

Formaldéhyde: calcul de l'énergie dans l'état fondamental par une méthode de perturbation

A. MASSON, B. LEVY

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris (5ème)

J. P. MALRIEU

Institut de Biologie physico-chimique, Laboratoire de Biochimie Théorique
(associé au C.N.R.S.) 13 rue Pierre et Marie Curie, Paris (5ème)

Reçu le 17 décembre 1969

Formaldehyde: Ground State Energy Calculation by a Perturbation Technique

An *ab initio* calculation of the formaldehyde electronic energy is carried out by a second-order perturbation method, starting with a minimum basis set of Slater type atomic orbitals. Symmetry-adapted and localized S.C.F. molecular orbitals and non-S.C.F. bond orbitals are used. The total energy does not depend very much on the starting molecular orbitals. Localized orbitals lead to find out the largest contributions to the second-order energy and to interpret the various terms.

L'énergie électronique du formaldéhyde a été calculée *ab initio* dans une base minimale d'orbitales atomiques de Slater par la méthode de perturbation au deuxième ordre. On a utilisé des orbitales moléculaires S.C.F. symétriques et localisées et des orbitales moléculaires de liaison non S.C.F. La valeur finale de l'énergie varie assez peu avec le point de départ. L'emploi d'orbitales localisées permet d'interpréter les différentes contributions et de sélectionner les plus grandes.

Eine *ab-initio*-Rechnung der Elektronenenergie des Formaldehyd wurde mit einer Störungsrechnung zweiter Ordnung durchgeführt, dabei wurde mit einer minimalen STO-Basis begonnen. Es wurden lokalisierte SCF-Symmetrieorbitale und nicht bindende nicht SCF-Orbitale benutzt. Die Gesamtenergie hängt nicht sehr stark von den Ausgangs-MO's ab. Lokalisierte Orbitale ermöglichen es, die größten Energiebeiträge der zweiten Ordnung zu erhalten und die verschiedenen Terme zu analysieren.

1. Introduction

La méthode de perturbation a déjà été utilisée pour quelques systèmes atomiques et moléculaires [2, 3, 5].

L'exemple de la molécule d'azote [5], ainsi que des arguments théoriques [4] montrent qu'elle donne des résultats satisfaisants à condition d'utiliser le développement du type Rayleigh-Schrödinger (R.S) plutôt que Brillouin-Wigner.

Dans ce cadre, on étudie ici l'influence du choix des orbitales moléculaires servant dans la définition de l'hamiltonien non perturbé. On peut utiliser les O.M. S.C.F. canoniques, c'est-à-dire résultant de la diagonalisation de l'opérateur de Fock. Ces orbitales de symétrie sont en général, délocalisées sur tout le système moléculaire. Aussi l'ordre de grandeur des intégrales moléculaires intervenant dans l'énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ est-il difficile à prédire, et les contributions sont difficiles à analyser en terme de structure.

Mais le déterminant S.C.F. ne définit pas par lui-même un jeu unique d'O.M. S.C.F. Les transformations unitaires d'O.M. occupées entre elles, laissent en effet, ce déterminant invariant. Parmi ces transformations unitaires, les transformations qui localisent les O.M. sur les liaisons chimiques et les doublets libres sont particulièrement intéressantes [6–9]. Sinanoğlu a montré en effet [10] qu'elles permettaient d'analyser l'énergie de corrélation en contributions de liaisons et d'interaction de liaisons.

Outre cet intérêt conceptuel, la localisation des O.M. peut avoir des effets bénéfiques sur le calcul pratique, nous verrons plus loin qu'elle permet des sélections de termes dominants; de plus, il a été remarqué dans certains cas que l'effet des états diexcités ou du second ordre de perturbation est plus fort quand on utilise des O.M. localisées que les orbitales délocalisées. Cependant ces démonstrations ont porté sur des cas particuliers: dans LiH, Bender et Davidson [11] mélangent les orbitales 1s du lithium et la couche de valence, alors que d'habitude les orbitales 1s des atomes de la 2^e ligne restent séparés des O.M. de valence. Les autres calculs portent surtout sur des systèmes π [12–14]. Il nous a donc paru utile d'analyser si la localisation pouvait avoir un effet notable dans un calcul «ab initio» sur une molécule de dimension moyenne telle que H₂CO.

Enfin la question se pose de savoir s'il est vraiment indispensable de commencer la perturbation à partir d'un déterminant S.C.F. Il apparait, en effet, que l'on peut obtenir un déterminant proche du déterminant S.C.F. à l'aide d'orbitales de liaison définies a priori conformément à l'intuition chimique et convenablement orthogonalisées [15]. Pourquoi donc ne pas considérer la formule chimique comme le point de départ d'une perturbation [16] autorisant simultanément une certaine délocalisation des orbitales et le dépassement de l'approximation à particules indépendantes?

Nous avons donc effectué une série de calculs en prenant pour point de départ, d'une part les orbitales S.C.F. canoniques et des orbitales S.C.F. localisées, et d'autre part des orbitales de liaison construites suivant différents schémas d'hybridation et affectées de polarités variables.

2. Choix de l'hamiltonien non perturbé

L'hamiltonien non perturbé H_0 est défini par rapport à la base choisie, comme la partie diagonale de l'hamiltonien H :

$$\langle \Psi_l^0 | H_0 | \Psi_k^0 \rangle = \delta_{kl} \langle \Psi_l^0 | H | \Psi_k^0 \rangle$$

– la perturbation est alors la partie non diagonale de H :

$$\langle \Psi_l^0 | V | \Psi_k^0 \rangle = (1 - \delta_{kl}) \langle \Psi_l^0 | H | \Psi_k^0 \rangle.$$

Il a été montré [17, 18] que ce choix [19, 20] donne une convergence plus rapide que la partition proposée par Möller et Plesset [1].

