

## Analyse de population dans les calculs LCAO: charges et moments atomiques

DANIEL RINALDI, JEAN-LOUIS RIVAIL et JEAN BARRIOL

Université de Nancy I, Laboratoire de Chimie Théorique\*, 1, rue Grandville, F-54 Nancy, France

Reçu le 9 mars 1971

### *Population Analysis by LCAO Calculations: Charges and Atomic Moments*

The authors show that the dipole moment of a molecule can be reduced to the vector sum of the atomic moments and of a moment due to point charges centred on atoms with a good accuracy. The so defined charges are independent of the coordinate system.

Les auteurs montrent que le moment dipolaire d'une molécule peut, avec une bonne approximation, se réduire à la somme vectorielle des moments atomiques et d'un moment de charges ponctuelles centrées sur les atomes. Les charges ainsi définies sont indépendantes du système d'axes de coordonnées.

Die Autoren zeigen, daß das Dipolmoment von Molekülen als Vektorsumme der Atommomente und eines Moments, das von Punktladungen an den Atomen herrührt, dargestellt werden kann. Die dabei definierten Ladungen sind unabhängig vom Koordinatensystem.

La décomposition d'une propriété moléculaire globale en incréments atomiques est une opération dont le bien fondé est parfois discutable mais dont le résultat intéresse beaucoup le chimiste. La notion de charge électrique portée par un atome présente un intérêt tout particulier car elle permet de simplifier l'approche théorique de nombreux problèmes comme ceux de réactivité chimique, d'interactions entre molécules ou même d'intensité de raies de vibration. Il n'est donc pas étonnant que le problème des charges atomiques ait suscité de nombreux travaux. Dans le cas des électrons  $\pi$ , Mulliken [1] a proposé une solution valable lorsque le recouvrement des orbitales atomiques peut être négligé et l'orthogonalisation de Löwdin [2] permet d'étendre cette définition au cas où ce recouvrement devient plus important. Mais cette dernière solution ne convient plus lorsqu'on s'intéresse aux électrons  $\sigma$  car les orbitales atomiques qui interviennent peuvent être de symétries variées et les recouvrements sont généralement très importants.

C'est ce qui a conduit de nombreux auteurs [3–8] à proposer de nouvelles méthodes de calcul des charges portées par les atomes. Les deux plus récentes, celles de Doggett [7] et de Politzer et Harris [8], semblent particulièrement satisfaisantes mais la première n'est présentée que pour les molécules diatomiques et la seconde ne se prête bien qu'au calcul des charges dans les molécules linéaires.

La méthode de calcul des charges que nous présentons repose sur la même base que celles de Daudel [6] et de Doggett [7] mais est valable dans le cas de molécules multiatomiques de géométrie quelconque.

\* Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 22.

### Principe de la méthode

Le calcul du moment dipolaire d'une molécule neutre nécessite la connaissance du centre de gravité des charges électroniques  $G^-$ , c'est-à-dire du vecteur  $G^-$  dont l'origine est choisie arbitrairement.

Ce vecteur représente la valeur moyenne du rayon vecteur  $q$  calculé pour l'ensemble des  $n$  électrons et si la fonction d'onde est exprimée dans une base d'orbitales atomiques repérées par les indices  $\mu$  et  $\nu$ , on peut écrire:

$$n \cdot G^- = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (RS_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}). \quad (1)$$

$P_{\mu\nu}$  est l'élément de matrice densité,  $R$  est le rayon vecteur définissant la position de l'atome  $r$  porteur de l'orbitale  $\mu$

$$G_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | q - R | \chi_\nu \rangle \quad (2)$$

est un vecteur ayant pour origine l'atome  $r$ .

Cette distribution ne peut pas être décomposée en une distribution de charges ponctuelles centrées sur les atomes car, si  $\chi_\mu$  appartient à un atome  $r$  et  $\chi_\nu$  à un atome  $s$ , le vecteur  $G_{\mu\nu}$  n'est généralement pas colinéaire au segment de droite  $rs$  qui relie les noyaux de ces atomes.

Par ailleurs, ce vecteur n'est pas nul lorsque les deux orbitales  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  sont centrées sur le même atome et de symétrie différente. C'est ce qui se produit en particulier pour des orbitales non liantes qui peuvent avoir une contribution importante au moment dipolaire sans que celle-ci puisse être représentée par une distribution de charges ponctuelles centrées sur des atomes. Dans ce dernier cas, on remarque que les orbitales  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  ont un recouvrement nul.

