

L'utilisation d'orbitales localisées dans l'étude théorique des molécules

II. Les hydrocarbures insaturés

Georges Leroy et Daniel Peeters

Laboratoire de Chimie Quantique, Louvain la Neuve, Belgique

Reçu le 14 février 1974/13 mai 1974

Use of Localized Orbitals in the Theoretical Study of Molecules

II. Unsaturated Hydrocarbons

The systematical study of the localized orbitals and their properties has been extended to the unsaturated hydrocarbons. The six simplest alkenes have been studied and fairly good transferability of the bond orbitals and their associated matrix elements may be pointed out. The influence of the neighbourhoods as well as the relative orientation of the bonds is discussed. These results lead to the use of a simple parametric procedure expressing the molecular orbitals as a combination of bond orbitals (LCLO-SCF-MO). This procedure is applied to saturated and unsaturated hydrocarbons, even conjugated hydrocarbons may be treated. Some original applications show that the results obtained by our procedure are comparable with the full *ab initio* calculations.

Key words: Localized orbitals – Unsaturated hydrocarbons – Transferability of localized orbitals

1. Introduction

Dans le premier article de cette série [1] nous avons étudié plusieurs hydrocarbures saturés en termes d'orbitales localisées par le procédé de Magnasco et Perico [2] [M.-P.]. Nous avons mis en évidence le caractère transférable des propriétés de ces orbitales et nous avons proposé un ensemble de paramètres de base permettant de construire *a priori* les matrices de Fock des alcanes.

Dans ce travail, nous confirmons la validité de notre procédé paramétrique en l'appliquant à tous les isomères du pentane, à l'hexane normal et au cyclohexane. De plus, étudiant une série d'alcènes dans la même optique, nous généralisons notre tableau de paramètres aux hydrocarbures insaturés et même conjugués. Nous avons tout d'abord localisé les résultats *ab initio* obtenus pour les premiers termes de la série des alcènes [3], en utilisant le procédé M.-P. codé pour un ordinateur IBM 370 [4]. Dans ces localisations, nous avons adopté la séparation σ - π plutôt que les «liaisons bananes» pour retrouver une description plus classique des liaisons doubles. Il faut noter cependant que les deux procédures conduisent à des résultats parfaitement équivalents [5]. Les résultats de la localisation sont analysés dans le premier paragraphe.

Dans les deuxième, nous déduisons les paramètres supplémentaires relatifs aux alcènes et nous en testons la validité sur les molécules de référence.

Enfin, dans un troisième paragraphe, nous décrivons les applications de notre méthode paramétrique à quelques hydrocarbures nouveaux, saturés, insaturés et conjugués. Ces calculs sont effectués sur un ordinateur IBM 1130 ce qui illustre la simplicité du procédé.

2. Analyse des orbitales localisées des alcènes

Nous avons localisé les résultats des calculs *ab initio* déjà effectués sur l'éthylène, le propène, le butène-1 et le butène-2 *trans* [3] et les résultats complémentaires obtenus dans les mêmes conditions pour le butène-2 *cis* et l'isobutène.

Les coefficients LCAO-LO les plus importants, préalablement recalculés en utilisant un système d'axes de référence unique, sont repris dans les Tableaux 1 et 2. Nous y donnons également le degré de localisation de chaque orbitale localisée ainsi que le pourcentage s des différentes liaisons.

Le degré de localisation est apprécié en calculant l'écart entre l'orbitale considérée et une orbitale strictement localisée θ^{ST} qui, par définition, ne contient que les orbitales correspondant au coeur ou à la liaison affectées de coefficients renormalisés. L'écart quadratique est calculé par la formule (1):

$$Q_i = \frac{1}{2} \int (\theta_i - \theta_i^{ST})^2 d\tau \quad (1)$$

qui se développe comme suit:

$$Q_i = 1 - \frac{1}{2} \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qi}^{ST} S_{pq} \quad (2)$$

S_{pq} est une intégrale de recouvrement dans la base atomique; C_{pi} et C_{qi}^{ST} désignent respectivement les coefficients LCAO des orbitales localisées et strictement localisées.

Tableau 1. Caractéristiques des liaisons doubles

Système	O.M.	% s	Ecart quadratique	Coefficients LCAO-LO importants
C ₂ H ₄	σ	35,96	0,013	-0,0785(1s)+0,3366(2s)+0,4491(2p)-0,0785(1s) +0,3366(2s)-0,4491(2p)
	π	0	0	+0,6120(p _x)+0,6120(p _x)
C ₃ H ₆	σ	35,65	0,016	-0,0792(1s)+0,3486(2s)+0,4616(2p)-0,0771(1s) +0,3257(2s)-0,4445(2p)
	π	0	0,004	+0,6092(p _x)+0,6233(p _x)
C ₄ H ₈ 1	σ	35,53	0,015	-0,0799(1s)+0,3479(2s)-0,4595(2p)-0,0775(1s) +0,3248(2s)+0,4468(2p)
	π	0	0,004	+0,6070(p _x)+0,6257(p _x)
C ₄ H ₈ 2 tr	σ	35,51	0,018	-0,0794(1s)+0,3380(2s)+0,4548(2p)-0,0794(1s) +0,3380(2s)-0,4548(2p)
	π	0	0,007	+0,6177(p _x)+0,6177(p _x)
C ₄ H ₈ 2 cis	σ	35,43	0,017	-0,0791(1s)+0,3368(2s)+0,4548(2p)-0,0792(1s) +0,3376(2s)-0,4556(2p)
	π	0	0,007	+0,6194(p _x)+0,6194(p _x)
C ₄ H ₈ iso	σ	34,92	0,019	-0,0834(1s)+0,3671(2s)+0,4730(2p)-0,0753(1s) +0,3084(2s)-0,4523(2p)
	π	0	0,008	+0,6047(p _x)+0,6296(p _x)

