

## Commentationes

### Recherches complémentaires sur la théorie LCAO améliorée

#### II. Réduction des intégrales ioniques et d'échange

ALAIN PELLÉGATTI

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Reçu le 6 Juin, 1966

Dans le cadre de la méthode L.C.A.O. améliorée, les facteurs de réduction des intégrales ioniques et d'échange sont évalués à partir d'une méthode d'approximation se ramenant à des intégrales coulombiennes. A ce propos, diverses méthodes d'approximation sont testées sur les intégrales de la molécule NO. On montre que l'orthogonalisation des orbitales atomiques, en tenant compte des facteurs de réduction, tend bien à annuler ces intégrales.

The appropriate reduction factors for ionic and exchange integrals in the "improved L.C.A.O." method are evaluated from a study of the atomic Coulomb integrals. Various approximations have been tested on the NO molecule. If the atomic orbitals are orthogonalized, and if the reduction factors are introduced, the ionic and exchange integrals nearly vanish.

Geignete Reduktionsfaktoren für die Ionen- und Austauschintegrale in der verbesserten LCAO-Methode werden aus einem Studium der Coulombintegrale abgeschätzt. Verschiedene Näherungsmethoden werden am NO-Molekül getestet. Wenn die atomaren Orbitale orthogonalisiert und die Reduktionsfaktoren eingeführt sind, werden die Ionen- und Austauschintegrale ungefähr Null.

Dans l'article précédent a été évoqué le problème de la réduction des intégrales de coeur ( $A^+$ ,  $b^2$ ), ainsi que le calcul des termes monocentriques  $W_p$ ; le but de cet article est de s'occuper principalement de la réduction des intégrales ioniques et d'échange pour des orbitales  $2p\pi$ .

On sait que l'utilisation d'une base orthogonale convenable élimine, à l'approximation de MULLIKEN [10] près, ces intégrales [5]. Si bien que le problème de la réduction de ces intégrales ne s'est pas jusqu'ici posé d'une manière impérieuse. Toutefois son intérêt théorique est certain et, de plus, une évaluation correcte de ces intégrales permettrait de vérifier si les intégrales portant sur les orbitales orthogonalisées peuvent bien être négligées. Pour atteindre le facteur de réduction de ces intégrales, nous procéderons comme dans l'article précédent; c'est-à-dire, nous essayerons de relier les facteurs de réduction correspondant aux intégrales ioniques et d'échange à celui des intégrales coulombiennes que nous supposerons connu exactement. Pour traiter ce problème nous ramènerons donc les diverses intégrales à des intégrales coulombiennes. Ceci nous amène donc en premier lieu à examiner la validité de diverses approximations qui remplacent précisément une répartition dicentrique en une somme de répartitions monocentriques et plus

généralement de certaines formules d'approximation relatives aux intégrales ioniques et d'échange. Dans la suite nous utiliserons la notation de ČÍŽEK [3] qui représente par:  ${}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n$ , le produit de deux fonctions d'onde  $\varphi_m$  et  $\varphi_n$  centrées respectivement sur les atomes A et B et de charges effectives  $\alpha$  et  $\beta$ .

### Comparaison entre quelques approximations pour les intégrales ioniques et d'échange

Devant la difficulté de calcul de ces intégrales, diverses formules approchées ont été proposées. Une des premières en date et la plus simple est celle de MULLIKEN [10] qui remplace la répartition  ${}^{\alpha}_{A}\pi {}^{\beta}_{B}\pi$  par:  $\frac{1}{2} ({}^{\alpha}_{A}\pi^2 + {}^{\beta}_{B}\pi^2) S^{\alpha}_{A}\pi {}^{\alpha}_{B}\pi$ , où  $S^{\alpha}_{A}\pi {}^{\alpha}_{B}\pi$  est l'intégrale de recouvrement correspondante; lorsque les charges effectives  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont plus égales, on utilise la relation [4, 8]:  $\frac{1}{k+k'} (k {}^{\alpha}_{A}\pi^2 + k' {}^{\beta}_{B}\pi^2) S^{\alpha}_{A}\pi {}^{\beta}_{B}\pi$ , où  $k$  et  $k'$  sont des constantes choisies de façon à faire coïncider la position du centre de gravité du produit  ${}^{\alpha}_{A}\pi {}^{\beta}_{B}\pi$  avec celle de la répartition proposée pour le remplacer; enfin, une généralisation a été effectuée par RÜDENBERG [13] qui pour une répartition  ${}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n$  écrit:

$${}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n \simeq \frac{1}{2} [{}^{\beta}_{B}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n S^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n + {}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\alpha}_{A}\varphi_n S^{\beta}_{B}\varphi_n {}^{\alpha}_{A}\varphi_n].$$

Vient ensuite l'approximation de MULLIGAN [9] qui remplace la répartition  ${}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n$  par une répartition  ${}^{\varepsilon}_{A}\varphi_m {}^{\varepsilon}_{B}\varphi_n$  où  $\varepsilon$  est égal à  $\alpha$  ou à  $\beta$ ; le tout étant multiplié par un coefficient faisant intervenir des intégrales de recouvrement. Par exemple, pour une intégrale ionique, nous avons:

$$({}^{\alpha}_{A}\varphi_a {}^{\alpha}_{A}\varphi_p, {}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n) \simeq \frac{S^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n}{S^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\alpha}_{B}\varphi_n} ({}^{\alpha}_{A}\varphi_a {}^{\alpha}_{A}\varphi_p, {}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\alpha}_{B}\varphi_n).$$

Pour une intégrale d'échange, l'expression serait un peu plus compliquée, mais du même type. Nous avons:  $S^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n = \int {}^{\alpha}_{A}\varphi_m(1) {}^{\beta}_{B}\varphi_n(1) dv_1$ ; s'il n'y a qu'une seule fonction  $2p\pi$  dans l'intégrant, cette expression doit être remplacée par:  $\int {}^{\alpha}_{A}\varphi_m(1) {}^{\beta}_{B}\varphi_n(1) x dv_1$ , où  $x$  est la coordonnée correspondant à la fonction  $2p\pi$  apparaissant dans la répartition [1].

Au laboratoire nous utilisons une méthode dérivée de celle de MULLIGAN, mais plus simple car pour n'importe quelle répartition nous prenons comme coefficient le rapport des intégrales de recouvrement correspondant à  $\varphi_m \equiv \varphi_n \equiv 2p\pi$ . Par exemple, pour une intégrale ionique nous aurons:

$$({}^{\alpha}_{A}\varphi_a {}^{\alpha}_{A}\varphi_p, {}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n) \simeq \frac{S^{\alpha}_{A}\pi {}^{\beta}_{B}\pi}{S^{\alpha}_{A}\pi {}^{\alpha}_{B}\pi} ({}^{\alpha}_{A}\varphi_a {}^{\alpha}_{A}\varphi_p, {}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\alpha}_{B}\varphi_n).$$

Pour avoir la valeur la plus exacte, on a intérêt à obtenir une description aussi bonne que possible de la répartition électronique. L'approximation de MULLIKEN et celles qui en dérivent ont un développement qui respecte la position du centre de gravité. On peut obtenir des améliorations en faisant coïncider des termes multipolaires d'ordre supérieur. Par exemple, la méthode de ČÍŽEK [3] consiste à remplacer le produit  ${}^{\alpha}_{A}\varphi_m {}^{\beta}_{B}\varphi_n$  par une somme algébrique de produits de fonctions d'onde; chaque produit est centré en un point situé sur la ligne AB et les deux

fonctions composant le produit ont la même charge effective  $\zeta$ . Par exemple, pour deux fonctions  $2p\pi$ , nous avons :

$${}^{\alpha}\pi_{\text{B}}^{\beta}\pi \simeq k_c \zeta \pi^2 + k_d \delta \pi^2;$$

les constantes  $k_c$ ,  $k_d$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et les coordonnées des points C et D sont déterminées afin que les deux expressions aient les mêmes moments monopolaire, dipolaire, quadrupolaire et octupolaire.