Dans le cas général, si l'on choisit la direction  $rs$  comme axe de référence d'un trièdre associé à la liaison  $rs$ , on peut décomposer les orbitales  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  qui ne sont pas de type  $s$  en de nouvelles orbitales  $\chi'$  exprimées dans ce nouveau système d'axes. On remarque alors que les orbitales  $\chi'_\mu$  et  $\chi'_\nu$  ayant un recouvrement non nul donnent une composante de  $G_{\mu\nu}$  selon la direction de la liaison et que les autres conduisent à des composantes perpendiculaires à la direction  $rs$ .

Nos remarques permettent de calculer facilement la projection du vecteur  $G_{\mu\nu}$  sur la direction  $rs$  et c'est cette grandeur que nous nous proposons d'utiliser pour définir une distribution de charges ponctuelles sur les atomes  $r$  et  $s$ .

Ecrivons l'expression (1) sous la forme:

$$n \cdot G^- = \sum_r \sum_{\mu, \nu \in r} P_{\mu\nu} G_{\mu\nu} + \sum_{r,s} \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in s} P_{\mu\nu} (RS_{\mu\nu} + T_{\mu\nu}) + \sum_{r,s} \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in s} P_{\mu\nu} N_{\mu\nu}. \quad (3)$$

$N_{\mu\nu}$  représente la composante de  $G_{\mu\nu}$  normale à la direction de la liaison  $rs$ , et  $T_{\mu\nu}$ , la composante de  $G_{\mu\nu}$  selon cette direction

$$\left. \begin{aligned} T_{\mu\nu} &= \frac{G_{\mu\nu} \cdot (S - R)}{|S - R|^2} (S - R) \\ T_{\mu\nu} &= M_{\mu\nu} (S - R) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Les vecteurs  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{R}$  repèrent les atomes  $s$  et  $r$  et dans les sommations (3) les vecteurs  $\mathbf{N}_{\mu\nu}$  et  $\mathbf{T}_{\mu\nu}$  et le scalaire  $M_{\mu\nu}$  sont choisis, par convention, égaux à zéro lorsque les orbitales  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  sont centrées sur le même atome.

On peut donc écrire la relation (3) sous la forme:

$$n \cdot \mathbf{G}^- = \sum_r \mu_a^r + \sum_{r,s} (\mu_L^{rs} + \mu_N^{rs}) \quad (5)$$

le premier terme représente la somme des moments atomiques;  $\mu_L^{rs}$  regroupe les composantes selon  $rs$  des  $\mathbf{G}_{\mu\nu}$  qui se rapportent à cette liaison et  $\mu_N^{rs}$  fait de même avec les composantes normales.

La distribution représentée par  $\mu_L^{rs}$  est comparable à celle que considère Doggett [7] dans les molécules diatomiques et peut être décomposée en une distribution de deux charges ponctuelles centrées sur les atomes  $r$  et  $s$ .

En appelant  $S_{\mu\nu}$  l'intégrale de recouvrement des orbitales  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  posons:

$$\left. \begin{aligned} \xi_{\mu\nu} &= 2(S_{\mu\nu} - M_{\mu\nu}) \\ \xi_{\nu\mu} &= 2M_{\mu\nu} \\ \text{et } \xi_{\mu\mu} &= 1 \end{aligned} \right\}. \quad (6)$$

Il vient:

$$\sum_r \sum_s \mu_L^{rs} = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in s} P_{\mu\nu} (\xi_{\mu\nu} \mathbf{R} + \xi_{\nu\mu} \mathbf{S}) \quad (7)$$

$$= \sum_r \sum_s \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in s} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu} \mathbf{R}. \quad (8)$$

(Les conventions adoptées:  $M_{\mu\nu} = 0$  si  $\mu$  et  $\nu$  appartiennent au même atome et  $\xi_{\mu\mu} = 1$ , permettent de n'exclure aucun terme dans les sommations).

On peut ainsi définir la charge électronique au point défini par  $\mathbf{R}$ :

$$Q_r = \sum_s \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in s} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu}. \quad (9)$$

Cette charge est invariante dans un changement d'axes et la conservation de la charge ( $\sum_r Q_r = N$ ) est respectée. Ces deux propriétés sont démontrées dans l'annexe ci-dessous.