Tableau 2. Caractéristiques des liaisons C-H et C-C

Système	Orbitale	% s	Ecart quadratique	Coefficients LCAO-LO importants
C ₂ H ₄	CH	33,68	0,013	-0,0697(1s)+0,3746(2s)+0,5256(2p)+0,4662(H)
C ₅ H ₆	(CH) ₁	31,94	0,016	-0,0690(1s)+0,3680(2s)+0,5371(2p)+0,4689(H)
	(CH) ₂	34,19	0,013	-0,0704(1s)+0,3744(2s)+0,5194(2p)+0,4691(H)
	(CH) ₂	34,21	0,012	-0,0702(1s)+0,3765(2s)+0,5221(2p)+0,4658(H)
	CC'	30,06	0,021	-0,0685(1s)+0,3124(2s)-0,4844(2p)-0,0690(1s') +0,3252(2s')+0,4883(2p')
C ₄ H ₈ 1	(CH) ₁	32,19	0,017	-0,0700(1s)+0,3668(2s)+0,5349(2p)+0,4721(H)
	(CH) ₂	33,46	0,012	-0,0698(1s)+0,3708(2s)+0,5228(2p)+0,4669(H)
	(CH) ₂	33,85	0,012	-0,0701(1s)+0,3749(2s)+0,5240(2p)+0,4642(H)
	CC'	29,06	0,025	-0,0657(1s)+0,3052(2s)-0,4966(2p)-0,0689(1s') +0,3284(2s')+0,4940(2p')
C ₄ H ₈ 2 tr	CH	32,90	0,016	-0,0701(1s)+0,3714(2s)+0,5304(2p)+0,4690(H)
	CC'	29,88	0,020	-0,0669(1s)+0,3107(2s)-0,4857(2p)-0,0673(1s') +0,3250(2s')+0,4883(2p')
C ₄ H ₈ 2 cis	CH	33,07	0,015	-0,0701(1s)+0,3742(2s)+0,5323(2p)+0,4670(H)
	CC'	29,69	0,020	-0,0668(1s)+0,3104(2s)-0,4874(2p)-0,0673(1s') +0,3228(2s')+0,4872(2p')
C ₄ H ₈ iso	CH	35,68	0,013	-0,0714(1s)+0,3825(2s)+0,5136(2p)+0,4730(H)
	CC'	29,11	0,024	-0,0656(1s)+0,3040(2s)-0,4934(2p)-0,0680(1s') +0,3299(2s')+0,4963(2p')

Le chiffre en indice indique le nombre d'atomes d'hydrogène liés au carbone.

Enfin, le pourcentage s d'une liaison s s'obtient par la relation (3):

$$s_{AB} = \frac{C_{2s_A}^2 + C_{2s_B}^2}{\sum_n (C_{2n_A}^2 + C_{2n_B}^2)}, \quad \text{avec } n = s, p_x, p_y, p_z. \quad (3)$$

Les résultats des Tableaux 1 et 2 illustrent le caractère transférable des coefficients LCAO-LO tant des σ que des orbitales π . Comme nous le remarquons déjà dans l'étude des hydrocarbures saturés, les orbitales localisées de type σ renferment des termes non négligeables provenant des atomes voisins (coefficient LCAO-LO $\leq 0,05$) comme l'indique l'écart quadratique moyen. Quant aux orbitales π , elles contiennent aussi des termes provenant des atomes voisins situés en dehors du plan modal (coefficient LCAO-LO $\leq 0,07$). Ces contributions d'atomes extérieurs aux liaisons localisées sont transférables et peuvent s'interpréter en termes d'hyperconjugaison au premier ordre (interaction entre une orbitale σ et une orbitale π) et au second ordre (interaction entre deux orbitales σ).

Enfin les coefficients LCAO-LO des liaisons CH et CC adjacentes aux liaisons doubles diffèrent des termes correspondants chez les alcanes dans la mesure indiquée par les pourcentages s .

Nous n'avons pas repris les coefficients LCAO-LO des orbitales σ des groupes saturés car ils sont pratiquement égaux à ceux obtenus dans les alcanes.

Nous avons calculé les matrices de Fock des alcènes étudiés, grâce à la relation:

$$H^{OL} = \tilde{T} \varepsilon T \quad (4)$$

dans laquelle T est la matrice de transformation des orbitales moléculaires en orbitales localisées.

Tableau 3. Eléments de Fock caractéristiques des alcènes (u.a.)

Système Elément	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈ 1	C ₄ H ₈ 2 tr	C ₄ H ₈ 2 cis	C ₄ H ₈ iso
CH	-0,7763 - -	-0,7778 -0,7804 -0,7929	-0,7779 -0,7766 -0,7870	- - -0,7842	- - -0,7815	-0,7670 - -
CC _σ	-1,0386	-1,0365	-1,0361	-1,0383	-1,0380	-1,0286
CC _π	-0,4647	-0,4654	-0,4629	-0,4652	-0,4642	-0,4634
(C _{tr} -CC _σ) ₀	-0,7770 -	-0,7738 -0,7551	-0,7928 -0,7610	-0,7775 -	-0,7774 -	-0,7757 -0,7242
(C _{tr} ^H -C _{tr} ^C) ₀	-	-0,1584	-0,1575	-0,1493	-0,1493	-
(C _{tr} ^H -CC _σ) ₀	-0,1577 - -	-0,1586 -0,1614 -0,1618	-0,1584 -0,1523 -0,1614	-0,1568 - -	-0,1541 - -	-0,1724 - -
(C _{tr} ^C -CC _σ) ₀	-	-0,1516	-0,1431	-0,1456	-0,1485	-0,1451
(C _{tr} ^H -C _{tr} ^H) ₁	-0,0189 +0,0512	-0,0194 +0,0486	-0,0189 +0,0485	- +0,0465	-0,0187 -	- -
(CC _π -CH) ₁	-	±0,0399	±0,0406	±0,0398	±0,0405	±0,0382
(C _{tr} -CH) ₁	- -	+0,0643 +0,0612	+0,0583 -	+0,0593 +0,0622	+0,0596 +0,0598	+0,0591 +0,0628

Nous illustrons l'excellente transférabilité des éléments de Fock en base localisée en donnant, dans le Tableau 3, les valeurs de quelques uns d'entre eux.

Quoique le nombre de types d'éléments de Fock soit plus élevé dans les alcènes que dans les alcanes les conclusions générales du précédent travail restent valables.