Pour tester ces diverses approximations, nous avons calculé toutes les intégrales, portant sur la couche 2, intervenant dans les calculs. Nous avons effectué ces calculs pour une distance interatomique et des charges effectives données : celles de la molécule NO pour laquelle nous avons les valeurs exactes données par BRION, MOSER et YAMAZAKI [2]. Dans le Tab. 1 nous avons rassemblé les valeurs exactes des intégrales ainsi que les valeurs approchées évaluées par les méthodes de RÜDENBERG, MULLIGAN, la nôtre et celle de ČÍŽEK (que nous appelons respectivement : méthodes I, II, III et IV); les valeurs sont données en eV et pour chaque valeur l'erreur a été évaluée en %. Dans tous ces calculs les orbitales 2s n'ont pas été orthogonalisées aux orbitales 1s correspondantes. Toutes ces intégrales interviennent dans les intégrales de coeur; il nous a donc paru intéressant de voir ce que devenaient les sommes de ces intégrales entrant dans les intégrales de coeur en effectuant les différentes approximations. La nomenclature est celle de PREUSS [11] : A signifie intégrale d'échange et L intégrale ionique. Par exemple :

$\sum (A)_{\text{symétrique}}^{sp^2}$  pour  $O^+ \equiv -\frac{1}{2}(s_O \pi_N, s_O \pi_N) - \frac{1}{2}(\sigma_O \pi_N, \sigma_O \pi_N) - \frac{1}{2}(\bar{\pi}_O \pi_N, \bar{\pi}_O \pi_N)$ . Pour la molécule NO elle-même, en tenant compte des doublets électroniques, nous avons supposé que le coefficient d'hybridation vaut  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ , c'est-à-dire que l'hybridation est symétrique.

Il ressort de ce tableau que si nous considérons les intégrales prises séparément, les méthodes II, III et IV donnent des résultats à peu près équivalents, avec une légère préférence pour la méthode IV, en particulier en ce qui concerne les intégrales d'échange. Si nous considérons les sommes d'intégrales entrant dans l'expression des termes de coeur qui nous intéressent, la méthode la meilleure est la méthode III pour les intégrales ioniques, mais elle est nettement moins satisfaisante pour les intégrales d'échange. La méthode la plus régulière est la méthode IV; cela n'a rien de surprenant puisque c'est elle qui est fondée sur les critères théoriques les plus exacts. C'est à elle que nous nous adresserons pour l'étude du problème de la réduction des intégrales ioniques et d'échange.

#### Application à la réduction des intégrales ioniques et d'échange

D'après ČÍŽEK, les intégrales ioniques et d'échange portant sur des fonctions  $2p\pi$  de même charge effective s'écrivent :

$$\begin{aligned} ({}^{\alpha}\pi_{\text{A}}^{\alpha}\pi, {}^{\alpha}\pi_{\text{B}}^{\alpha}\pi) &\simeq k_c [({}^{\alpha}\pi_{\text{A}}^{\alpha}\pi, {}^{\alpha}\pi_{\text{A}}^{\alpha}\pi, \zeta\pi \zeta\pi) + ({}^{\alpha}\pi_{\text{A}}^{\alpha}\pi, {}^{\alpha}\pi_{\text{B}}^{\alpha}\pi, \zeta\pi \zeta\pi)] \\ \text{et } ({}^{\alpha}\pi_{\text{B}}^{\alpha}\pi, {}^{\alpha}\pi_{\text{B}}^{\alpha}\pi) &\simeq 2 k_c^2 [(\zeta\pi \zeta\pi, \zeta\pi \zeta\pi) + (\zeta\pi \zeta\pi, \zeta\pi \zeta\pi)]. \end{aligned}$$

En réduisant les diverses intégrales coulombiennes par le facteur  $\lambda$  approprié, on obtient les intégrales ioniques et d'échange réduites; en faisant le rapport avec les intégrales non réduites, on en déduit donc les facteurs de réduction  $\lambda'$  pour les intégrales ioniques et  $\lambda''$  pour les intégrales d'échange. Les deux courbes :

