orbitales atomiques excitées de même symétrie que les orbitales a et b . Les coefficients α et β sont respectivement fonctions des distances r_{A_2} et r_{B_1} et de la nature des orbitales a et b . Développons les potentiels créés par les répartitions continues: $b^2(2)$ et $b(2) b_k(2)$ suivant les termes mono-, di- et quadripolaires en prenant pour origine le noyau B :

$$\int \frac{1}{r_{12}} b^2(2) dv_2 = \frac{1}{r_{B_1}} + \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_{B_1}^3} Q + \dots$$

$$\int \frac{1}{r_{12}} b(2) b_k(2) dv_2 = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_{B_1}^3} Q_k + \dots$$

On notera que la partie angulaire $3 \cos^2 \theta - 1$ est la même pour toutes les intégrales, les diverses densités $b^2(2)$, $b(2) b_k(2)$... ayant toutes un axe de révolution et le plan perpendiculaire à cet axe passant par le noyau B étant un plan de symétrie puisque les orbitales b_k sont de même symétrie que l'orbitale initiale b . Le potentiel créé par l'électron 2 s'écrit donc :

$$\frac{1}{r_{B_1}} + \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_{B_1}^3} [Q + \sum \beta_k(r_{B_1}) Q_k] + \dots$$

A la précision du développement nous pouvons remplacer $\beta_k(r_{B_1})$ par la valeur moyenne qu'il prend lorsque la distance r_{B_1} varie de zéro à l'infini. Or au second ordre près :

$$\beta_k(r_{B_1}) = \int b(2) b_k(2) f(r_{12}) dv_2$$

La valeur moyenne cherchée ne dépend donc que de l'orbitale b . Ce qui nous permet d'écrire que le potentiel créé par l'électron 2 est :

$$\frac{1}{r_{B_1}} + \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_{B_1}^3} [Q + \sum \bar{\beta}_k Q_k] + \dots$$

les constantes introduites: Q , Q_k , $\bar{\beta}_k$, ne dépendant que de la nature de l'orbitale b . Ce potentiel s'identifie à celui créé par une orbitale b' de même nature que l'orbitale b mais correspondant à une charge effective Z' différente :

$$\frac{1}{r_{B_1}} + \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_{B_1}^3} Q' + \dots$$

Q' étant le terme quadripolaire correspondant.

De même pour l'électron 1 décrit par la répartition :

$$a^2(1) + \sum \alpha_k(2) a(1) a_k(1)$$

Si bien que l'on obtient la relation :

$$\iint a^2_{Z_a}(1) \frac{f^2(r_{12})}{r_{12}} b^2_{Z_b}(2) dv_1 dv_2 = \iint a^2_{Z'_a}(1) \frac{1}{r_{12}} b^2_{Z'_b}(2) dv_1 dv_2$$

D'autre part, les termes Q , Q_k , sont proportionnels à Z^{-2} , le coefficient de proportionnalité ne dépendant que de la nature de l'orbitale, par conséquent :

$$Q + \sum \bar{\beta}_k Q_k = A Z^{-2} \text{ et } Q' = A' Z'^{-2}$$

c'est-à-dire que le rapport Z'/Z ne dépend que de la nature de l'orbitale et non de sa charge effective. Par conséquent, nous avons l'identité :

$$\frac{Z'_a}{Z_a} = \frac{Z'_b}{Z_b} .$$

Le facteur de réduction des charges effectives est donc indépendant de τ . En particulier, on en déduit que pour l'intégrale monocentrique le facteur de réduction $\lambda(0, \tau)$ est indépendant de τ . On vérifie immédiatement que notre procédé satisfait à cette condition. En effet l'expression précédemment obtenue pour λ' donne pour $\tau = 0$:

$$\lambda'(0, \tau) = \lambda(0, 0) .$$

Expérimentalement nous n'avons malheureusement pas semble-t-il le moyen de vérifier cette relation car τ est nul pour les intégrales monocentriques.

En résumé, nous voyons que pour le calcul des intégrales coulombiennes entre orbitales de même nature, tout se passe comme si les charges effectives étaient réduites par un facteur constant $\lambda(0, 0)$, facteur que nous avons jusqu'ici déterminé à partir de la valeur de l'intégrale monocentrique évaluée expérimentalement.