On peut ainsi définir la charge nette  $q_r$  de l'atome  $r$  en retranchant  $Q_r$  au nombre  $Z_r$  d'électrons de cet atome participant aux liaisons:

$$q_r = Z_r - Q_r. \quad (10)$$

le moment dipolaire total de la molécule a pour expression:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= \sum_r \mu_a^r - \sum_r q_r \mathbf{R} + \boldsymbol{\mu}_\perp \\ \text{en posant } \boldsymbol{\mu}_\perp &= \sum_{r,s} \mu_N^{rs}. \end{aligned} \quad (11)$$

Comme prévu, le moment de la molécule ne se réduit pas à  $\boldsymbol{\mu}_c = -\sum_r q_r \mathbf{R}$ , moment des charges ponctuelles. Il faut lui ajouter la somme des moments atomiques ainsi que le terme  $\boldsymbol{\mu}_\perp$ , somme des composantes perpendiculaires aux liaisons.

### Discussion

La définition des charges proposée n'a de sens que si les orbitales atomiques utilisées sont centrées sur les atomes. De plus, pour qu'elle soit acceptable, il est nécessaire que le moment  $\mu_{\perp}$  ne soit pas trop grand.

Pour des raisons de symétrie, il est nul dans les molécules diatomiques ainsi que les molécules linéaires.

A titre d'application, nous avons calculé les charges, les moments atomiques et ce terme  $\mu_{\perp}$  dans une série de molécules, à l'aide d'orbitales SCF exprimées dans une base d'orbitales de Slater.

Les valeurs numériques obtenues sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2 et montrent que cette condition est vérifiée dans les quelques cas envisagés. Nous avons également procédé à cette vérification avec un certain nombre de molécules plus complexes ( $\text{CH}_3\text{F}$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ;  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\text{HCOF}$ ;  $\text{HCOON}$ ;  $\text{NH}_2\text{COH}$ ) en utilisant des fonctions d'onde obtenues à l'aide d'une méthode de Hückel étendue dont les paramètres ont été choisis de façon à obtenir une bonne valeur du moment dipolaire [9].

La molécule d'oxyde de carbone a été envisagée afin de vérifier que le résultat est identique à celui obtenu par Doggett à l'aide de la même fonction d'onde.

Ces résultats appellent un certain nombre de remarques.

*Les charges* des atomes d'hydrogène sont toujours inférieures, en valeur algébrique, à celle obtenue par l'analyse de population de Mulliken. La méthode de Politzer et Harris [8] conduit à la même observation. Dans la plupart des cas envisagés, les atomes d'hydrogène sont porteurs d'une charge négative. Dans la molécule  $\text{H C N}$ , l'atome d'hydrogène est chargé positivement comme le laissent prévoir les propriétés de ce composé, mais cette charge est environ huit fois plus faible que celle prévue par l'analyse de population.

La charge négative de l'atome d'hydrogène croît en valeur absolue lorsqu'on passe de l'eau au méthane, ce qui est conforme à l'ordre des électronégativités des atomes O, N, C, mais la variation relative est importante de l'ammoniac au méthane. Cependant il est difficile de comparer entre eux ces résultats obtenus avec des fonctions d'onde calculées différemment. On remarque en effet que: le moment dipolaire total des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ , figurant dans la 5ème colonne du Tableau 2, est trop faible pour la première et trop fort pour la seconde. Comme dans les deux cas le moment des liaisons a le sens contraire du moment total, il est prévisible que de meilleures fonctions d'onde donneraient des charges sur les atomes d'hydrogène dont la valeur absolue serait plus faible que celle calculée dans le cas de l'eau et plus forte dans le cas de l'ammoniac. A titre indicatif, la méthode de Hückel [9] donne les résultats suivants pour la charge des atomes d'hydrogène: dans l'eau, l'ammoniac et le méthane, respectivement  $-0,06$ ;  $-0,13$ ;  $-0,24$ , ce qui représente une progression plus conforme à ce que l'on est en droit d'attendre.

Ces résultats soulignent également l'importance des *moments atomiques*. Ils sont importants, comme prévu, dans le cas des atomes porteurs de paires d'électrons non liants.