Les fonctions Ψ_l^0 , fonctions propres de H_0 , sont des déterminants de Slater ou des combinaisons linéaires de déterminants de Slater construits sur les O.M. de départ et représentant ici des états singulets de la molécule H₂CO (l'état fondamental est un état singulet).

Il résulte de ce choix de l'hamiltonien d'ordre zéro que la correction de l'énergie à l'ordre 1 est nulle:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0^0 | V | \Psi_0^0 \rangle = 0.$$

– Par ailleurs on a:

$$E^{(2)} = - \sum_{i \neq 0} \frac{(\langle \Psi_i^0 | V | \Psi_0^0 \rangle)^2}{E_i^0 - E_0^0} = - \sum_{i \neq 0} \frac{(\langle \Psi_i^0 | H | \Psi_0^0 \rangle)^2}{E_i^0 - E_0^0}$$

avec $H_0 \Psi_i^0 = E_i^0 \Psi_i^0$ et $H_0 \Psi_0^0 = E_0^0 \Psi_0^0$.

L'opérateur H étant une somme d'opérateurs mono-et biélectroniques, seuls les états mono et diexcités par rapport à l'état fondamental Ψ_0^0 contribuent à la correction $E^{(2)}$.

De plus, si les déterminants Ψ_i^0 sont construits sur un système d'O.M. obtenu par un calcul S.C.F. Hartree-Fock, le terme d'interaction $\langle \Psi_0^0 | H | \Psi_i^0 \rangle$ est nul pour tous les états Ψ_i^0 monoexcités et par suite, seuls les états diexcités par rapport à l'état fondamental sont à considérer.

3. Méthodes d'analyse des résultats du calcul de perturbation

Il est possible de rechercher l'origine des différentes contributions à la correction du 2^e ordre ainsi calculée de deux façons plus ou moins équivalentes:

A. Contributions des différentes paires

Dans sa théorie des corrélations de paires, Sinanoğlu [21] développe la correction à l'énergie totale en une série de contributions à 1, 2, 3 ... n électrons. La correction du 2^e ordre ne fait intervenir que des termes à 1 et 2 électrons.

Ainsi:

$$E^{(2)} = \sum_j \varepsilon_j + \sum_{i < j} \varepsilon_{ij}$$

où les sommes sont effectuées sur les indices i et j des spin-orbitales occupées dans le déterminant fondamental Ψ_0^0 .

Ces corrections mono et biélectroniques peuvent être mises sous la forme approchée:

$$\varepsilon_j = - \sum_k \frac{[\langle \Psi_0^0 | V | \Psi_0(j \rightarrow k) \rangle]^2}{E_0(j \rightarrow k) - E_0^0} = - \sum_k \frac{[\langle \Psi_0^0 | H | \Psi_0(j \rightarrow k) \rangle]^2}{E_0(j \rightarrow k) - E_0^0}$$

(ε_j est nul si Ψ_0^0 est S.C.F.),

$$\varepsilon_{ij} = - \sum_{k < l} \frac{[\langle \Psi_0^0 | V | \Psi_0(ij \rightarrow kl) \rangle]^2}{E_0(ij \rightarrow kl) - E_0^0} = - \sum_{k < l} \frac{[\langle \Psi_0^0 | H | \Psi_0(ij \rightarrow kl) \rangle]^2}{E_0(ij \rightarrow kl) - E_0^0}$$

où $\Psi_0(j \rightarrow k)$ est la fonction d'onde représentant l'état singulet obtenu à partir de l'état fondamental Ψ_0^0 par l'excitation d'un électron de l'orbitale j sur l'orbitale k , et $\Psi_0(ij \rightarrow kl)$ représente les états singulets obtenus à partir de l'état fondamental par la diexcitation $ij \rightarrow kl$.

Remarque: Dans l'étude qui suit, aucune distinction n'a été faite entre les spin-orbitales correspondant à la même fonction d'espace, si bien que dans les résultats donnés ε_j est en fait la somme de deux termes égaux correspondant aux spin-orbitales, et ε_{ij} est la somme de quatre termes égaux deux à deux correspondant aux quatre combinaisons possibles des spins α et β .

De plus pour $i \neq j$ $k \neq l$, à la diexcitation $ij \rightarrow kl$ correspondant deux états singulets. Les valeurs de ε_{ij} données plus bas sont les sommes des contributions de ces singulets.

B. Contributions des différentes excitations

a) Contribution des monoexcitations (pour un calcul effectué à partir d'O.M. localisées non S.C.F.)

– L'excitation $j \rightarrow j^*$ d'un électron de l'orbitale liante j sur l'orbitale antiliante j^* de la même liaison conduit à une polarisation de cette liaison et sa contribution à $E^{(2)}$ peut-être appelée énergie de polarisation.

– Une excitation de type $j \rightarrow k^*$ conduisant à une délocalisation de l'orbitale j , sa contribution à $E^{(2)}$ représente l'énergie de délocalisation.

b) Contribution des diexcitations (pour un calcul effectué à partir d'O.M. localisées S.C.F. ou non S.C.F.).

On considère comme petit le recouvrement différentiel S entre deux orbitales situées sur deux liaisons différentes. Un produit tel que ii^* entre l'orbitale liante i et l'orbitale antiliante i^* d'une même liaison est d'ordre zéro en S ; ij^* est d'ordre un en S .

Les contributions des états diexcités peuvent alors être classées comme indiqué dans le Tableau 1.