Evaluation du facteur $\lambda(0, 0)$

Nous rappellerons d'abord brièvement le procédé que nous avons utilisé jusqu'ici pour évaluer le facteur $\lambda(0, 0)$ [4].

Considérons un édifice atomique (atome neutre ou ionisé) dans un état de valence tel que l'orbitale a soit simplement occupée. Soit Z la charge effective correspondante. L'énergie électronique totale est de la forme :

$$E_c + \Delta + I_{aa} .$$

E_c est l'énergie du coeur calculée à partir des orbitales atomiques, Δ la correction due à la corrélation entre les électrons et I_{aa} l'intégrale monoélectronique de coeur.

Dans l'édifice obtenu en arrachant l'électron de l'orbitale a , la charge effective Z est modifiée d'après les règles de Slater. L'énergie totale est donc de la forme :

$$E_c(1 + \varepsilon_c) + \Delta^+ .$$

Lorsque deux électrons occupent l'orbitale a , le coeur restant inchangé, l'énergie est :

$$E_c(1 - \varepsilon_c) + \Delta^- + 2 I_{aa}(1 - \varepsilon') + J_{aa}(1 - \varepsilon) .$$

ε , variation relative du Z se déduit des règles de Slater. En revanche nous n'avons pas le moyen simple pour évaluer les coefficients ε_c et ε' . Cependant il est certain qu' ε' n'est pas très différent de ε , aussi négligerons-nous la différence $\varepsilon' - \varepsilon$.

D'où la valeur de l'énergie d'ionisation :

$$\mathcal{I} = - I_{aa} + [\varepsilon_c E_c + \Delta^+ - \Delta]$$

et celle de l'affinité électronique :

$$\mathcal{A} = -I_{aa}(1 - 2\varepsilon) - J_{aa}(1 - \varepsilon) + [\varepsilon_c E_c + \Delta - \Delta^-] .$$

Or on sait d'après le théorème de Koopmans que $\mathcal{I} = -I_{aa}$, c'est-à-dire que

$$\varepsilon_c E_c + \Delta^+ - \Delta = 0 \quad [10] .$$

D'autre part, dans un atome l'énergie de corrélation est pratiquement proportionnelle au nombre d'électrons [2], donc $(\Delta^+ - \Delta) \sim (\Delta - \Delta^-)$ si bien que $\varepsilon_c E_c + \Delta - \Delta^- = (\Delta - \Delta^+) - (\Delta^- - \Delta)$ est négligeable. Donc :

$$\mathcal{I} = -I_{aa}$$

$$\mathcal{A} = -I_{aa}(1 - 2\varepsilon) - J_{aa}(1 - \varepsilon) .$$

Soit :

$$J_{aa} = (\mathcal{I} - \mathcal{A}) - \varepsilon(\mathcal{I} + \mathcal{A}) .$$

De même, si l'on considère un édifice atomique dans lequel l'orbitale a est occupée par deux électrons, \mathcal{I}_1 et \mathcal{I}_2 étant les énergies de première et seconde ionisation de cet édifice, on a :

$$J_{aa} = (\mathcal{I}_2 - \mathcal{I}_1) - 2\varepsilon\mathcal{I}_2 .$$

Ces formules permettent de calculer de plusieurs façons différentes une même intégrale J_{aa} en utilisant des états de valence différents. D'autre part, en opérant de même pour plusieurs atomes, on obtient une série de valeurs pour des Z différents. Les divers rapports J_{aa}/Z ainsi obtenus pour une orbitale de type donné doivent être égaux. En fait, d'une part à cause de l'incertitude qui plane sur certaines valeurs expérimentales et d'autre part à cause de l'insuffisance des formules utilisées qui ne sont que des développements au premier ordre en ε , on observe une certaine dispersion pour les valeurs du rapport $\lambda(0,0) \sim J_{aa}/Z$. Nous prendrons la moyenne des diverses valeurs obtenues.