1. Pour un type donné de liaison ou de terme d'interaction entre liaisons, l'élément de matrice garde une valeur pratiquement constante d'un composé à l'autre. On constate de plus que l'élément de coeur d'un carbone dépend du nombre d'atomes d'hydrogène fixés sur lui et non de l'état d'hybridation. Ainsi $h_{1,sc}$ garde la même valeur pour un carbone de l'éthylène et pour un carbone secondaire. Enfin, il faut distinguer une liaison CH aboutissant à un carbone trigonal porteur d'un seul hydrogène d'une liaison CH relative à un carbone trigonal portant deux atomes d'hydrogène.

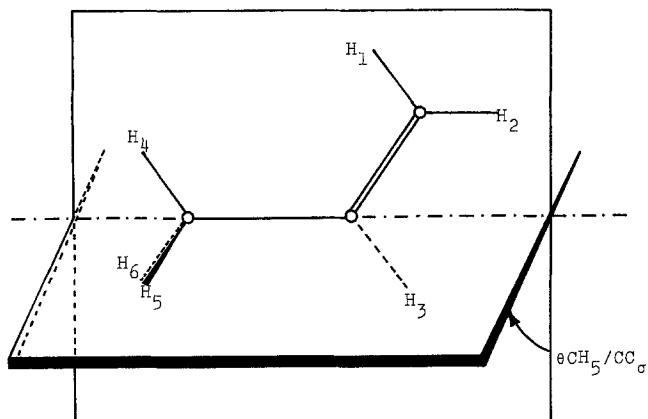
2. La valeur absolue des éléments de matrice non diagonaux décroît avec la distance entre les orbitales considérées et varie avec l'angle dièdre formé par les plans HCC et CCH relatifs à deux atomes de carbone voisins. De façon plus précise, on peut écrire:

$$h_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \cos \theta_{ij} \quad (5)$$

où i et j désignent soit un couple d'orbitales de liaison fixées sur deux carbones voisins, soit encore le couple formé par une orbitale de liaison et le coeur d'un carbone du troisième entourage.

θ_{ij} est l'angle dièdre relatif aux orbitales i et j correspondant à la définition précédente.

Toutes les orbitales qui donnent lieu à des interactions non négligeables sont représentées sur la Figure 1.



$$\begin{aligned} \theta &= 0^\circ \times \text{CH}_3/\text{CH}_4 \\ \theta &= 60^\circ \times \text{CH}_5/\text{CC}_\sigma = - \times \text{CH}_6/\text{CC}_\sigma \\ \theta &= 120^\circ \times \text{CH}_3/\text{CH}_5 \\ \theta &= 180^\circ \times \text{CH}_4/\text{CC}_\sigma \\ &\text{Position conjuguée au 3}^\text{e} \text{ entourage } (\text{CH}_4/\text{CH}_1)_2^* \end{aligned}$$

Fig. 1. Définition de l'angle dièdre θ

Enfin, les termes d'interaction entre orbitales CH ou CC séparées par deux liaisons, $(h_{ij})_2$, ne doivent être pris en considération que si les orbitales sont en position «conjuguée» [1], (Fig. 1).

3. Généralisation du procédé LCLO-SCF-MO paramétrisé

3.1. Formalisme de la méthode

Dans une base d'orbitales localisées, les équations de Roothaan s'écrivent sous forme matricielle:

$$\mathbf{H}^{\text{OL}} \mathbf{T} = \mathbf{T} \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (6)$$

Nous avons vu que les éléments de la matrice \mathbf{H}^{OL} possèdent un caractère transférable tant dans les alcènes que dans les alcanes. On peut donc, en principe, construire une matrice \mathbf{H}^{OL} «synthétique» pour un hydrocarbure quelconque. Nous réunissons dans le Tableau 4 les valeurs moyennes des éléments de Fock que nous avons sélectionnées ainsi que les formules à utiliser pour tenir compte de rotations éventuelles de groupements. Tous les éléments de matrice inférieurs à 10^{-2} u.a. ont été négligés.

Les procédé LCLO-SCF-MO comporte ainsi trois parties:

- La construction de la matrice de Fock synthétique pour le composé considéré dans la conformation choisie.
- La diagonalisation de cette matrice en vue d'obtenir \mathbf{T} et $\boldsymbol{\varepsilon}$.

c) Le calcul des grandeurs traditionnelles de la chimie quantique telles que les populations d'atomes et de liaison. On peut écrire en effet :

$$\theta = \chi C' , \quad (7)$$

$$\phi = \theta T . \quad (8)$$

soit encore :

$$\phi = \chi C' T .$$

Comme :

$$\phi = \chi C \quad (9)$$

on en déduit la relation :

$$C = C' T \quad (10)$$

où les coefficients LCAO-MO sont exprimés en fonction des coefficients LCAO-LO, dont nous avons reconnu le caractère transférable, et des éléments de la matrice de transformation obtenus dans la première partie du procédé. Il faut cependant noter que les orbitales moléculaires ainsi obtenues ne sont pas orthogonales.