La contribution à $E^{(2)}$ d'une diexcitation intra-liaison sans transfert d'électron (Tableau 1 ligne a) est appelée «énergie de corrélation intra-liaison sans transfert

Tableau 1. Classification des contributions des états diexcités

Excitation	Intégrales intervenant dans l'élément de matrice de H entre Ψ_0^0 et l'état diexcité	Ordre en S	Ordre de grandeur du nombre de termes
$ii \rightarrow i^*i^*$ ^a	(ii^*, ii^*) (1)	0	N (2)
$ij \rightarrow i^*j^*$ ^b	(ii^*, jj^*)	0	N^2
	(ij^*, ji^*)	2	
$ij \rightarrow i^*k^*$ ^c	(ii^*, jk^*)	1	N^3
	(ik^*, ji^*)	2	
$ij \rightarrow k^*l^*$ ^d	(ik^*, jl^*)	2	N^4
	(il^*, jk^*)	2	

^a Diexcitation intra-liaison sans transfert d'électron.

^b Diexcitation inter-liaison sans transfert d'électron.

^{c-d} Diexcitations avec transfert d'électron.

On peut avoir :

$i = j$ ou $i = k$ à la ligne c, ou $i = j$ ou $k = l$ à la ligne d

(1) (ij, kl) représente l'intégrale $\int \frac{\bar{i}(1)j(1)\bar{k}(2)l(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$.

(2) N représente le nombre de liaisons

d'électrons» (S.T.E.), celle d'une diexcitation inter-liaison sans transfert d'électron (Tableau 1, ligne b) «énergie de corrélation inter-liaison S.T.E.».

On doit s'attendre à ce que la somme des contributions à $E^{(2)}$ des diexcitations S.T.E., correspondant aux termes d'interaction entre l'état fondamental et l'état diexcité d'ordre zéro en S , constitue une fraction importante de la correction totale $E^{(2)}$.

4. Perturbation à partir des orbitales moléculaires S.C.F.

La géométrie de la molécule, les exposants des O.A. de Slater sont les mêmes que dans le calcul [22].

A partir de ces orbitales moléculaires S.C.F. et par application de la méthode de Boys [8], les différents systèmes d'O.M. localisées suivants ont été obtenus:

A: Les coefficients des O.M. sur les O.A. sont tels qu'ils correspondent à un état d'hybridation sp^2 de l'atome d'oxygène et la liaison CO est représentée par une liaison σ et une liaison π séparées.

B: Les coefficients correspondent à un état d'hybridation sp^2 de l'atome d'oxygène et la liaison CO est représentée par deux liaisons «bananes» équivalentes (liaisons σ et π mélangées).

C: Les coefficients correspondent à une hybridation sp de l'atome d'oxygène, la liaison CO est représentée par une liaison σ et une liaison π séparées (voir Fig. 1).

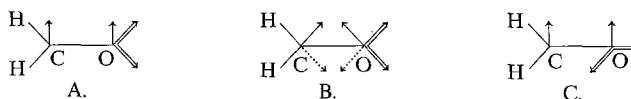


Fig. 1. Schéma des O.M. localisées utilisées. A: Oxygène sp^2 -liaisons σ , π séparées. B: Oxygène sp^2 -liaisons bananes. C: Oxygène sp

Les coefficients des O.M. du système C sont un peu différents de ceux publiés dans [23], mais dans ce dernier les recouvrements sont négligés.

Les résultats du calcul de perturbation sont présentés dans le Tableau 2.

On constate que la correction $E^{(2)}$ est de même ordre ($-0,17$ u.a.) dans les trois cas – la valeur la plus importante correspondant au système d'orbitales localisées A – sauf pour le système B qui donne une énergie $E^{(2)}$ de $-0,1406$ u.a.

Dans les grands systèmes π , la localisation provoque une diminution de l'énergie calculée par perturbation [14]. Ici la localisation n'apporte pas de modification sensible (sauf pour le système B); ceci est vraisemblablement dû à la petite dimension de la molécule étudiée.

a) Analyse de l'énergie de perturbation du 2^e ordre en fonction des corrélations de paires:

Cette analyse a peu de sens dans le cas des O.M. S.C.F. canoniques qui sont assez notablement délocalisées. Nous avons toutefois calculé les ε_{ii} et ε_{ij} correspondants de façon à mettre en évidence l'influence de la localisation sur ces termes. On constate que:

– dans tous les cas la contribution des couches internes $1s$ (C) et $1s$ (O) (colonne 5 du Tableau 2) est très faible comme on peut s'y attendre avec une base minimale d'O.A.

Tableau 2. Energie calculée à partir d'O.M. S.C.F. canoniques et localisées

$E^{(2)}$	$E_0 + E^{(2)}$	$\epsilon_{\pi\pi}$	(4) $\sum_i \epsilon_{ii}$	(5) $\sum_j \epsilon_{ij}$ $j = \begin{cases} 1s(O) \\ 1s(C) \end{cases}$	$\epsilon_{\pi\pi}$	δe_1	δe_2	(c) $\delta e_1 + \delta e_2$	(d)
D	-0,1693	-145,070	-0,05800 (34%)	-0,08594 (51%)	-0,000143	-0,02841 (17%)	-0,09079 (52%)	-0,13736 (79%)	-0,0175 (10%)
A	-0,1745	-145,075	-0,05801 (33%)	-0,10201 (58%)	-0,000143	-0,04657 (27%)	-0,06496 (46%)	-0,11153 (72%)	-0,0236 (17%)
B	-0,1406	-145,041	$\epsilon_{\sigma\sigma}$ -0,02038 (14%)	-0,07486 (53%)	-0,000144	$\epsilon_{\sigma\sigma}$ -0,03212 (23%)	-0,06496 (46%)	-0,10142 (72%)	-0,0236 (17%)
C	-0,1726	-145,073	-0,05801 (34%)	-0,09504 (55%)	-0,000143	-0,05182 (30%)	-0,08120 (47%)	-0,13302 (77%)	

Tous les résultats sont donnés en unité atomique.