Par exemple, pour l'intégrale J_{1s-1s} , la série He , Li^+ , Be^{++} , B^{+++} et C^{++++} fournit la valeur moyenne :

$$\lambda(0,0) = 0,48 \pm 0,06 .$$

Pour une orbitale $2p$, des divers états de valence des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, on tire :

$$J_{aa}/Z = 3,02 \pm 0,07 \text{ eV} \quad \text{soit : } \lambda(0,0) = 0,57 \pm 0,01 .$$

Ce qui revient à adopter pour charge fictive Z' : 1,85 pour le carbone, 2,20 pour l'azote et 2,58 pour l'oxygène, l'incertitude étant de l'ordre de 2% au maximum, incertitude qui n'a aucune répercussion sensible sur les valeurs numériques obtenues pour les charges électroniques ou les énergies de transitions dans les molécules.

Pour évaluer le facteur relatif aux orbitales $2s$, nous utiliserons les ions Be^+ , B^{++} et C^{+++} . On obtient $\lambda(0,0) = 0,45 \pm 0,01$ en se référant à l'orbitale hydrogénoïde avec noeud et non à celle de Slater.

Il est d'ailleurs intéressant de signaler qu'on peut *théoriquement* retrouver les valeurs obtenues expérimentalement pour le facteur $\lambda(0,0)$. Pour celà, nous utiliserons les règles de Slater dans des édifices atomiques possédant deux électrons au plus sur la couche électronique considérée. Nous négligerons l'énergie de

corrélation dans l'état où le système possède deux électrons sur cette couche. En effet celle-ci est à peu près constante et de l'ordre de l'électron-volt, par conséquent elle n'apparaît que comme une faible correction devant le terme principal qui est de l'ordre de plusieurs centaines d'électron-volt dès que la charge nucléaire à laquelle sont soumis ces électrons est assez élevée. Pour un édifice formé d'un noyau de charge N et d'un électron $1s$ correspondant à la charge effective Z , l'énergie électronique est :

$$\frac{Z^2}{2} - ZN.$$

Lorsque deux électrons occupent le niveau $1s$, l'énergie est :

$$Z^2 (1 - \varepsilon)^2 - 2NZ(1 - \varepsilon) + AZ(1 - \varepsilon)$$

l'intégrale coulombienne classique étant de la forme: $J^0 = AZ$. Il est facile de voir qu'au second ordre près en ε , l'intégrale coulombienne est $J = Z(A - s)$, s étant la constante d'écran relative aux électrons $1s$. Le facteur de réduction est :

$$\lambda(0,0) = \frac{J}{J^0} = 1 - \frac{s}{A}.$$

Or $A = 5/8$ et $s = 5/16$. D'où: $\lambda(0,0) = 0,50$.

De même pour un atome dans lequel les électrons utilisent le niveau $2p$; avec un électron l'énergie est :

$$\frac{Z^2}{8} - \frac{NZ}{4}$$

et avec deux électrons :

$$\frac{Z^2}{4} (1 - \varepsilon)^2 - \frac{NZ}{2} (1 - \varepsilon) + \frac{AZ}{2} (1 - \varepsilon).$$

D'où l'on tire, au second ordre près en ε :

$$J = Z \left(\frac{A}{2} - \frac{s}{4} \right).$$

Comme

$$J^0 = A \frac{Z}{2}, \lambda(0,0) = 1 - \frac{s}{2A}.$$

Or

$$s = 0,35 \text{ et } A = 0,39.$$

D'où :

$$\lambda(0,0) = 0,56.$$

Pour les électrons $2s$, en utilisant l'orbitale vraie avec noeud, les formules précédentes restent valables, seule la valeur de A est modifiée, elle vaut $0,31$. D'où :

$$\lambda(0,0) = 0,44.$$

On voit donc que l'accord avec l'expérience est remarquable. Cette façon de procéder pourra nous servir lorsque les données expérimentales nous feront défaut.