Tableau 1

Intégrales	Valeurs exactes	I	Erreur = %	II	Erreur = %	III	Erreur = %	IV	Erreur = %
$(s_0 \pi_N, s_0 \pi_N)$	0,278	0,233	-16,2	0,286	+ 2,9	0,310	+11,5	0,237	-14,7
$(\sigma_0 \pi_N, \sigma_0 \pi_N)$	0,412	0,053	-87,1	0,623	+51,2	0,510	+23,8	0,364	-11,7
$(s_0 \pi_N, \sigma_0 \pi_N)$	0,326	0,019	-94,2	0,410	+25,8	0,387	+18,7	0,283	-13,2
$(\pi_0 \bar{\pi}_N, \pi_0 \bar{\pi}_N)$	0,040	0,029	-27,5	0,039	- 2,5	0,039	- 2,5	0,034	-15,0
$(s_N \pi_0, s_N \pi_0)$	0,352	0,249	-29,3	0,332	- 5,7	0,310	-11,9	0,303	-13,9
$(\sigma_N \pi_0, \sigma_N \pi_0)$	0,634	0,051	-92,0	0,623	- 1,7	0,510	-19,6	0,568	-10,4
$(s_N \pi_0, \sigma_N \pi_0)$	0,463	0,019	-95,9	0,443	- 4,3	0,387	-16,4	0,408	-11,9
$(\pi_N \bar{\pi}_0, \pi_N \bar{\pi}_0)$	0,040	0,029	-27,5	0,039	- 2,5	0,039	- 2,5	0,034	-15,0
$(s_0 s_0, \pi_0 \pi_N)$	3,443	3,505	+ 1,8	3,424	- 0,5	3,424	- 0,5	3,488	+ 1,3
$(\sigma_0 \sigma_0, \pi_0 \pi_N)$	3,470	3,492	+ 0,6	3,491	+ 0,6	3,491	+ 0,6	3,546	+ 2,2
$(s_0 \sigma_0, \pi_0 \pi_N)$	0,575	0,272	-52,7	0,648	+12,7	0,648	+12,7	0,642	+11,7
$(\bar{\pi}_0 \bar{\pi}_0, \pi_0 \pi_N)$	3,288	3,364	+ 2,3	3,261	- 0,8	3,261	- 0,8	3,322	+ 1,0
$(s_0 \pi_0, s_0 \pi_N)$	0,707	0,701	- 0,8	0,699	- 1,1	0,701	- 0,8	0,643	- 9,1
$(\sigma_0 \pi_0, \sigma_0 \pi_N)$	0,323	0,182	-43,7	0,397	+22,9	0,359	+11,1	0,306	- 5,3
$(s_0 \pi_0, \sigma_0 \pi_N)$	0,575	0,093	-83,8	0,716	+24,5	0,647	+12,5	0,531	- 7,7
$(\sigma_0 \pi_0, s_0 \pi_N)$	0,235	0,088	-62,6	0,264	+12,3	0,265	+12,8	0,218	- 7,2
$(\bar{\pi}_0 \pi_0, \bar{\pi}_0 \pi_N)$	0,141	0,148	+ 5,0	0,146	+ 3,5	0,130	- 7,8	0,133	- 5,7
$(s_N s_N, \pi_N \pi_0)$	3,107	3,191	+ 2,7	3,113	+ 0,2	3,113	+ 0,2	3,128	+ 0,7
$(\sigma_N \sigma_N, \pi_N \pi_0)$	3,194	3,226	+ 1,0	3,159	- 1,1	3,159	- 1,1	3,247	+ 1,7
$(s_N \sigma_N, \pi_N \pi_0)$	0,643	0,330	-48,7	0,571	-11,2	0,571	-11,2	0,675	+ 5,0
$(\bar{\pi}_N \bar{\pi}_N, \pi_N \pi_0)$	2,945	3,045	+ 3,4	2,961	+ 0,5	2,961	+ 0,5	2,958	+ 0,4
$(s_N \pi_N, s_N \pi_0)$	0,655	0,627	- 4,3	0,654	- 0,2	0,656	+ 0,2	0,598	- 8,7
$(\sigma_N \pi_N, \sigma_N \pi_0)$	0,366	0,163	-55,5	0,360	- 1,6	0,326	-10,9	0,345	- 5,7
$(s_N \pi_N, \sigma_N \pi_0)$	0,643	0,079	-87,7	0,631	- 1,9	0,571	-11,2	0,574	-10,7
$(\sigma_N \pi_N, s_N \pi_0)$	0,270	0,103	-61,9	0,239	-11,5	0,239	-11,5	0,264	- 2,2
$(\bar{\pi}_N \pi_N, \bar{\pi}_N \pi_0)$	0,118	0,128	+ 8,5	0,112	- 5,1	0,128	+ 8,5	0,112	- 5,1
$(\pi_0 \pi_N, \pi_0 \pi_N)$	0,763	0,721	- 5,5	0,757	- 0,8	0,757	- 0,8	0,779	+ 2,1
$(\pi_0 \pi_0, \pi_0 \pi_N)$	3,570	3,660	+ 2,5	3,521	- 1,4	3,521	- 1,4	3,598	+ 0,8
$(\pi_N \pi_N, \pi_N \pi_0)$	3,180	3,301	+ 3,8	3,217	+ 1,2	3,217	+ 1,2	3,181	0,0