D: O.M. S.C.F. canoniques.

A: O.M. S.C.F. localisées oxygène sp^2 liaisons CO σ , π séparées.

B: O.M. S.C.F. localisées oxygène sp^2 liaisons CO bananes.

C: O.M. S.C.F. localisées oxygène sp .

δe_1 : contribution des diexcitations $ij \rightarrow i^*j^*$; corrélation inter-liaison S.T.E.

δe_2 : contribution des diexcitations $ii \rightarrow i^*i^*$; corrélation intra-liaison S.T.E.

(c) $\delta e_1 + \delta e_2$; termes d'ordre zéro en S .

(d) contribution des diexcitations $ij \rightarrow i^*k^*$; termes d'ordre 1 en S .

Les pourcentages indiqués entre parenthèses représentent les valeurs des différentes contributions en fractions de $E^{(2)}$.

– la contribution des termes diagonaux ($\sum_i \varepsilon_{ii}$ – colonne 4, Tableau 2) est un peu plus grande que celle des termes non diagonaux (51% à 58% de $E^{(2)}$), cette contribution étant plus faible dans le cas des O.M. canoniques.

– parmi les termes diagonaux, le plus important est $\varepsilon_{\pi\pi}$ où le facteur prépondérant correspond à la diexcitation $\pi\pi \rightarrow \pi^*\pi^*$.

– les termes correspondant aux doublets libres de l'oxygène sont relativement faibles, un peu plus faibles que ceux correspondant aux liaisons CH et dix fois plus petits que $\varepsilon_{\pi\pi}$, ce qui peut être dû à l'emploi d'une base minimale dans laquelle ne figurent pas d'orbitales virtuelles correspondant à ces doublets.

– la valeur de la corrélation intra-paire CH obtenue: $\varepsilon_{\text{CHCH}} = -0,013$ u.a. est comprise entre les valeurs calculées pour la liaison CH dans le méthane par Klessinger et Mc Weeny [24] avec une base minimale ($-0,0094$ u.a.) d'une part et par Ahlrichs et Kutzelnigg [25] avec une base plus étendue ($-0,022$ u.a.) d'autre part.

– le terme non diagonal le plus important est $\varepsilon_{\sigma\pi}$ ($\varepsilon_{b_1b_2}$ pour les liaisons bananes) essentiellement constitué par la contribution de la diexcitation $\sigma\pi \rightarrow \sigma^*\pi^*$.

– les termes non diagonaux ne faisant pas intervenir les couches internes sont pratiquement du même ordre de grandeur que les termes diagonaux.

– l'effet de la localisation n'apparaît pas très important mais provoque toutefois un accroissement de la contribution des termes diagonaux par rapport à celle des termes non diagonaux qui diminue.

b) Analyse en fonction des diverses excitations.

La somme des termes de corrélation intra-liaison (ordre zéro en S), notée δe_2 , domine nettement: elle fournit approximativement la moitié de $E^{(2)}$ (46 à 52% suivant le système de localisation). La différence des valeurs de $E^{(2)}$ entre les systèmes à orbitales σ et π séparées et les systèmes à liaisons bananes est due principalement à ce terme (cf. appendice).

Les termes inter-liaison S.T.E. (ordre zéro en S) dont la somme est notée δe_1 donnent un peu plus de la moitié du reste (26 à 30% de $E^{(2)}$), c'est à dire une contribution du même ordre que celle de l'ensemble des termes avec transfert de charge 21 à 28% de $E^{(2)}$ – dont 10 à 17% pour les termes d'ordre 1 en S): ce résultat devrait être caractéristique des molécules à petit nombre d'électrons [14].

5. Perturbation à partir d'orbitales totalement localisées

A. Construction des orbitales localisées

A l'aide d'une ou deux orbitales atomiques, éventuellement hybridées suivant l'une des hybridations classiques sp , ou sp^2 , on construit un jeu de doublets libres et d'orbitales de liaison selon la représentation chimique classique où les électrons sont distribués par paires sur les liaisons.

On a les mêmes possibilités de description que pour les représentations SCF localisées:

- . doublets de l'oxygène sp ou sp^2 ,
- . liaison CO, avec orbitales σ et π ou avec orbitales de type «banane».

On dispose d'un degré de liberté supplémentaire: la polarité des liaisons totalement localisées construites avec deux orbitales atomiques. Le rapport des coefficients sur ces deux orbitales peut-être estimé à partir des moments dipolaires de liaison, de considérations d'électro-négativité ou de résultats de calculs antérieurs. Par simplicité, la plupart des calculs ont été effectués avec une polarité nulle sur les orbitales de liaison. Cependant, pour étudier l'influence de la polarité on a fait varier systématiquement celle des liaisons CH.

Les orbitales totalement localisées construites à partir de 2 orbitales atomiques (les O.A. de départ sont les mêmes que pour le calcul S.C.F.) ne sont pas orthogonales. Il est souhaitable de les orthogonaliser en les modifiant aussi peu que possible. Il est connu que la transformation par $S^{-1/2}$ minimise l'écart entre les vecteurs non orthogonaux de départ et les vecteurs orthogonalisés. Cette méthode a été employée pour un calcul d'énergie de l'éthane à partir d'O.M. localisées [26].

Mais, une telle transformation traite symétriquement les orbitales 1s, d'énergie très basse, et les orbitales 2s, d'énergie plus élevée: dans ces conditions les orbitales des couches de valence ont des poids importants sur les orbitales 1s, et en particulier les orbitales antiliantes sur les liaisons CO et CH; les orbitales 1s ne sont pas complètement occupées. Il en résulte que le déterminant construit à l'aide des doublets libres et des orbitales liantes est très haut en énergie et reste loin du résultat S.C.F. Nous avons constaté un écart de l'ordre de 1 u.a. entre l'énergie du déterminant ainsi obtenu et l'énergie S.C.F. Il est donc préférable de mettre deux électrons dans les orbitales 1s et d'orthogonaliser les couches de valence par rapport aux orbitales 1s en retirant leurs composantes sur ces couches internes (orthogonalisation de Schmidt).