Une relation pratique

Pour terminer nous signalerons une relation empirique simple qui permet de calculer le facteur de réduction dans le cas d'orbitales $2p_z$ correspondant à la même charge effective $[I]$:

$$\lambda(q, 0) = \frac{q^2 - 0,806q + 7,445}{q^2 - 0,839q + 13,106} \text{ avec } q = Zr / 2a_0.$$

D. Calcul des intégrales biélectroniques ioniques, d'échange et polycentriques

A première vue, le problème de l'évaluation des intégrales biélectroniques ioniques, d'échange et polycentriques ne paraît pas se poser dans le cadre de la méthode L.C.A.O. améliorée puisque, utilisant des orbitales atomiques orthogonales, toutes ces intégrales sont nulles. En fait, ces intégrales sont négligées moyennant deux hypothèses :

1. l'approximation de Mulliken est valable d'une façon satisfaisante pour les intégrales calculées classiquement sans tenir compte de la corrélation

2. cette approximation reste valable lorsqu'on introduit la fonction $f(r)$.

Nous allons examiner successivement ces deux points.

Validité de l'approximation de Mulliken

Plaçons nous dans le cas d'orbitales π identiques ($\tau=0$) : a et b . L'approximation de Mulliken [11] s'écrit pour les intégrales ioniques :

$$(aa, ab) = \frac{1}{2} [(aa, aa) + (aa, bb)] S_{ab} .$$

Pour $g=4$ par exemple, le calcul direct donne (en unités atomiques) :

$(aa, ab) = 0,086 Z/2$ alors que la formule de Mulliken donne 0,087. Pour $g=5$, on a de même respectivement 0,045 et 0,047, etc. . . . Pour des distances correspondant à des atomes non liés, l'écart est négligeable.

Pour les intégrales d'échange, on a :

$$(ab, ab) = [(aa, aa) + (aa, bb)] \frac{S_{ab}^2}{2} .$$

Pour $g=4$, la valeur exacte est 0,026 $Z/2$ alors que la formule approchée donne 0,025.

Quant aux intégrales polycentriques, n'ayant pas de moyen de les calculer exactement, nous ne pouvons pas effectuer de comparaison entre la valeur exacte et celle fournie par cette approximation.

On voit donc que l'approximation de Mulliken fournit une valeur très correcte pour ces divers types d'intégrales, dans le cas au moins d'orbitales identiques.

Effet de l'orthogonalisation des orbitales atomiques

Au lieu d'utiliser les orbitales atomiques des atomes eux mêmes, il est plus commode d'orthogonaliser celles-ci selon le procédé de LANDSHOFF [8] repris plus tard par LÖWDIN [9]. Nous raisonnerons pour simplifier sur le cas de deux atomes. Nous désignerons par une prime (') les orbitales orthogonalisées. Il est facile de voir qu'on a :

$$a'^2 = a^2 - ab S + \frac{1}{4} S^2 (3 a^2 + b^2) + S^4 (\dots)$$

$$a'b' = [ab - \frac{1}{2} S (a^2 + b^2)] (1 + S^2) + S^4 (\dots) .$$

La formule de Mulliken peut être considérée comme un développement au premier ordre en S , nous poserons :

$$ab = \frac{1}{2} (a^2 + b^2) S + \varepsilon_{ab} S^2 .$$

D'où :

$$a'b' = \varepsilon_{ab} S^2 + S^4 (\dots) .$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} (a'^2, a'b') &= S^2 (a^2, \varepsilon_{ab}) - S^3 (ab, \varepsilon_{ab}) + \dots \\ &= S^2 (a^2, \varepsilon_{ab}) + S^4 (\dots) . \end{aligned}$$

Or on a d'autre part :

$$\begin{aligned} \left[a^2, ab - \frac{1}{2} (a^2 + b^2) S \right] &= \left(a^2, \frac{a^2 + b^2}{2} S + \varepsilon_{ab} S^2 - \frac{a^2 + b^2}{2} S \right) \\ &= (a^2, \varepsilon_{ab}) S^2 . \end{aligned}$$

Donc, au troisième ordre en S au moins, la quantité $(a'^2, a'b')$ portant sur les orbitales orthogonalisées est égale à l'écart entre la valeur réelle de l'intégrale (a^2, ab) et celle donnée par l'approximation de Mulliken.

Pour les intégrales d'échange, on a :

$$(a' b', a' b') = S^3 (\varepsilon_{ab}, \varepsilon_{ab})$$

c'est-à-dire zéro au quatrième ordre au moins en S .

De même les intégrales polycentriques sont nulles à la précision de la formule de Mulliken. Comme de toutes façons elles sont faibles, l'erreur commise est absolument négligeable.