$-\Sigma(A)_{sym}^{sp^2}$	$\begin{cases} O^+ & 0,365 \\ N^+ & 0,513 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,158 \\ 0,165 \end{cases}$	$\begin{cases} -56,7 \\ -67,8 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,474 \\ 0,497 \end{cases}$	$\begin{cases} +29,9 \\ - 3,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,430 \\ 0,430 \end{cases}$	$\begin{cases} +17,8 \\ -16,2 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,318 \\ 0,453 \end{cases}$	$\begin{cases} -12,9 \\ -11,7 \end{cases}$
$-\Sigma(A)_{sym}^{sp}$	$\begin{cases} O^{++} & 0,345 \\ N^{++} & 0,493 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,143 \\ 0,150 \end{cases}$	$\begin{cases} -58,6 \\ -69,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,455 \\ 0,478 \end{cases}$	$\begin{cases} +31,9 \\ - 3,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,410 \\ 0,410 \end{cases}$	$\begin{cases} +18,8 \\ -16,8 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,301 \\ 0,436 \end{cases}$	$\begin{cases} -12,8 \\ -11,6 \end{cases}$
$-\Sigma(A)_{NO}$	$\begin{cases} O^{+++} & 0,355 \\ N^{++} & 0,508 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,205 \\ 0,216 \end{cases}$	$\begin{cases} -42,3 \\ -57,5 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,477 \\ 0,495 \end{cases}$	$\begin{cases} +34,4 \\ - 2,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,422 \\ 0,422 \end{cases}$	$\begin{cases} +18,9 \\ -16,9 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,309 \\ 0,449 \end{cases}$	$\begin{cases} -13,0 \\ -11,6 \end{cases}$
$\Sigma(L)_{sym}^{sp^2}$	$\begin{cases} O^+ & 9,616 \\ N^+ & 8,677 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,846 \\ 9,003 \end{cases}$	$\begin{cases} + 2,4 \\ + 3,8 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,555 \\ 8,670 \end{cases}$	$\begin{cases} - 0,6 \\ - 0,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,581 \\ 8,678 \end{cases}$	$\begin{cases} - 0,4 \\ 0,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,815 \\ 8,806 \end{cases}$	$\begin{cases} + 2,1 \\ + 1,5 \end{cases}$
$\Sigma(L)_{sym}^{sp}$	$\begin{cases} O^{++} & 6,398 \\ N^{++} & 5,791 \end{cases}$	$\begin{cases} 6,556 \\ 6,022 \end{cases}$	$\begin{cases} + 2,5 \\ + 4,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 6,367 \\ 5,765 \end{cases}$	$\begin{cases} - 0,5 \\ - 0,4 \end{cases}$	$\begin{cases} 6,385 \\ 5,781 \end{cases}$	$\begin{cases} - 0,2 \\ - 0,2 \end{cases}$	$\begin{cases} 6,560 \\ 5,904 \end{cases}$	$\begin{cases} + 2,5 \\ + 2,0 \end{cases}$
$\Sigma(L)_{NO}$	$\begin{cases} O^{+++} & 9,225 \\ N^{++} & 8,271 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,607 \\ 8,749 \end{cases}$	$\begin{cases} + 4,1 \\ + 5,8 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,148 \\ 8,294 \end{cases}$	$\begin{cases} - 0,8 \\ + 0,3 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,158 \\ 8,303 \end{cases}$	$\begin{cases} - 0,7 \\ + 0,4 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,385 \\ 8,389 \end{cases}$	$\begin{cases} + 1,7 \\ + 1,4 \end{cases}$