Les orbitales de valence ainsi orthogonalisées aux couches internes doivent être orthogonalisées entre elles par $S^{-1/2}$. L'énergie du déterminant construit sur les O.M. ainsi obtenues ne diffère plus du résultat S.C.F. que par 0,2 u.a.

Cependant deux possibilités se présentent quant à l'orthogonalisation par $S^{-1/2}$ des couches de valence:

- a) orthogonalisation de toutes les orbitales liantes et antiliantes simultanément.
- b) orthogonalisation des orbitales liantes, occupées dans l'état fondamental, par $S^{-1/2}$. Les orbitales antiliantes sont alors orthogonalisées par le procédé de Schmidt aux orbitales occupées et par $S^{-1/2}$ entre elles.

Ces deux derniers processus d'orthogonalisation ont été successivement employés pour deux systèmes d'orbitales totalement localisées (oxygène sp^2 liaisons σ , π séparées, polarité nulle de la liaison CH – et oxygène sp^-); seul le procédé b a été employé pour les autres systèmes.

B. Résultats des calculs de perturbation

Ces résultats apparaissent dans les Tableaux 3 et 4.

L'analyse en est faite en fonction des diverses excitations. On remarque que l'écart $E_0 - E_{\text{HF}}$ entre l'énergie E_0 du déterminant construit sur les O.M. totalement localisées et l'énergie E_{HF} du déterminant Hartree-Fock est plus grand si les O.M. localisées ont été orthogonalisées par le procédé a, décrit ci-dessus. Ce résultat semble naturel: il est peu avantageux d'introduire des

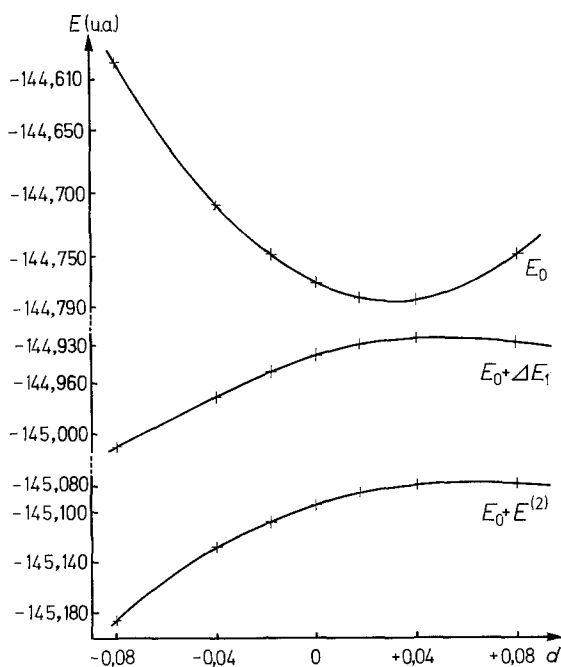


Fig. 2. Variation de l'énergie en fonction de la polarité des liaisons CH

orbitales antiliantes dans les O.M. orthogonales. Par suite, le procédé b a été adopté pour l'ensemble des calculs.

La somme des contributions à $E^{(2)}$ des états monoexcités est notée ΔE_1 , celle des contributions des états diexcités est notée ΔE_2 .

a) Influence de la polarité des liaisons C-H

Dans l'O.M. localisée représentant la liaison CH, les coefficients des O.A. 1s de H et hybride sp^2 de C étant respectivement x_H et x_C , la polarité de la liaison est définie par le paramètre d dans les relations:

$$x_H = \sqrt{\frac{1-d}{2(1+S)}}, \quad x_C = \sqrt{\frac{1+d}{2(1+S)}}.$$

Les variations de E_0 , $E_0 + \Delta E_1$, $E_0 + E^{(2)}$ en fonction de d sont représentées graphiquement (Fig. 2).

On constate que l'énergie E_0 du déterminant totalement localisé présente un minimum pour $d \approx 0,03$. Cette valeur correspond par ailleurs à un minimum de l'énergie de polarisation (voir Tableau 4, colonne a). On diminue bien l'énergie de polarisation en donnant à la polarité des liaisons CH une valeur convenable. Les courbes représentant respectivement les variations de $E_0 + \Delta E_1$ et $E_0 + E^{(2)}$ se déduisent pratiquement l'une de l'autre par translation. En effet, la contribution ΔE_2 des états diexcités varie peu (de $-0,1565$ u.a. pour $d = -0,04$ à $-0,1551$ u.a. pour $d = +0,04$).

Pour $d < -0,02$, $|E^{(2)}|$ devient de plus en plus grand, ce qui signifie que la série de perturbation converge de moins en moins vite.

Tableau 3. Energie calculée à partir d'O.M. localisées pour une hybridation variable de l'atome d'oxygène et une polarité nulle des liaisons CH

E_0	ΔE_z	$E_0 + \Delta E_1$ $- E_{HF}$	$E^{(2)}$	$E_0 + E^{(2)}$ $- E_{HF}$	δe_1	δe_2	$\delta e_1 + \delta e_2$	$E_0 + \Delta E_1 + \delta e_1 + \delta e_2$
A ^a	-144,7364 -0,1625 50%	+0,005	-0,3218	-0,157	-0,0415 (25%)	-0,0988 (61%)	-0,1403 44% (86%)	-145,0360
A ^b	-144,7715 -0,1565 48%	-0,037	-0,3236	-0,194	-0,0445 (28%)	-0,0923 (59%)	-0,1369 42% (87%)	-145,0755
B ^b	-144,7715 -0,1290 38%	-0,081	-0,3398	-0,210	-0,0408 (32%)	-0,0714 (55%)	-0,1122 33% (87%)	-145,0945
C ^a	-144,6973 -0,1600 40%	-0,029	-0,4025	-0,199	-0,0391 (25%)	-0,0887 (55%)	-0,1278 32% (80%)	-145,0676
C ^b	-144,7195 -0,1546 40%	-0,049	-0,3833	-0,202	-0,0428 (28%)	-0,0915 (59%)	-0,1243 35% (87%)	-145,0825

Tous les résultats sont donnés en unité atomique.