Tableau 4. Paramètres de base pour construire les matrices H^{OL} synthétiques

Eléments diagonaux (u.a.)							
Elément	h_{ii}	Elément	h_{ii}	Elément	h_{ii}	Elément	h_{ii}
(C) ₃	-11,220	(C) ₂	-11,235	(C) ₁	-11,250	(C) ₀	-11,265
CC	-0,840	C _{tr} C	-0,875	CC _σ	-1,035	CC _π	-0,464
CH	-0,735	(C _{tr} H) ₁	-0,785	(C _{tr} H) ₂	-0,775		
Eléments au premier entourage (u.a.)							
Elément	$(h_{ij})_0$	Elément	$(h_{ij})_0$	Elément	$(h_{ij})_0$	Elément	$(h_{ij})_0$
C-CH	-0,640	C-C _{tr} H	-0,723	C-CC	-0,615	C-C _{tr} C	-0,670
C-CC _σ	-0,780	CH-CH	-0,136	CH-CC	-0,134	C _{tr} H-C _{tr} H	-0,145
C _{tr} H-C _{tr} C	-0,150	C _{tr} H-CC _σ	-0,155	CC-CC	-0,128	CC-C _{tr} C	-0,128
C _{tr} C-CC _σ	-0,145	C _{tr} C-C _{tr} C	-0,145				
Eléments au deuxième entourage (u.a.)							
Elément	$(h_{ij})_1$	Elément	$(h_{ij})_1$	Elément	$(h_{ij})_1$	Elément	$(h_{ij})_1$
C-C	+0,019	C _{tr} -C	+0,022	C _{tr} -C _{tr}	+0,035	C-CH	+0,052
C-C _{tr} H	+0,068	C _{tr} -CH	+0,060	C _{tr} -C _{tr} H	+0,090	C-CC	+0,050
C-C _{tr} C	+0,060	C-CC _σ	+0,060	C _{tr} -C _{tr} C	+0,082	C _{tr} -CC	+0,055
C _{tr} H-C _{tr} H	= C _{tr} H-C _{tr} C	C _{tr} H-C _{tr} C	= C _{tr} H-C _{tr} C	C _{tr} -C _{tr} C	= 0,015 + 0,034 cosθ		
C _{tr} H-CH	= C _{tr} H-CC	C _{tr} H-CC	= C _{tr} H-CC	C _{tr} C-CH	= 0,008 + 0,022 cosθ		
CC _σ -CH	= CC _σ -CC				= 0,006 + 0,028 cosθ		
CC _π -CH	=				= 0,000 + 0,046 sine		
C _{tr} -CC	=				= 0,008 + 0,022 cosθ		
CH-C	= CH-CC	= CH-CC	= CH-CC	= CH-CC	= 0,004 + 0,038 cosθ		

Tableau 4. Paramètres de base pour construire les matrices H^{OL} synthétiques (suite)

Eléments au troisième entourage (u.a.).							
Elément	$(h_{ij})_2$	Elément	$(h_{ij})_2$	Elément	$(h_{ij})_2$	Elément	$(h_{ij})_2$
CH-CH [*]	- 0,010	CH-CC [*]	- 0,010	CC-CC [*]	- 0,010	CH-C _{tr} H [*]	- 0,013
		C _{tr} -CH	= C _{tr} -CC	= -0,010	-0,020	cos θ	
		C -C _{tr} H	= C -C _{tr} C	= -0,009	-0,018	cos θ	
		C -CH	= C -CC	= -0,004	-0,016	cos θ	

Le chiffre en indice spécifie le nombre d'atomes d'hydrogène portés par le carbone.
tr signifie carbone trigonal.

Tableau 5. Construction de la matrice de Fock du propène et écarts aux éléments de matrice corrects

$(C)_2$	$(C_{tr}H)_2$	$(C_{tr}H)_2$	CC $_{\sigma}$	CC $_{\pi}$	$(C)_1$	$(C_{tr}H)_1$	C _{tr} C	$(C)_3$	CH	CH	CH
-11,235											
+ 0,004											
- 0,723	- 0,775										
- 0,001	- 0,005										
- 0,723	- 0,145	- 0,775									
- 0,003	- 0,003	- 0,002									
- 0,780	- 0,155	- 0,155	- 1,035								
+ 0,018	- 0,006	- 0,003	+ 0,003								
0,000	0,000	0,000	0,000	- 0,464							
0,000	0,000	0,000	0,000	- 0,001							
+ 0,035	+ 0,090	+ 0,090	- 0,780	0,000	-11,250						
+ 0,005	+ 0,001	+ 0,001	+ 0,007	0,000	- 0,009						
+ 0,090	+ 0,049	- 0,019	- 0,155	0,000	- 0,723	- 0,785					
0,000	0,000	0,000	- 0,006	0,000	- 0,011	- 0,009					
+ 0,082	- 0,019	+ 0,049	- 0,145	0,000	- 0,670	- 0,150	- 0,875				
0,000	0,000	0,000	- 0,006	0,000	+ 0,001	+ 0,009	+ 0,004				
0,000	+ 0,010	- 0,022	+ 0,060	0,000	+ 0,022	+ 0,068	- 0,615	-11,220			
- 0,005	+ 0,001	+ 0,001	+ 0,006	0,000	- 0,002	+ 0,002	+ 0,009	- 0,011			
+ 0,010	- 0,013	0,000	- 0,019	0,000	+ 0,060	+ 0,040	- 0,134	- 0,640	- 0,735		
0,000	- 0,004	+ 0,006	- 0,002	0,000	+ 0,003	- 0,001	- 0,001	- 0,003	- 0,013		
- 0,019	0,000	0,000	+ 0,020	+ 0,040	+ 0,060	- 0,010	- 0,134	- 0,640	- 0,136	- 0,735	
- 0,002	- 0,002	- 0,006	0,000	0,000	- 0,001	+ 0,003	- 0,001	- 0,003	0,000	- 0,012	
- 0,019	0,000	0,000	+ 0,020	+ 0,040	+ 0,060	- 0,010	- 0,134	- 0,640	- 0,136	- 0,735	
- 0,002	- 0,002	- 0,006	0,000	0,000	- 0,001	+ 0,003	- 0,001	- 0,003	0,000	- 0,001	- 0,012

3.2. Test de la méthode

Nous avons testé le procédé LCLO-SCF-MO généralisé en l'appliquant aux alcènes de référence. Les matrices de Fock synthétiques sont obtenues en utilisant tels que les paramètres du Tableau 4. A titre d'exemple, nous donnons, dans le Tableau 5 la matrice de Fock du propène, et les différences entre les éléments corrects et paramétriques.