$\lambda' = f(\rho)$  et  $\lambda'' = g(\rho)$  ne semblent pas pouvoir être atteintes à partir d'un  $Z$  réduit constant comme pour les intégrales coulombiennes; nous les avons donc construites point par point pour certaines valeurs du paramètre  $\rho = \zeta R$ . Quelques valeurs de ces facteurs sont rassemblées dans le Tab. 2 et l'allure générale des courbes est tracée sur la Fig. 1.

Les valeurs de  $\lambda'$  sont des valeurs moyennes; en effet, par exemple pour  $\rho = 4,185$ , si  $\zeta = 1,59$ ,  $\lambda' = 0,647$ ; mais si  $\zeta = 2,0$ ,  $\lambda' = 0,635$ ; l'écart est faible mais il est nécessaire de faire des courbes moyennes sur les valeurs de  $\zeta$  qui nous intéressent ici (pour C, N, O, en particulier). En revanche la courbe relative à  $\lambda''$  est parfaitement reproductible, indépendamment de  $\zeta$ .

Si les valeurs numériques des points représentatifs des courbes  $\lambda$ ,  $\lambda'$  et  $\lambda''$  fonctions de  $\rho$  ne pouvaient être atteintes que par une méthode de calcul assez rigoureuse, l'allure générale de ces courbes, par contre, pouvait être prévue intuitivement et il est agréable de la retrouver. En effet, si nous admettons que la réduction des intégrales biélectroniques est liée à la corrélation électronique, il est évident qu'une intégrale portant sur deux centres infiniment éloignés ne doit pas être réduite quel que soit son type et c'est pour cela que les trois courbes doivent admettre  $\lambda = 1$  comme asymptote. D'autre part, pour deux atomes A et B les centres de gravité des répartitions  $\alpha_A \pi^2$  et  $\alpha_B \pi^2$  sont situés en A et B et le centre de gravité de la répartition  $\alpha_A \pi \alpha_B \pi$  est situé au milieu du segment AB. Donc, pour les intégrales  $(\alpha_A \pi^2, \alpha_B \pi^2)$ ,  $(\alpha_A \pi^2, \alpha_A \pi \alpha_B \pi)$  et  $(\alpha_A \pi \alpha_B \pi, \alpha_A \pi \alpha_B \pi)$  les centres de gravité des

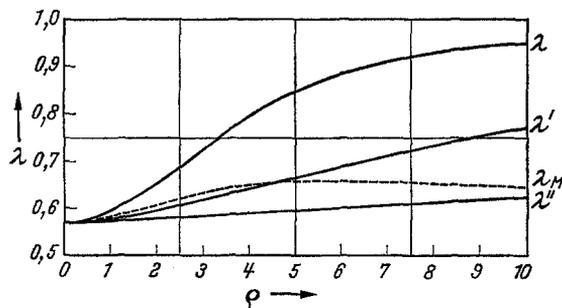


Fig. 1. Variation des diverses facteurs de réduction en fonction du paramètre  $\rho$

deux répartitions sont de plus en plus rapprochés lorsque l'on passe de l'intégrale coulombienne à l'intégrale d'échange. Il est donc logique, la densité électronique étant la plus grande, que l'intégrale d'échange soit plus réduite que l'intégrale ionique, elle-même plus réduite que l'intégrale coulombienne. C'est bien ce que nous observons sur la Fig. 1:  $\lambda'' < \lambda' < \lambda$ .