Tableau 1. *Charges nettes (Unités atomiques)*

Molécules	Atomes	Ce travail	analyse de population
CO [10]	C	0,137	0,112
	O	-0,137	-0,112
H <sub>2</sub> O [11]	H	-0,056	0,176
	O	0,112	-0,352
NH <sub>3</sub> [12]	H	-0,059	+0,161
	N	0,177	-0,482
CH <sub>4</sub> [13]	H	-0,202	0,019
	C	0,808	0,076
HCN [14]	H	0,031	0,239
	C	-0,037	-0,156
	N	+0,007	-0,082
HCHO [15]	H	-0,108	0,120
	C	0,253	-0,152
	O	-0,036	-0,086

Tableau 2. *Moments dipolaires<sup>a</sup> (D)*

1	2	3	4	5	6	
Molécules	$\mu_a$	$\mu_c$	$\mu_{\perp}$	$\mu_{total}$	$\mu_{exp}$ [16]	
[C≡O]	C	-3,14	+0,71	0	-0,73	0,13
	O	1,66				
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	H	0	-0,31	+0,07	1,52	1,82
	O	1,76				
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \rightarrow \text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	H	0	-0,32	-0,11	1,78	1,47
	N	2,21				
CH <sub>4</sub>	H	0	CH	0	0	
	C	0				
H-C≡N]	H	0	0,11	0	2,09	2,85
	C	-0,60				
	N	2,58				
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	H	0	0,33	0,05	-1,04	2,30
	C	0,43				
	O	-1,84				

<sup>a</sup> Tous les moments (y compris  $\mu_{\perp}$ ) sont portés par un axe horizontal et comptés positivement dans le sens  $+\rightarrow-$ , les molécules étant orientées comme l'indique la colonne 1.

Les valeurs du moment total, données en colonne 5, ont été calculées directement en utilisant la relation (1).

Mais le moment atomique du carbone n'est pas nul dans les composés H C N et H<sub>2</sub>CO et il doit en être ainsi chaque fois qu'un atome ne possédant pas que des électrons *s* est substitué de façon disymétrique.

Remarquons, pour terminer, que ce calcul donnerait de mauvais résultats s'il était utilisé pour des fonctions d'onde obtenues par une méthode semi empirique (du type CNDO par exemple), calibrée de façon à obtenir une bonne valeur du moment dipolaire à partir de charges définies par Löwdin [2].

### Conclusions

Nous proposons une méthode permettant de représenter la structure électronique totale d'une molécule par une distribution de charges ponctuelles et des moments atomiques. Le moment dipolaire calculé ainsi approche le moment réel à mieux de 10% près, dans la plupart des cas. Compte tenu de l'intérêt qu'il y a à pouvoir décrire une molécule à partir de valeurs attachées aux atomes, cette précision paraît acceptable. A ce titre, le problème de charges recèle la même ambiguïté et la même difficulté de principe que celui des orbitales localisées.

La distribution électronique ainsi obtenue devrait permettre de simplifier de façon importante certaines questions de chimie théorique comme celle des interactions moléculaires de type électrostatique ou même certains problèmes de réactivité chimique. Elle permet en effet d'introduire aisément la notion d'ionicité de liaisons. De même, les moments atomiques peuvent jouer un rôle important dans la basicité d'une molécule et, partant, dans toutes les interactions dans lesquelles cette molécule joue un rôle de donneur d'électrons. Ainsi, on remarque que dans la molécule d'oxyde de carbone, le moment atomique du carbone est plus élevé que celui de l'oxygène et ce résultat est conforme à la propriété qu'a cette molécule de s'associer par l'atome de carbone à des atomes métalliques dans les métaux carbonyles.

### Annexe

#### 1° Invariance des charges dans un changement d'axe

Considérons un changement d'axes auquel est associée la matrice unitaire *O* définie comme le produit direct de transformations unitaires opérant sur les orbitales atomiques de chaque atome.

$$Q_r = \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu}$$

se transforme, dans la nouvelle base, en:

$$Q'_r = \sum_{\alpha \in r} \sum_{\beta} P'_{\alpha\beta} \xi'_{\alpha\beta}$$

Dans cette transformation, les composantes  $P_{\mu\nu}$  suivent une loi deux fois contra-variantes

$$P'_{\alpha\beta} = \sum_{\mu\nu} \tilde{O}_{\mu\alpha} \tilde{O}_{\nu\beta} P_{\mu\nu}$$

Etablissons la loi de transformation des composantes  $\xi_{\mu\nu}$

$$\xi_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} - M_{\mu\nu}$$

$$\xi_{\mu\mu} = S_{\mu\mu}$$

$$\xi_{\mu\nu} = 0 \text{ si } \mu \text{ et } \nu \text{ appartiennent au même atome.}$$

Les composantes  $S_{\mu\nu}$  suivent une loi deux fois covariantes

$$S'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\sigma} O_{\alpha\gamma} O_{\beta\gamma} S_{\gamma\sigma}$$

$$M_{\mu\nu} = \frac{\langle \chi_\mu | \mathbf{q} - \mathbf{R} | \chi_\nu \rangle}{|\mathbf{S} - \mathbf{R}|^2}.$$

Les vecteurs  $(\mathbf{q} - \mathbf{R})$  et  $(\mathbf{S} - \mathbf{R})$  sont invariants dans cette transformation, donc  $M_{\mu\nu}$  suit une loi identique à celle de  $S_{\mu\nu}$ .