Tableau 6. Energies d'orbitales des alcènes de référence et écarts au calcul *ab initio*

C_2H_4		C_3H_6		C_4H_8 1				
LCLO	Δ	LCLO	Δ	LCLO	Δ			
1	-11,3994	-0,0098	1	-11,4075	-0,0101	1	-11,4080	-0,0037
2	-11,3965	-0,0112	2	-11,3989	+0,0067	2	-11,4013	+0,0038
3	-1,0814	-0,0122	3	-11,3764	-0,0157	3	-11,3876	-0,0047
4	-0,8235	-0,0103	4	-1,1185	-0,0122	4	-11,3763	-0,0062
5	-0,6980	+0,0035	5	-0,9813	-0,0060	5	-1,1344	-0,0135
6	-0,6441	+0,0004	6	-0,8050	-0,0047	6	-1,0496	-0,0065
7	-0,5620	+0,0075	7	-0,6901	-0,0108	7	-0,8990	-0,0112
8	-0,4640	-0,0007	8	-0,6476	-0,0049	8	-0,8019	-0,0117
			9	-0,6196	-0,0113	9	-0,6816	-0,0050
			10	-0,5818	-0,0009	10	-0,6663	-0,0081
			11	-0,5486	-0,0092	11	-0,6598	-0,0125
			12	-0,4434	-0,0027	12	-0,5929	+0,0006
						13	-0,5696	-0,0137
						14	-0,5609	+0,0013
						15	-0,5327	-0,0036
						16	-0,4412	-0,0001

C_4H_8 2 tr		C_4H_8 2 cis		C_4H_8 iso				
LCLO	Δ	LCLO	Δ	LCLO	Δ			
1	-11,4111	+0,0044	1	-11,4109	+0,0054	1	-11,4172	-0,0010
2	-11,4049	-0,0003	2	-11,4049	+0,0010	2	-11,3975	+0,0101
3	-11,3793	-0,0064	3	-11,3780	-0,0069	3	-11,3820	-0,0054
4	-11,3743	-0,0114	4	-11,3758	-0,0082	4	-11,3720	-0,0089
5	-1,1355	-0,0062	5	-1,1395	-0,0050	5	-1,1415	-0,0124
6	-1,0456	+0,0060	6	-1,0282	-0,0041	6	-0,9862	-0,0091
7	-0,9230	-0,0134	7	-0,9471	-0,0014	7	-0,9848	-0,0067
8	-0,8047	+0,0019	8	-0,7804	-0,0018	8	-0,7705	+0,0194
9	-0,6715	-0,0030	9	-0,7051	-0,0065	9	-0,6751	-0,0178
10	-0,6585	-0,0126	10	-0,6361	-0,0012	10	-0,6599	+0,0052
11	-0,6361	+0,0052	11	-0,6310	-0,0056	11	-0,6444	-0,0108
12	-0,5990	-0,0121	12	-0,6014	-0,0056	12	-0,5991	-0,0035
13	-0,5807	+0,0005	13	-0,5990	-0,0060	13	-0,5890	+0,0038
14	-0,5763	+0,0027	14	-0,5650	-0,0130	14	-0,5728	-0,0027
15	-0,5410	-0,0067	15	-0,5390	+0,0001	15	-0,5278	-0,0124
16	-0,4268	-0,0001	16	-0,4268	-0,0001	16	-0,4285	-0,0041

Les énergies d'orbitales résultant des diagonalisations de ces matrices sont réunies dans le Tableau 6. Nous les comparons aux valeurs obtenues dans le calcul *ab initio* correspondant; par le biais de la différence $\Delta = \varepsilon_{ab\text{ initio}} - \varepsilon_{LCLO}$.

On peut se déclarer très satisfait de l'accord observé entre les résultats *ab initio* et ceux du procédé paramétrisé.

4. Applications de la méthode

4.1. Les hydrocarbures saturés

Nous avons appliqué notre procédé paramétrisé à des hydrocarbures à chaîne plus longue, dans leur conformation traditionnelle, et au cyclohexane, dans sa conformation chaise. Le Tableau 7 donne les énergies d'orbitales résultant

Tableau 7. Energies d'orbitales des alcanes et écarts au calcul *ab initio*

C_5H_{12} n			C_5H_{12} iso			C_5H_{12} néo		
LCLO		Δ	LCLO		Δ	LCLO		Δ
1	-11,3937	+ 0,0096	1	-11,4033	+ 0,0086	1	-11,4156	+ 0,0076
2	-11,3915	+ 0,0074	2	-11,3913	+ 0,0089	2	-11,3803	+ 0,0093
3	-11,3831	+ 0,0026	3	-11,3813	+ 0,0075	3	-11,3802	+ 0,0092
4	-11,3777	+ 0,0033	4	-11,3785	+ 0,0065	4	-11,3802	+ 0,0092
5	-11,3761	+ 0,0017	5	-11,3737	+ 0,0024	5	-11,3706	- 0,0004
6	- 1,1453	- 0,0081	6	- 1,1721	+ 0,0025	6	- 1,1665	- 0,0174
7	- 1,0756	- 0,0050	7	- 1,0411	- 0,0146	7	- 0,9802	- 0,0093
8	- 0,9739	- 0,0027	8	- 0,9736	- 0,0122	8	- 0,9802	- 0,0093
9	- 0,8690	- 0,0019	9	- 0,9010	- 0,0065	9	- 0,9802	- 0,0093
10	- 0,8364	- 0,0019	10	- 0,8101	- 0,0037	10	- 0,7950	+ 0,0111
11	- 0,7089	- 0,0042	11	- 0,6856	- 0,0175	11	- 0,6702	- 0,0079
12	- 0,6621	- 0,0045	12	- 0,6706	- 0,0089	12	- 0,6702	- 0,0079
13	- 0,6498	- 0,0081	13	- 0,6417	- 0,0112	13	- 0,6702	- 0,0079
14	- 0,6286	+ 0,0020	14	- 0,6258	- 0,0081	14	- 0,5980	- 0,0203
15	- 0,6042	- 0,0039	15	- 0,6009	+ 0,0038	15	- 0,5980	- 0,0203
16	- 0,5844	- 0,0052	16	- 0,5887	+ 0,0002	16	- 0,5780	- 0,0060
17	- 0,5646	+ 0,0027	17	- 0,5674	- 0,0056	17	- 0,5780	- 0,0060
18	- 0,5372	- 0,0019	18	- 0,5574	+ 0,0001	18	- 0,5780	- 0,0060
19	- 0,5225	- 0,0129	19	- 0,5308	+ 0,0021	19	- 0,5181	- 0,0101
20	- 0,5201	- 0,0047	20	- 0,5209	- 0,0019	20	- 0,5181	- 0,0101
21	- 0,5146	- 0,0021	21	- 0,5102	- 0,0096	21	- 0,5181	- 0,0101