Si on essaye de trouver ces facteurs de réduction à l'aide de l'approximation de MULLIKEN, on aboutit à la courbe unique  $\lambda_M$  pour les intégrales ioniques et d'échange; elle est très différente de  $\lambda'$  et  $\lambda''$  et inacceptable puisqu'à l'infini elle

tend vers  $\lambda_0$ . Comme la suppression de ces intégrales dans les calculs au nom de l'orthogonalisation des orbitales atomiques est basée sur l'approximation de MULLIKEN, il est permis de se demander quelle est la validité de ce procédé. Les intégrales d'échange sont beaucoup plus petites que les autres et n'apportent pas une grosse contribution dans les calculs. En ce qui concerne les intégrales ioniques, nous voyons que  $\lambda'$  et  $\lambda_M$  sont très voisines jusque vers  $\rho = 5$ ; or, c'est justement le domaine où les intégrales ioniques ont une valeur importante; au delà de  $\rho = 5$ , les courbes divergent, mais par contre les intégrales deviennent plus petites. Il semble donc que, par chance, du fait même de cette coïncidence entre  $\lambda'$  et  $\lambda_M$ , le procédé d'orthogonalisation reste très valable et n'est pas incompatible avec la réduction des intégrales électroniques; du moins tant que la molécule ne comprend pas trop d'atomes.

JULG a montré [6] que le facteur de réduction  $\lambda$ , pour des orbitales atomiques de même nature, était une fonction en  $\tau^2$  du paramètre  $\tau$  de ROOTHAAN [11]. Le fait que les méthodes d'approximation II ou III donnent de bons résultats prouve donc que l'on doit aboutir à des conclusions identiques en ce qui concerne les facteurs de réduction  $\lambda'$  et  $\lambda''$ , puisque le coefficient, monoélectronique, ne doit pas être réduit. Nous noterons en remarque que les hypothèses habituellement faites dans la méthode L.C.A.O. améliorée: inclusion de la couche  $1s$  dans le noyau, suppression des termes d'échange dans les intégrales ( $A^+$ ,  $\frac{1}{2}\pi^2$ ), non-orthogonalisation de la couche  $2s$  à la  $1s$ , se justifient pleinement lorsque nous regardons le Tab. 1 ainsi que les intégrales de BRION et al.\*.

### Orthogonalisation des intégrales ioniques et d'échange

Nous avons vu que le procédé d'orthogonalisation était applicable compte tenu de la corrélation électronique probablement à cause de la coïncidence des courbes  $\lambda'$  et  $\lambda_M$ . Nous pouvons également essayer de voir cela en orthogonalisant directement les intégrales ioniques et d'échange ( $a^2$ ,  $ab$ ) et ( $ab$ ,  $ab$ ), par exemple pour l'éthylène et l'acétylène. Dans le Tab. 3, les calculs I et I' sont effectués sans réduire les intégrales et les calculs II et II' en les réduisant suivant les procédés exposés plus haut.

Tableau 3

Intégrales	non-orthogonalisées en eV		orthogonalisées en eV		
	I	II	I'	II'	
$C_2H_4$ {	$(a^2, ab)$	+ 3,539	+ 2,290	- 0,091	- 0,053
	$(ab, ab)$	+ 1,023	+ 0,603	+ 0,097	- 0,003
$C_2H_2$ {	$(a^2, ab)$	+ 4,573	+ 2,904	- 0,071	- 0,069
	$(ab, ab)$	+ 1,624	+ 0,953	+ 0,123	- 0,002

Nous voyons que l'orthogonalisation des orbitales atomiques tend à annuler ces types d'intégrales. D'autre part, lorsqu'elles sont orthogonalisées, ces intégrales doivent obligatoirement être positives ou nulles puisque les répartitions  $2p\pi$  intervenant dans l'intégrand sont positives ou nulles. Les nombres négatifs que