D'où:

$$\begin{aligned} Q'_r &= \sum_{\alpha \in r} \sum_{\beta} P'_{\alpha\beta} \xi'_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha \in r} \sum_{\beta \mu \nu \gamma \sigma} \tilde{O}_{\mu\alpha} \tilde{O}_{\nu\beta} O_{\alpha\gamma} O_{\beta\sigma} P_{\mu\nu} \xi_{\gamma\sigma} \\ &\quad \sum_{\alpha} \tilde{O}_{\mu\alpha} O_{\alpha\gamma} = \delta_{\mu\gamma}, \end{aligned}$$

si  $\mu$  et  $\gamma$  appartiennent au même atome  $r$

= 0 dans le cas contraire car l'opérateur  $O$  transforme des orbitales centrées sur un atome en d'autres orbitales centrées sur le même atome.

$$Q'_r = \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \gamma \sigma} \delta_{\nu\sigma} \delta_{\mu\gamma} P_{\mu\nu} \xi_{\gamma\sigma} = \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu}$$

$$Q'_r = Q_r.$$

## 2° Conservation de la charge

Nous allons montrer que la somme des charges est nulle:

$$\sum_r q_r = 0 \Leftrightarrow \sum_r (Z_r - Q_r) = 0$$

$$Q_r = \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in S} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu}$$

$$\sum_r Q_r = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \xi_{\mu\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu < \mu} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu}$$

en utilisant la loi sur les indices muets et la symétrie de la matrice densité:

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu < \mu} P_{\mu\nu} \xi_{\mu\nu} = \sum_{\nu} \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu} \xi_{\nu\mu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} P_{\mu\nu} \xi_{\nu\mu}$$

$$\sum_r Q_r = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \xi_{\mu\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} P_{\mu\nu} (\xi_{\mu\nu} + \xi_{\nu\mu})$$

$$\xi_{\mu\mu} = 1 \quad \xi_{\mu\nu} + \xi_{\nu\mu} = 2S_{\mu\nu}$$

$$\sum_r Q_r = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = N$$

$$\sum_r (Z_r - Q_r) = 0.$$

*Remerciements.* Ce travail a été en partie présenté au 2ème Colloque International des Chimistes Théoriciens d'expression latine (Paris, septembre 1970).

Les auteurs remercient les participants à ce Colloque et en particulier Madame A. Pullman et Monsieur P. Claverie pour leurs remarques et leurs suggestions. Leur gratitude va également au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il apporte à ces recherches.

### Références

1. Mulliken, R.S.: J. chem. Physics **23**, 1833 (1955).
2. Löwdin, P.O.: J. chem. Physics **18**, 365 (1950); **21**, 374 (1953).
3. Peters, D.: J. chem. Soc. (London) **1963**, 2015.
4. Davidson, E.R.: J. chem. Physics **46**, 3320 (1967).
5. Cusachs, L.C., Politzer, P.: Chem. Physics Letters **1**, 529 (1968).
6. Daudel, R., Laforgue, A., Vroelant, C.: J. Chim. physique **49**, 545 (1952).
7. Doggett, G.: J. chem. Soc. (London) A **1969**, 229.
8. Politzer, P., Harris, R.R.: J. Amer. chem. Soc. **92**, 6451 (1970).
9. Rinaldi, D.: Thèse doctorat de spécialité, Nancy 1969.
10. Ransil, B.J.: Rev. mod. Physics **32**, 239, 245 (1960).
11. Ellison, F.O., Schull, H.: J. chem. Physics **23**, 2348 (1955).
12. Kaldor, U., Shavitt, J.: J. chem. Physics **45**, 888 (1966).
13. Pitzer, R.M.: J. chem. Physics **46**, 4871 (1967).
14. McLean, A.D.: J. chem. Physics **37**, 627 (1962).
15. Foster, J.M., Boys, S.F.: Rev. mod. Physics **32**, 303 (1960).
16. McClellan, A.L.: Tables of experimental dipole moments. San Francisco: W. H. Freeman 1963.

D. Rinaldi  
Université de Nancy I  
Lab. de Chimie Théorique  
1, rue Grandville  
F-54 Nancy, France