C_6H_{14} n			C_6H_{12} cyclo		
LCLO		Δ	LCLO		Δ
1	-11,3953	+ 0,0119	1	-11,3930	+ 0,0118
2	-11,3938	+ 0,0104	2	-11,3930	+ 0,0120
3	-11,3886	+ 0,0091	3	-11,3927	+ 0,0117
4	-11,3861	+ 0,0071	4	-11,3927	+ 0,0122
5	-11,3778	+ 0,0040	5	-11,3866	+ 0,0061
6	-11,3758	+ 0,0020	6	-11,3836	+ 0,0034
7	- 1,1519	- 0,0072	7	- 1,1836	- 0,0104
8	- 1,0985	- 0,0065	8	- 1,0586	- 0,0121
9	- 1,0199	- 0,0038	9	- 1,0582	- 0,0125
10	- 0,9247	- 0,0017	10	- 0,8897	+ 0,0058
11	- 0,8477	- 0,0009	11	- 0,8896	+ 0,0057
12	- 0,8372	- 0,0011	12	- 0,8074	- 0,0023
13	- 0,7149	- 0,0028	13	- 0,7053	- 0,0105
14	- 0,6680	- 0,0077	14	- 0,6633	- 0,0037
15	- 0,6580	- 0,0063	15	- 0,6628	- 0,0042
16	- 0,6482	+ 0,0015	16	- 0,6489	- 0,0162
17	- 0,6103	- 0,0074	17	- 0,5970	+ 0,0010
18	- 0,5977	+ 0,0025	18	- 0,5868	- 0,0092
19	- 0,5913	- 0,0006	19	- 0,5863	- 0,0091
20	- 0,5601	- 0,0025	20	- 0,5439	- 0,0072
21	- 0,5484	- 0,0002	21	- 0,5434	- 0,0072
22	- 0,5278	- 0,0064	22	- 0,5087	- 0,0147
23	- 0,5212	- 0,0093	23	- 0,4964	+ 0,0001
24	- 0,5129	- 0,0110	24	- 0,4961	- 0,0002
25	- 0,5125	+ 0,0036			

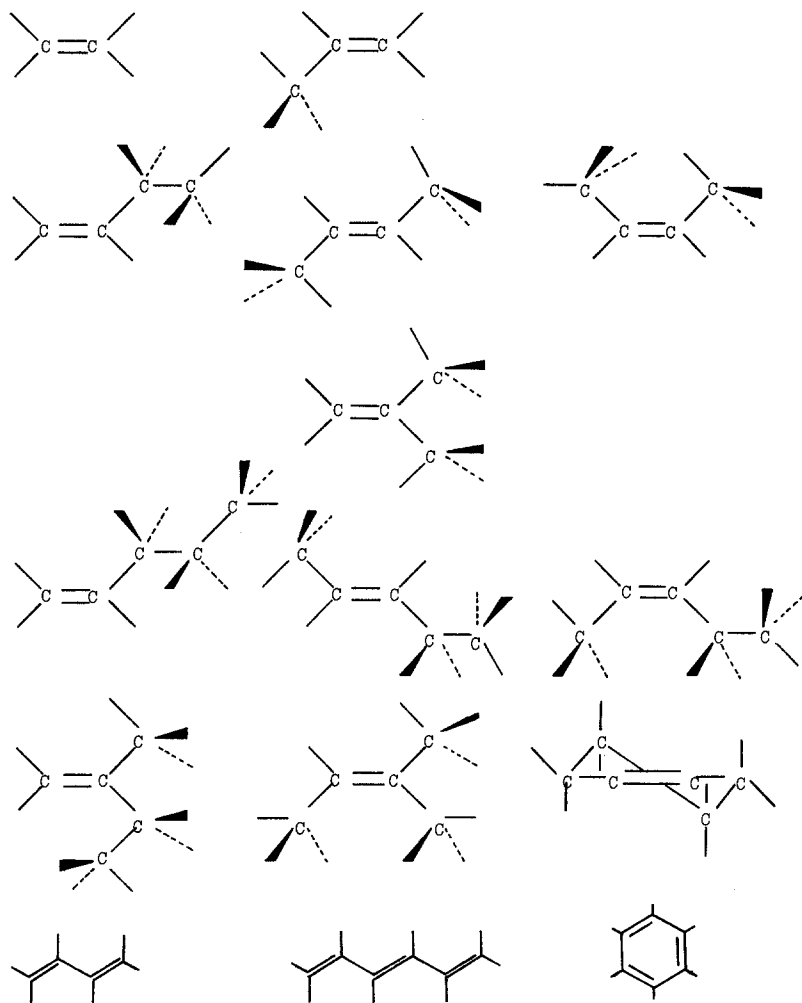


Fig. 2. Géométries des alcènes

des diagonalisations des matrices synthétiques ainsi que les différences Δ définies plus haut. A nouveau l'accord entre les résultats *ab initio* et ceux du procédé simplifié peut être considéré comme satisfaisant.

4.2. Les alcènes

Nous avons effectué des calculs semblables sur les pentènes et le cyclohexène. Les géométries adoptées pour tous les alcènes étudiés dans de travail sont reprises dans la Figure 2. Les énergies d'orbitales des calculs simplifiés et les écarts au calcul *ab initio* ($7s3p$) sont donnés dans le Tableau 8. Il faut noter que la qualité des résultats paramétrisés est comparable à celle observée dans le cas des alcanes.