\* Nous avons recalculé les intégrales ( $1s_N 1s_N$ ,  $2p\pi_N 2p\pi_O$ ) et ( $1s_O 1s_O$ ,  $2p\pi_O 2p\pi_N$ ) dont les valeurs nous paraissaient anormales et avons trouvé comme valeurs respectives: 0,128392 et 0,141255 u.a.

l'on voit apparaître sont sans doute dus à un développement insuffisant de l'expression des orbitales orthogonalisées, puisque celui-ci s'arrête au terme en  $S^2$ . Le calcul II' qui tient compte de la réduction se rapproche plus que le calcul I' de cette condition nécessaire. Si bien que c'est une erreur, sous prétexte d'améliorer la description d'un système, d'introduire les intégrales ioniques et d'échange aussi bien par le procédé I' que II', comme le font certains auteurs [7].

On notera qu'une variation d'une unité sur la deuxième décimale du facteur de réduction des intégrales ioniques suffirait pratiquement à annuler ces intégrales; or nous avons vu, lors de la recherche de la reproductibilité de la courbe  $\lambda' = f(\rho)$  que nous ne pouvions pas garantir cette deuxième décimale. Quant aux intégrales d'échange, leur faible valeur semble prouver que la courbe  $\lambda'' = g(\rho)$  est très bonne. Remarquons d'autre part que le fait même qu'une faible variation de la valeur de  $\lambda'$  suffise à modifier l'intégrale ionique est un facteur rassurant; en effet, à partir du moment où l'on réduit les intégrales, si certaines d'entre elles sont mal réduites, les résultats doivent être aberrants; si donc, nous trouvons des valeurs très acceptables, c'est que l'ensemble des courbes  $\lambda$ ,  $\lambda'$  et  $\lambda''$  forme un système très cohérent pour la réduction des types d'intégrales envisagés.

Ces derniers points semblent bien être parmi les plus importants, puisqu'ils nous montrent la nécessité de la réduction des intégrales pour une meilleure description d'un système électronique. Chaque type d'intégrale doit avoir un type de réduction approprié et l'intérêt de la méthode de ČÍŽEK est de nous avoir permis d'atteindre les facteurs de réduction des intégrales ioniques et d'échange entre orbitales  $2p\pi$ . L'orthogonalisation des orbitales atomiques selon le procédé de LÖWDIN, en faisant intervenir des intégrales *réduites*, a ainsi pu être en partie justifié.

Je remercie Mr. le Docteur J. ČÍŽEK (Institut de Chimie Physique, Prague) pour la correspondance que j'ai eu avec lui portant sur ses travaux ainsi que Mr. le Professeur A. JULG (Laboratoire de Chimie Théorique, Marseille) pour nos fructueuses discussions et qui a bien voulu relire le manuscrit.

### Bibliographie

- [1] BRENNAN, R. O., and J. F. MULLIGAN: *J. chem. Physics* **20**, 1635 (1952).
- [2] BRION, H., C. MOSER, and M. YAMAZAKI: *J. chem. Physics* **30**, 673 (1959).
- [3] ČÍŽEK, J.: *Molecular Physics* **6**, 19 (1963).
- [4] HIGUCHI, J.: *J. chem. Physics* **24**, 535 (1956).
- [5] JULG, A.: *J. Chim. physique* **57**, 19 (1960).
- [6] — *Theoret. chim. Acta* **2**, 134 (1964).
- [7] LEROY, G.: *J. Chim. physique* **63**, 291 (1966).
- [8] LÖWDIN, P. O.: *J. chem. Physics* **21**, 374 (1953).
- [9] MULLIGAN, J. F.: *J. chem. Physics* **19**, 347 (1951).
- [10] MULLIKEN, R. S.: *J. Chim. physique* **46**, 500, 521 (1949).
- [11] PREUSS, H.: *Integraltafeln zur Quantenchemie (I)*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.
- [12] ROOFAAN, C. C. J.: *J. chem. Physics* **19**, 1445 (1951).
- [13] RÜDENBERG, K.: *J. chem. Physics* **19**, 1433 (1951).

Dr. A. PELLÉGATTI  
 Laboratoire de Chimie Théorique  
 Faculté des Sciences  
 Place Victor Hugo  
 Marseille (France)