Introduction de la fonction $f(r)$

Raisonnons par exemple sur l'intégrale tricentrique :

$$(aa, bc) = \iint a^2 (1) \frac{f^2(r_{12})}{r_{12}} b (2) c (2) dv_1 dv_2 .$$

Nous avons :

$$a^2 (1) f^2 (r_{12}) b (2) c (2) = [a^2 (1) + 2 \sum \alpha_k (2) a (1) a_k (1)] b (2) c (2)$$

avec :

$$2 \alpha_k (2) = \int a (1) f^2 (r_{12}) a_k (1) dv_1 .$$

Soit :

$$\begin{aligned} (aa, bc) &= \iint a^2 (1) \frac{1}{r_{12}} b (2) c (2) dv_1 dv_2 + \\ &+ 2 \sum \iint a (1) a_k (1) \frac{1}{r_{12}} \alpha_k (2) b (2) c (2) dv_1 dv_2 . \end{aligned}$$

D'autre part en posant : $S = S_{bc}$:

$$\begin{aligned} (a^2, b^2 + c^2) \frac{S}{2} &= \frac{S}{2} \iint a^2 (1) \frac{f^2(r_{12})}{r_{12}} [b^2 (2) + c^2 (2)] dv_1 dv_2 \\ &= \frac{S}{2} \iint a^2 (1) \frac{1}{r_{12}} [b^2 (2) + c^2 (2)] dv_1 dv_2 + \\ &+ S \sum \iint a (1) a_k (1) \frac{1}{r_{12}} \alpha_k (2) [b^2 (2) + c^2 (2)] dv_1 dv_2 . \end{aligned}$$

D'où la différence :

$$(a^2, bc) - \frac{1}{2} S (a^2, b^2 + c^2)$$

$$\begin{aligned}
&= \iint a^2(1) \frac{1}{r_{12}} \left[b(2)c(2) - S \frac{b^2(2) + c^2(2)}{2} \right] dv_1 dv_2 + \\
&+ 2 \sum \iint a(1) a_k(1) \frac{1}{r_{12}} \alpha_k(2) \left[b(2)c(2) - S \frac{b^2(2) + c^2(2)}{2} \right] dv_1 dv_2 \\
&= \left(a^2 \left| \frac{1}{r} \right| bc - \frac{b^2 + c^2}{2} S \right) + 2 \sum \bar{\alpha}_k S^2 (aa_k \left| \frac{1}{r} \right| bc)
\end{aligned}$$

en désignant par $\bar{\alpha}_k$ une valeur moyenne prise pour $\alpha_k(2)$. Les termes sous le signe Σ sont très faibles puisque $\bar{\alpha}_k$ est petit, les orbitales a et a_k étant orthogonales et que de plus ils sont en S^2 . Donc au second ordre on a :

$$\left(a^2 \left| \frac{f^2}{r} \right| bc - \frac{b^2 + c^2}{2} S \right) = \left(a^2 \left| \frac{1}{r} \right| bc - \frac{b^2 + c^2}{2} S \right)$$

c'est-à-dire que l'approximation de Mulliken s'applique avec la même précision aux intégrales calculées compte tenu de la fonction $f(r)$ qu'aux intégrales calculées classiquement.

E. Calcul des intégrales de coeur

Position du problème

Nous avons vu dans la partie **B** que l'introduction de la corrélation équivaut à la modification des termes biélectroniques de l'hamiltonien. En particulier nous avons montré que l'expression littérale des termes I_i — et par conséquent celle des termes atomiques $I_{pq} = \int p(\mu) I(\mu) q(\mu) dv_\mu$ — n'était pas modifiée. Nous allons maintenant examiner le problème de plus près et voir qu'en fait la situation est un peu plus complexe.