Tableau 8. Energies d'orbitales des alcènes et écarts au calcul *ab initio*

$C_5H_{10}^1$			$C_5H_{10}^2$ tr			$C_5H_{10}^2$ cis		
LCL0	Δ		LCL0	Δ		LCL0	Δ	
1	-11,4088	- 0,0022	1	-11,4118	+ 0,0156	1	-11,4114	+ 0,0139
2	-11,4022	+ 0,0106	2	-11,4061	+ 0,0140	2	-11,4062	+ 0,0128
3	-11,3898	- 0,0003	3	-11,3891	- 0,0016	3	-11,3888	- 0,0033
4	-11,3868	+ 0,0021	4	-11,3778	- 0,0059	4	-11,3780	- 0,0064
5	-11,3763	- 0,0041	5	-11,3753	- 0,0026	5	-11,3757	- 0,0028
6	- 1,1439	- 0,0308	6	- 1,1470	- 0,0074	6	- 1,1514	- 0,0086
7	- 1,0842	- 0,0123	7	- 1,0768	- 0,0046	7	- 1,0681	- 0,0097
8	- 0,9769	- 0,0076	8	- 0,9788	- 0,0019	8	- 0,9779	- 0,0023
9	- 0,8558	- 0,0059	9	- 0,8878	+ 0,0092	9	- 0,9033	+ 0,0082
10	- 0,8022	- 0,0112	10	- 0,7942	- 0,0064	10	- 0,7748	- 0,0036
11	- 0,6873	- 0,0279	11	- 0,6802	- 0,0059	11	- 0,7039	- 0,0007
12	- 0,6744	- 0,0289	12	- 0,6717	- 0,0033	12	- 0,6628	- 0,0162
13	- 0,6600	+ 0,0003	13	- 0,6629	+ 0,0100	13	- 0,6486	- 0,0087
14	- 0,6260	+ 0,0058	14	- 0,6170	- 0,0077	14	- 0,6170	- 0,0082
15	- 0,6197	+ 0,0113	15	- 0,6036	- 0,0039	15	- 0,6078	+ 0,0157
16	- 0,5774	- 0,0085	16	- 0,5745	+ 0,0037	16	- 0,5770	- 0,0044
17	- 0,5415	- 0,0137	17	- 0,5558	- 0,0034	17	- 0,5557	- 0,0086
18	- 0,5281	- 0,0096	18	- 0,5469	- 0,0115	18	- 0,5471	- 0,0089
19	- 0,5265	- 0,0069	19	- 0,5305	- 0,0061	19	- 0,5323	+ 0,0005
20	- 0,4404	+ 0,0006	20	- 0,4253	- 0,0051	20	- 0,4253	- 0,0002
Méthyl 2 butène 1			Méthyl 2 butène 2			Cyclohexène		
LCL0	Δ		LCL0	Δ		LCL0	Δ	
1	-11,4188	+ 0,0025	1	-11,4175	+ 0,0099	1	-11,4118	+ 0,0169
2	-11,3986	+ 0,0006	2	-11,4079	+ 0,0244	2	-11,4060	+ 0,0113
3	-11,3911	+ 0,0048	3	-11,3837	+ 0,0003	3	-11,3962	+ 0,0060
4	-11,3778	+ 0,0013	4	-11,3763	- 0,0070	4	-11,3945	+ 0,0043
5	-11,3730	+ 0,0041	5	-11,3709	- 0,0082	5	-11,3844	- 0,0002
6	- 1,1532	- 0,0187	6	- 1,1580	- 0,0093	6	-11,3828	- 0,0013
7	- 1,0587	- 0,0055	7	- 1,0523	+ 0,0068	7	- 1,1880	- 0,0026
8	- 0,9796	- 0,0072	8	- 0,9919	- 0,0079	8	- 1,0590	- 0,0114
9	- 0,9063	- 0,0091	9	- 0,9162	- 0,0092	9	- 1,0544	- 0,0146
10	- 0,7627	- 0,0049	10	- 0,7612	+ 0,0086	10	- 0,9123	+ 0,0114
11	- 0,6831	- 0,0249	11	- 0,6848	- 0,0109	11	- 0,8877	+ 0,0173
12	- 0,6663	- 0,0174	12	- 0,6505	- 0,0068	12	- 0,7564	+ 0,0052
13	- 0,6543	- 0,0026	13	- 0,6479	- 0,0081	13	- 0,7225	- 0,0052
14	- 0,6173	- 0,0081	14	- 0,6014	- 0,0137	14	- 0,6527	- 0,0141
15	- 0,6099	+ 0,0059	15	- 0,5990	- 0,0023	15	- 0,6441	- 0,0035
16	- 0,5882	+ 0,0053	16	- 0,5990	+ 0,0076	16	- 0,6332	- 0,0033
17	- 0,5523	- 0,0050	17	- 0,5809	- 0,0038	17	- 0,6141	+ 0,0034
18	- 0,5495	- 0,0041	18	- 0,5569	- 0,0088	18	- 0,6042	+ 0,0049
19	- 0,5272	- 0,0141	19	- 0,5294	- 0,0081	19	- 0,5695	- 0,0201
20	- 0,4250	- 0,0025	20	- 0,4125	+ 0,0032	20	- 0,5285	+ 0,0016
						21	- 0,5181	- 0,0017
						22	- 0,5052	+ 0,0012
						23	- 0,4322	+ 0,0108

4.3. Les systèmes conjugués

Enfin, nous avons voulu tester notre procédé LCL0-SCF-MO paramétrisé à des composés très différents des molécules de référence, à savoir le butadiène, l'hexatriène et le benzène.

Tableau 9. Energies d'orbitales des systèmes conjugués et écarts au calcul *ab initio*

C_4H_6 tr			C_6H_8 tr			C_6H_6		
LCLO		Δ	LCLO		Δ	LCLO		Δ
1	-11,4151	- 0,0081	1	-11,4273	+ 0,0057	1	-11,4363	+ 0,0138
2	-11,4103	- 0,0123	2	-11,4082	- 0,0134	2	-11,4363	+ 0,0142
3	-11,3967	- 0,0070	3	-11,4064	- 0,0114	3	-11,4295	+ 0,0074
4	-11,3885	- 0,0152	4	-11,4042	- 0,0121	4	-11,4295	+ 0,0085
5	- 1,1366	- 0,0184	5	-11,3968	- 0,0031	5	-11,4040	- 0,0170
6	- 1,0648	+ 0,0007	6	-11,3811	- 0,0188	6	-11,4040	- 0,0165
7	- 0,8677	- 0,0054	7	- 1,1599	- 0,0163	7	- 1,1821	- 0,0405
8	- 0,8067	+ 0,0065	8	- 1,1068	- 0,0140	8	- 1,0600	- 0,0236
9	- 0,6948	- 0,0005	9	- 1,0398	- 0,0079	9	- 1,0600	- 0,0236
10	- 0,6915	- 0,0036	10	- 0,8996	- 0,0096	10	- 0,9120	+ 0,0311
11	- 0,6169	- 0,0025	11	- 0,8196	+ 0,0090	11	- 0,9120	+ 0,0311
12	- 0,6049	+ 0,0064	12	- 0,7865	- 0,0184	12	- 0,7480	- 0,0174
13	- 0,5401	- 0,0087	13	- 0,7215	- 0,0012	13	- 0,7449	+ 0,0512
14	- 0,5230	- 0,0063	14	- 0,6937	- 0,0014	14	- 0,6628	- 0,0236
15	- 0,4050	- 0,0070	15	- 0,6610	+ 0,0074	15	- 0,6491	- 0,0042
			16	- 0,6357	+ 0,0127	16	- 0,6491	- 0,0042
			17	- 0,5997	- 0,0030	17	- 0,5820	- 0,0073
			18	- 0,5642	- 0,0096	18	- 0,5455	- 0,0129
			19	- 0,5521	- 0,0003	19	- 0,5455	- 0,0129
			20	- 0,5474	- 0,0037	20	- 0,4050	- 0,0222
			21	- 0,4640	- 0,0179	21	- 0,4050	- 0,0222
			22	- 0,3805	- 0,0016			