A oxygène sp^2 liaisons CO σ , π séparées.

B oxygène sp^2 liaisons CO bananes.

C oxygène sp .

^a O.M. localisées obtenues par orthogonalisation par $S^{-1/2}$ de tout l'ensemble des orbitales de valence.

^b O.M. localisées obtenues par orthogonalisation par $S^{-1/2}$ des orbitales de valence occupées dans l'état fondamental puis des orbitales virtuelles.

ΔE_1 : contribution à $E^{(2)}$ de l'ensemble des états monoexcités.

ΔE_2 : contribution à $E^{(2)}$ de l'ensemble des états diexcités.

δe_1 : contribution des diexcitations $ij \rightarrow i^*j^*$: corrélation inter-liaison S.T.E.

δe_2 : contribution des diexcitations $ii \rightarrow i^*i^*$: corrélation intra-liaison S.T.E.

Les pourcentages soulignés représentent des valeurs exprimées en fractions de $E^{(2)}$.

Les pourcentages entre parenthèses représentent des valeurs exprimées en fractions de ΔE_2 .

Tableau 4. Energie calculée à partir d'O.M. localisées. Polarité variable des liaisons CH-oxygène sp^2 (cas A.b. du Tableau 3)

d	E_0	$E_0 + \Delta E_1$	$E_0 + \Delta E_1 - E_{HF}$	$E_0 + E^{(2)}$	$E_0 + E^{(2)} - E_{HF}$	(a) Polarisation	(b) Délocalisation	(c) δe_1	(d) δe_2
-0,0800	-144,5963	-145,0304	-0,129	-145,1857	-0,284	-0,2735 (63%)	-0,1606	-0,0440 (28%)	-0,0914 (59%)
-0,0400	-144,7083	-144,9708	-0,070	-145,1273	-0,226	-0,1160 (44%)	-0,1465	-0,0444 (28%)	-0,0925 (59%)
-0,0180	-144,7483	-144,9525	-0,051	-145,1093	-0,208	-0,0674 (33%)	-0,1368	-0,0425 (27%)	-0,0925 (59%)
0	-144,7715	-144,9386	-0,037	-145,0950	-0,194	-0,0336 (20%)	-0,1335	-0,0445 (28%)	-0,0923 (59%)
+0,0175	-144,7806	-144,9299	-0,019	-145,0858	-0,184	-0,0178 (12%)	-0,1315	-0,0445 (29%)	-0,0919 (59%)
+0,0400	-144,7840	-144,9244	-0,023	-145,0795	-0,178	-0,0181 (13%)	-0,1323	-0,0426 (27%)	-0,0910 (59%)
+0,0800	-144,7457	-144,9266	-0,026	-145,0792	-0,178	-0,0682 (38%)	-0,1127	-0,0444 (29%)	-0,0886 (58%)

Tous les résultats sont donnés en unité atomique.

ΔE_1 contribution à $E^{(2)}$ des monoexcitations. ΔE_2 contribution à $E^{(2)}$ des diexcitations.

(a) contribution des monoexcitations $i \rightarrow i^*$; les pourcentages indiqués entre parenthèses sont les valeurs de (a) exprimées en fractions de ΔE_1 .

(b) contribution des monoexcitations $i \rightarrow j^*$.

(c) contribution des diexcitations $ii \rightarrow i^*i^*$; corrélation inter-liaison S.T.E.

(d) contribution des diexcitations $ij \rightarrow i^*j^*$; corrélation intra-liaison S.T.E.

Pour (c) et (d) les pourcentages indiqués entre parenthèses sont les valeurs des contributions correspondantes en fractions de ΔE_2 .

La valeur de $E_0 + E^{(2)}$ est maximum et reste sensiblement constante pour $d \geq +0,04$. On avait trouvé [25] que l'énergie de l'éthane était minimum pour $d \simeq 0,07$.

On constate donc que le calcul de perturbation donne la même valeur de l'énergie quelle que soit la valeur imposée – dans des limites raisonnables – à la polarité des liaisons CH dans le système d'O.M. totalement localisées utilisé.

b) Résultats d'ensemble

On obtient une valeur très proche de l'énergie Hartree-Fock E_{HF} en ajoutant à E_0 la somme ΔE_1 des contributions des états monoexcités:

$E_0 + \Delta E_1 - E_{\text{HF}}$ varie entre $-0,037$ u.a. et $+0,005$ u.a. dans des limites raisonnables de la polarité des liaisons CH (ce qui correspond à une différence relative inférieure à $3 \cdot 10^{-4}$).

La différence d'énergie $E_0 + E^{(2)} - E_{\text{HF}}$ obtenue à partir des orbitales totalement localisées est plus importante que celle obtenue à partir des orbitales S.C.F. canoniques et localisées (comparer les résultats des Tableaux 2, 3 et 4). Elle varie de $-0,178$ u.a. à $-0,210$ u.a. suivant le système d'orbitales considéré. Cette variation est relativement faible (de $-0,178$ u.a. à $-0,194$ u.a. soit une variation relative de 9%) lorsqu'on se limite à un choix raisonnable de la polarité des liaisons CH.