L'opérateur $I(\mu)$ est la somme de l'opérateur cinétique $T(\mu)$ et de l'opérateur potentiel de squelette $U(\mu)$. Si l'on considère l'ensemble des électrons, le potentiel U est celui créé par les noyaux :

$$U(\mu) = \sum_K - \frac{N_K}{r_{K\mu}} ,$$

N_K étant la charge nucléaire du noyau K et $r_{K\mu}$ la distance du noyau K à l'électron μ . Les intégrales cinétiques (T, pq) et de coeur $\left(\frac{1}{r_K}, pq \right)$ qui apparaissent conservent leur valeur classique. Mais si l'on considère seulement le problème des électrons π placés dans le champ des noyaux, des électrons internes et des électrons σ , les intégrales de coeur qui apparaissent, bien qu'entrant dans les termes I doivent être modifiées. En effet, dans l'expression classique :

$$I_{pq} = S_{pq} W_q + \sum_{R \neq Q} (R^+, pq)$$

R^+ représente le potentiel créé par l'atome R dépouillé de ses électrons π (un ou deux selon les cas), c'est-à-dire par une charge non ponctuelle mais délocalisée [5] et d'autre part certainement différente de celle provenant d'un atome isolé ionisé.

Il est à remarquer que PARR et PARISER avaient eux aussi été amenés à modifier la valeur des intégrales de coeur. En particulier, utilisant la décomposition de GOEPPERT-MAYER et SKLAR pour l'intégrale (A^+, bb) :

$$(A^+, bb) = (A, bb) - (aa, bb)$$

et en négligeant l'intégrale (A, bb) qui est faible devant la coulombienne, ils réduisaient l'intégrale de coeur (A^+, bb) , ou plutôt sa valeur absolue puisque cette intégrale est négative, dans les mêmes proportions que l'intégrale biélectronique (aa, bb) . Quant aux intégrales (A^+, ab) ils adoptaient des valeurs ajustées sur l'expérience, inférieures en valeur absolue à celles évaluées classiquement.

En essayant de tenir compte de la corrélation entre les électrons, la première idée qui vient à l'esprit est d'utiliser le développement du potentiel en fonction de celui créé par les électrons placés sur les diverses orbitales atomiques t et par le noyau:

$$R^+ = -\frac{N}{r} + \sum n_i \left(J - \frac{1}{2} K \right)_{t_i}$$

et de réduire les termes biélectroniques selon les procédés décrits plus haut. Dans ces conditions, le terme en $1/r$ n'est pas affecté et les intégrales (R^+, pq) augmentent considérablement en valeur absolue, ce qui conduit à des résultats numériques inacceptables, en ce qui concerne les énergies de transition entre autres. D'autre part les valeurs obtenues pour les intégrales (A^+, bb) sont en contradiction complète avec la relation de Goeppert-Mayer et Sklar qui exige qu'elles soient de l'ordre de $-(aa, bb)$.

Dans l'ignorance de l'expression exacte de ces termes, nous avons été amené à calculer classiquement les diverses intégrales (A^+, bb) et (A^+, ab) et à les réduire par le même facteur λ_{ab} que les intégrales coulombiennes, les intégrales tricentriques (A^+, bc) étant approximées par la formule: $1/2 [(A^+, bb) + (A^+, cc)] S_{bc}$. Cette façon plutôt arbitraire de procéder n'avait jusqu'ici d'autre justification que la validité des résultats obtenus à partir de celle-ci. Nous allons essayer de montrer son fondement théorique.

Effet de la corrélation entre les électrons σ et π

De même que deux électrons de la classe π ne peuvent se trouver au même point, nous ne pouvons pas trouver un électron π en un point où la densité des particules constituant un coeur n'est pas nulle. Si bien que la théorie classique qui considère comme indépendant le coeur A^+ et l'électron μ décrit par l'orbitale b par exemple, ne fournit qu'une représentation assez grossière de la réalité. De même que pour calculer l'intégrale coulombienne (aa, bb) qui représente l'énergie d'interaction entre les deux électrons 1 et 2 décrits respectivement par les orbitales a et b , il avait fallu introduire la fonction $f^2(r_{12})$, il faut introduire pour évaluer l'énergie d'interaction entre le coeur A^+ et l'électron μ une fonction $f'^2(r_{A^+\mu})$ qui interdit à l'électron μ de se trouver en un point où se trouve une particule du coeur A^+ . Nous avons donc en désignant par $V^{A^+}(\mu)$ le potentiel créé par la répartition A^+ sur l'électron μ :

$$(A^+, bb) = \int V^{A^+}(\mu) f'^2(r_{A^+\mu}) b^2(\mu) dv_\mu$$

alors que classiquement, en négligeant la corrélation, on avait:

$$(A^+, bb)^0 = \int V^{A^+}(\mu) b^2(\mu) dv_\mu.$$

De même nous aurons:

$$(A^+, ab) = \int V^{A^+}(\mu) f'^2(r_{A^+\mu}) a(\mu) b(\mu) dv_\mu$$

au lieu de :

$$(A^+, ab)^0 = \int V^{A^+}(\mu) a(\mu) b(\mu) dv_\mu .$$

L'effet de la corrélation étant d'éloigner les particules les unes des autres et par conséquent de diminuer leur interaction, comme pour les intégrales (aa, bb) , on doit observer pour les quantités (A^+, bb) et (A^+, ab) une diminution de leur valeur absolue. Si bien que nous poserons :

$$(A^+, bb) = \lambda' (A^+, bb)^0 \text{ et } (A^+, ab) = \lambda'' (A^+, ab)^0$$

λ' et λ'' étant des facteurs inférieurs à l'unité que nous appellerons *facteurs de réduction*.

Evaluation des facteurs de réduction

L'évaluation des facteurs de réduction λ' et λ'' pose un problème théorique très ardu. Nous examinerons d'abord le cas le plus abordable, celui du facteur λ' .

Explicitons d'abord la fonction $f'(r_{A^+ \mu})$ introduite. Le noyau A se trouvant dans le plan nodal de la répartition $b^2(\mu)$, seule la corrélation entre les électrons i du coeur A^+ et l'électron μ apparaît. La fonction $f'(r_{A^+ \mu})$ est donc le produit des diverses fonctions $f(r_{i\mu})$:

$$f'(r_{A^+ \mu}) = \prod_i f(r_{i\mu}) .$$

L'électron μ est décrit par la répartition :

$$\begin{aligned} f'^2(r_{A^+ \mu}) b^2(\mu) &= \prod_i f^2(r_{i\mu}) b^2(\mu) \\ &= b^2(\mu) + 2 \sum \beta_k(A^+) b(\mu) b_k(\mu) . \end{aligned}$$

D'autre part, les diverses intégrales (t_A^2, b^2) correspondant à des orbitales t_A portées par l'atome A de classe π' , σ ou s sont voisines et les facteurs de réduction sont quasiment les mêmes (nous l'avons montré pour les orbitales π' , on le montrerait de même pour les orbitales σ et s). Comme, ainsi que nous l'avons vu plus haut, dans un système polyélectronique la corrélation ne porte que sur une paire d'électrons à la fois, les coefficients $\beta_k(A^+)$ doivent être voisins de ceux qui apparaissent dans le calcul des intégrales (t_A^2, b^2) , c'est-à-dire pratiquement de ceux qui interviennent dans le calcul de l'intégrale (aa, bb) entre électrons π . Comme, enfin, les intégrales $\left(\frac{1}{r_A}, bb\right)$ et (aa, bb) sont voisines, on en conclut que le facteur de réduction λ' ne doit pas être très différent de celui relatif aux intégrales coulombiennes: λ . Résultat conforme à notre hypothèse première.

On notera que dans notre raisonnement nous n'avons pas fait intervenir les électrons internes $1s$ par exemple. En effet lorsqu'on fait un calcul classique sans tenir compte de la corrélation, il revient au même d'introduire explicitement les électrons $1s$ ou de les remplacer par une charge -2 localisée sur le noyau [5]. Ce résultat reste certainement valable lorsqu'on tient compte de la corrélation.

En ce qui concerne la réduction des intégrales (A^+, ab) nous remarquerons tout d'abord que pour les distances usuelles entre atomes liés, ces intégrales sont pratiquement proportionnelles aux produits $S(A^+, bb)$ correspondants dans le calcul classique :

$$(A^+, ab)^0 \simeq K S(A^+, bb)^0 .$$

Par exemple entre atomes de carbone on a les résultats suivants :

d [Å]	K
1,33 à 1,34	2,19
1,39	2,22
1,48	2,26

Si l'on admet, ce qui est très vraisemblable, qu'une telle propriété se conserve lorsqu'on introduit la fonction $f(r)$, nous devons avoir

$$(A^+, ab) \simeq K' S(A^+, bb)$$

c'est-à-dire que le facteur de réduction λ'' des intégrales (A^+, ab) ne doit pas être très différent de celui des intégrales coulombiennes λ .