Les éléments de Fock nécessaires pour effectuer ses calculs ne figurent pas tous dans la Tableau 4. Il s'agit des paramètres $h_{\pi\pi}$, entre orbitales π localisées, et h_{CC} , relatifs à des liaisons carbone-carbone ayant une longueur différente de celle des composés de référence. C'est pourquoi, nous avons calculé a priori les éléments de Fock des butadiènes «cis» et «trans» en base $7s3p$. Après localisation, nous avons pu faire les constatations suivantes:

a) Les éléments de Fock du butadiène sont très proches des paramètres correspondants repris dans le Tableau 4. L'élément non diagonal $h_{\pi\pi}$ apparaissant entre les deux orbitales π «localisées» vaut:

$$h_{\pi\pi} = 0,059 \cos \theta \quad (\text{a.u.})$$

($\theta = 0^\circ$, dans le butadiène transoïde et 180° , dans l'isomère cisoïde).

Quant à l'élément h_{CC} relatif à la liaison «simple» médiane, il a la valeur: $-0,925$ (u.a.), pour une longueur de liaison de $1,48 \text{ \AA}$.

On observe une décroissance régulière de l'élément h_{CC} lorsque la distance C-C augmente, comme le montrent les résultats cidessous:

Systèmes	h_{CC} (u.a.)	r_{CC} (Å)
Alcanes	-0,840	1,540
Butadiène	-0,825	1,480
Ethylène	-1,035	1,350

Nous pouvons dès lors, en première approximation, admettre une relation linéaire entre h_{CC} et r_{CC} ce qui nous conduit à adopter la valeur de $-1,0$ a.u. pour h_{CC} dans le benzène.

b) La matrice de Fock synthétique du butadiène construite en utilisant les paramètres du Tableau 4 et les valeurs de $h_{\pi\pi}$ et h_{CC} obtenues par localisation des résultats *ab initio*, fournit de bonnes énergies d'orbitales comme le montre le Tableau 9.

Nous disposons désormais de tous les paramètres nécessaires pour étudier les systèmes conjugués par notre technique simplifiée. Les énergies d'orbitales de l'hexatriène et du benzène, calculées dans cette optique, sont comparées, dans le Tableau 9, aux valeurs obtenues dans les calculs complets.

Comme il fallait s'y attendre l'accord entre les deux séries de résultats est un peu moins bon que dans les cas précédents (alcane et alcène) mais on peut cependant le considérer comme très satisfaisant vu la grande différence entre les composés traités et ceux qui ont servi de molécules de référence.

5. Conclusion

La transférabilité des éléments de Fock calculés dans une base d'orbitales localisées nous a permis d'élaborer un procédé quantique paramétrisé pour étudier les hydrocarbures saturés, insaturés et conjugués. Ce procédé permet, en principe, de calculer les différentes grandeurs obtenues dans les calculs *ab initio*, à savoir les énergies d'orbitales, les coefficients LCAO-MO et l'énergie totale.

Les résultats déjà obtenus sont suffisamment encourageants pour justifier la généralisation du procédé aux composés hétéroatomiques. Nous envisageons également d'améliorer les performances de cette méthode en précisant les relations entre les éléments de Fock et les paramètres de structure (distances et angles). Ceci nous permettra d'effectuer des études conformationnelles de grandes molécules comme les composés d'intérêt biologique ou pharmacologique.

Nos paramètres peuvent aussi être utilisés dans des méthodes de type LCAO-SCF-CO pour étudier les polymères [6].

Dans une optique semi-empirique, la procédure que nous proposons permettrait de retrouver en la justifiant et en la généralisant, la méthode LCBO de Brown [7].

Au total, notre procédé LCLO-SCF-MO paramétrisé est en quelque sorte une technique de Hückel étendue, prenant en considération tous les électrons et développée dans une base d'orbitales localisées.

Remerciements. L'un de nous (D. Peeters) exprime ses remerciements à «l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture» (I.R.S.I.A.), pour le mandat qui lui a été accordé. Les auteurs tiennent en outre à remercier le Dr. C. Moser, Directeur du Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire pour les contacts scientifiques que le C.E.C.A.M. leur a permis d'établir.

Bibliographie

1. Degand, Ph., Leroy, G., Peeters, D.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **30**, 243 (1973)
2. Magnasco, V., Perico, A.: *J. Chem. Phys.* **48**, 800 (1968)
3. Andre, J. M., Degand, Ph., Leroy, G.: *Bull. Soc. Chim. Belg.* **80**, 585 (1971)
4. Degand, Ph.: À publier
5. England, W., Salmon, L. S., Ruedenberg, K.: *Topics Current Chem.* **23**, (1971)
6. Andre, J. M., Gouverneur, L., Leroy, G.: *Intern. J. Quantum Chem.* **1**, 427 (1967)
7. Brown, R. D.: *J. Chem. Soc.* 2615 (1953)

Professeur G. Leroy
Laboratoire de Chimie Quantique
Place Louis Pasteur, 1
B-1348 Louvain la Neuve
Belgique