Contrairement à ce qui a été obtenu avec les orbitales S.C.F. localisées la correction $E^{(2)}$ est moins importante lorsque la liaison CO est représentée par deux liaisons σ , π séparées que lorsqu'elle est représentée par deux liaisons bananes.

On trouvera en appendice un commentaire sur ce résultat.

La contribution ΔE_1 des états monoexcités à la correction $E^{(2)}$ est plus importante que celle des états diexcités (50% à 60% $E^{(2)}$ pour les états monoexcités). Cette contribution est elle-même constituée pour 10 à 20% (dans des limites raisonnables de la polarité des liaisons CH) par l'énergie de polarisation et pour 80 à 90% par l'énergie de délocalisation.

Pour les diexcitations, les valeurs de ΔE_2 sont tout à fait comparables aux valeurs correspondantes de $E^{(2)}$ obtenues à partir des orbitales S.C.F. localisées.

La corrélation intra-liaison S.T.E. (δe_2) est, comme dans le calcul à partir des O.M. S.C.F. localisées, plus grande que la corrélation inter-liaison (δe_1) et l'ensemble de ces deux dernières contribue pour 80% et plus à ΔE_2 .

Ici encore les contributions les plus importantes à δe_1 et δe_2 sont respectivement celles des diexcitations $\sigma\pi \rightarrow \sigma^*\pi^*$ et $\pi\pi \rightarrow \pi^*\pi^*$.

Tableau 5. Comparaison des « queues » des O.M. S.C.F. localisées et totalement localisées dans le cas de l'hybridation sp^2 de l'oxygène, liaisons σ , π séparées

	(1)	(2)
liaison σ	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$
liaison CH	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
doublet	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$

(1) Orbitales S.C.F. localisées.

(2) Orbitales totalement localisées.

En partant d'O.M. totalement localisées les N^2 diexcitations S.T.E. donnent une fraction $(\delta e_1 + \delta e_2)$ de l'effet total des diexcitations, plus grande que lorsqu'on part d'O.M. S.C.F. localisées dont les «queues» sont un peu plus importantes (la «queue» d'une O.M. pouvant être définie par la somme des carrés des coefficients des O.A. centrées sur des atomes autres que ceux intervenant dans la liaison ou le doublet correspondant à l'O.M. considérée – voir Tableau 5). On constate finalement qu'en ne tenant compte que des états mono-excités et des états diexcités donnant un terme d'interaction avec le fondamental d'ordre zéro en S (soit $E_0 + \Delta E_1 + \delta e_1 + \delta e_2$), c'est à dire en ne calculant qu'un nombre de termes de l'ordre de N^2 au lieu de N^4 , on obtient une valeur de l'énergie électronique très voisine (voir Tableaux 2 et 3) de celle de $E_0 + E^{(2)}$ obtenue par le calcul complet de $E^{(2)}$ à partir des orbitales S.C.F.

6. Conclusion

La localisation des orbitales S.C.F. ne donne pas une valeur plus basse de l'énergie de la molécule calculée par perturbation au 2^e ordre, mais elle a l'avantage de permettre une interprétation des différents termes de la correction au 2^e ordre de l'énergie et une sélection des états diexcités dont les contributions sont les plus importantes.

L'emploi des orbitales totalement localisées présente les mêmes avantages et de façon plus marquante (l'importance relative des différentes contributions à l'énergie du 2^e ordre est plus différenciée dans ce cas que dans celui des O.M. S.C.F. localisées). En outre, les valeurs de l'énergie calculées à partir des orbitales totalement localisées sont tout à fait comparables à celles obtenues à partir des orbitales S.C.F.

Ne pourrait-on pas comme cela apparaît ici pour l'énergie, trouver à partir d'O.M. totalement localisées, donc en évitant un calcul S.C.F., des valeurs d'observables aussi satisfaisantes que celles obtenues à partir d'O.M. S.C.F.?

7. Appendice

A. Calculs à partir des orbitales S.C.F. localisées

La correction $E^{(2)}$ à l'énergie de la molécule, calculée à partir du système d'orbitales à liaison σ , π séparées (système A) est plus importante que celle obtenue à partir du système d'orbitales à liaisons bananes (système B).

On constate que la somme des termes de corrélation inter-liaisons S.T.E. sont du même ordre dans les deux cas.

C'est donc la somme des contributions des diexcitations intra-liaisons S.T.E. $\sigma\sigma \rightarrow \sigma^*q^*$, $\pi\pi \rightarrow \pi^*\pi^*$ qui est très différente de la somme des contributions des diexcitations $bb \rightarrow b^*b^*$. – Ceci peut s'expliquer de la façon suivante:

Une diexcitation $ii \rightarrow i^*i^*$ contribue à $E^{(2)}$ par le terme:

$$\frac{-K_{ii^*}^2}{\Delta E(ii \rightarrow i^*i^*)} \quad (K \text{ intégrale d'échange}).$$

Les intégrales $K_{\sigma\sigma^*}$, $K_{\pi\pi^*}$ et K_{bb^*} sont du même ordre de grandeur (cf. Tableau 6) l'écart observé entre les deux valeurs de $E^{(2)}$ est donc dû à une inégalité entre

Tableau 6. Comparaison des contributions des diexcitations $\sigma\sigma \rightarrow \sigma^*\sigma^*$, $\pi\pi \rightarrow \pi^*\pi^*$ à celles des diexcitations $bb \rightarrow b^*b^*$ en orbitales S.C.F. localisées

	(1) K_{ii^*}	$\Delta E(ii \rightarrow i^*i^*)$	(3)
liaison σ	0,1620	-2,6082	-0,01049
liaison π	0,2004	-0,7076	-0,05580
liaison b	0,1883	-1,7403	-0,02266

Les valeurs sont données en u.a.