Pour des distances $A-B$ plus grandes, correspondant à des atomes non liés, la constante K est plus grande (2,8 environ pour des atomes de carbone distants de 3 Å), le facteur de réduction doit donc être légèrement différent de λ_{ab} mais les quantités (A^+, ab) sont faibles (quelques dixièmes d'électron-volt), d'autre part le facteur de réduction λ_{ab} devient voisin de 1:0,93 pour 2,6 Å, λ'' tend aussi vers 1, donc la différence entre λ'' et λ est faible et l'erreur introduite sur les quantités (A^+, ab) est absolument négligeable.

En revanche, pour des distances plus courtes, comme celles rencontrées dans les molécules possédant des atomes triplement liés, la constante K est notablement plus petite (elle tend vers 1 pour des distances nulles), l'erreur introduite risque d'être plus grande. C'est probablement à ce fait que doivent être attribuées les écarts entre la théorie et l'expérience obtenus dans certains dérivés acétyléniques [14].

De même, lorsque les atomes A et B ne sont pas de même nature, la constante K est légèrement différente de celle relative à des atomes de carbone séparés par une distance correspondant à la même valeur du paramètre ρ . Mais ici en plus, se greffe un problème plus compliqué encore, celui du choix des orbitales atomiques de base, problème que nous avons déjà abordé [6] et sur lequel nous reviendrons encore.

On voit donc que l'identification du facteur de réduction λ'' à celui des intégrales coulombiennes n'est qu'une première approximation, convenable certes puisqu'elle conduit à de bons résultats dans l'ensemble, mais qui nécessitera encore des améliorations.

Nous tenons à remercier très vivement le Docteur Chr. K. JØRGENSEN (Cyanamid European Research Institut, Genève) pour les intéressants échanges de vue que nous avons eu sur les divers problèmes évoqués dans cet article ainsi que le Docteur G. BERTHIER (Institut de Biochimie théorique, Paris) et Monsieur H. v. HIRSCHHAUSEN.

Bibliographie

- [1] BONNET, M.: Communication personnelle.
- [2] GREEN, L. C., et al.: *Physic. Rev.* **93**, 273 (1954).
- [3] JULG, A. et al.: *J. Chim. physique* **57**, 19, 63, 434, 490 (1960).
 — *C. R. Acad. Sci.* **251**, 1782 (1960); **252**, 1798 (1961).
 — *J. Chim. physique* **59**, 194, 339, 363, 367, 759, 852 (1962).
 — *Theor. chim. Acta (Berl.)* **1**, 1, 6, 140 (1962/63).
 — *Tetrahedron* **19**, Suppl. **2**, 25 (1963).

- [4] JULG, A. et al.: J. Chim. physique **55**, 413 (1958); **56**, 235 (1959).
- [5] — J. Chim. physique **57**, 19 (1960).
- [6] —, et M. BONNET: Theor. chim. Acta (Berl.) **1**, 1 (1962).
- [7] KUHN, H.: Discussion du Symposium: Status of Quantum Chemistry, Tetrahedron **19**, Suppl. **2**, 41 (1963).
- [8] LANDSHOFF, R.: Z. Physik **102**, 201 (1936). —Physic. Rev. **52**, 246 (1937).
- [9] LÖWDIN, P. O.: J. chem. Physics **18**, 365 (1950).
- [10] MOFFITT, W.: Proc. Roy. Soc. A **202**, 539 (1950).
- [11] MULLIKEN, R. S.: J. Chim. physique **46**, 500, 521 (1949).
- [12] PARISER, R., et R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
- [13] PARR, R. G.: Lettre personnelle (1962); The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, p. 93—94. New York: Benjamin 1963.
- [14] PELLÉGATTI, A.: Diplôme d'études Supérieures, Marseille (1963) (travail à paraître).
- [15] ROOTHAAN, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
- [16] — J. chem. Physics **19**, 1445 (1951).

(Manuscrit reçu le 19 septembre 1963/10 février 1964)