(1) Intégrale d'échange.

(2) $\Delta E(ii \rightarrow i^*i^*) = E_0(ii \rightarrow i^*i^*) - E_0^0$.

(3) Contribution à $E^{(2)}$ de la diexcitation $ii \rightarrow i^*i^*$.

Tableau 7. Comparaisons des contributions des états monoexcités dans les calculs à partir d'O.M. totalement localisées avec liaisons σ, π séparées (A) ou avec liaisons bananes (B)

	ΔE_1	Polarisation	Délocalisation
A	-0,1671	-0,0336	-0,1335
B	-0,2108	-0,0218	-0,1891

dénominateurs. On a en effet:

$$\frac{1}{\Delta E(\sigma\sigma \rightarrow \sigma^*\sigma^*)} + \frac{1}{\Delta E(\pi\pi \rightarrow \pi^*\pi^*)} > \frac{2}{\Delta E(bb \rightarrow b^*b^*)}$$

ceci résulte de la relation:

$$\Delta E(bb \rightarrow b^*b^*) \simeq \frac{1}{2} [\Delta E(\sigma\sigma \rightarrow \sigma^*\sigma^*) + \Delta E(\pi\pi \rightarrow \pi^*\pi^*)]$$

(Tableau 6).

B. Calculs à partir des O.M. totalement localisées

Ces calculs donnent, contrairement aux précédents, une correction $E^{(2)}$ plus importante pour le système B que pour le système A.

La contribution des états diexcités donne le même effet que dans le cas précédent (différence de même signe et de même ordre de grandeur). Mais ici, interviennent de plus, les états monoexcités. On remarque sur le Tableau 8 que l'effet des termes de délocalisation est le plus grand; en particulier:

- les énergies de délocalisation à partir de la liaison σ ou vers la liaison σ sont moins importantes que les énergies de délocalisation à partir de, ou vers les liaisons bananes (les numérateurs sont comparables et les dénominateurs sont en valeur absolue plus grands pour les excitations faisant intervenir la liaison σ).
- d'autre part dans le cas des liaisons bananes il apparaît un terme relativement important qui est absent par symétrie dans le cas d'O.M. σ et π , c'est la contribution de l'excitation $b_1 \rightarrow b_2^*$ que nous avons comptée dans l'énergie de délocalisation. Cette contribution est de $-0,0977$ u.a. pour une énergie de délocalisation totale de $-0,1891$ u.a.

Remerciements. Les auteurs désirent remercier le professeur M. D. Newton de leur avoir communiqué les intégrales mono- et biélectroniques nécessaires aux calculs.

Bibliographie

1. Möller, C., Plesset, M. S.: *Physic. Rev.* **146**, 618 (1934).
2. Kirgnitz, D. A.: *Optika i Spekr.* **5**, 485 (1958).
3. Kelly, H. P.: *Physic. Rev.* **136**, B 896 (1964).
4. Brueckner, K. A.: *In the many body problem*. New York: Wiley 1959.
5. Grimaldi, F.: *J. chem. Physics* **43**, S 59 (1965).
6. Lennard-Jones, J. E.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **198**, 114 (1949).
Hall, G. G., Lennard-Jones, J. E.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **202**, 155 (1950).
7. Edmiston, E., Ruedenberg, K.: *Rev. mod. Physics* **34**, 457 (1963).
8. Boys, S. F.: *In: Quantum theory of atoms, molecules and solid state*, ed. P. O. Löwdin. New York: Academic Press 1966.
9. Magnasco, V., Perico, A.: *J. chem. Physics* **47**, 971 (1967).
10. Sinanoğlu, O.: *J. chem. Physics* **37**, 191 (1962).
— *J. physic. Chem.* **66**, 2283 (1962).
11. Bender, C. F., Davidson, E. R.: *J. physic. Chem.* **70**, 2675 (1966).
12. Staemmler, V., Kutzelnigg, W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **9**, 67 (1967).
13. Kapuy, E.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **12**, 397 (1968).
14. Diner, S., Malrieu, J. P., Claverie, P., Jordan, F.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* (à publier).
15. Mc Weeny, R., Ohno, K.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **255**, 367 (1960).
Tsuchida, A., Ohno, K.: *J. chem. Physics* **39**, 600 (1963).
Mc Weeny, R., Del Re, G.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **10**, 13 (1968).
Hoyland, J. R.: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2227 (1968).
— *J. chem. Physics* **50**, 473 (1969).
16. Diner, S., Malrieu, J. P., Claverie, P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 1 (1969).
Malrieu, J. P., Claverie, P., Diner, S.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 18 (1969).
17. Claverie, P., Diner, S., Malrieu, J. P.: *Int. J. quant. Chem.* **1**, 751 (1967).
18. Diner, S., Malrieu, J. P., Claverie, P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 390 (1967).
19. Epstein, P. S.: *Physic. Rev.* **28**, 695 (1926).
20. Nesbet, R. K.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **230**, 312, 922 (1955).
21. Sinanoğlu, O.: *Advances chem. Physics* **6**, 315 (1964).
22. Newton, M. D., Palke, W. E.: *J. chem. Physics* **45**, 2329 (1966).
23. Del Bene, J.: *J. chem. Physics* **51**, 2290 (1969).
24. Klessinger, M., Mc Weeny, R.: *J. chem. Physics* **42**, 3343 (1965).
25. Ahlrichs, R., Kutzelnigg, W.: *Chem. Physics Letters* **1**, 651 (1968).
26. Sovers, O. J., Kern, C. W., Pitzer, R. M., Karplus, M.: *J. chem. Physics* **49**, 2592 (1968).

Dr. J. P. Malrieu
Institut de Biologie Physico-Chimique
13, rue P. et M. Curie
F-75 Paris 5è