

Energies des premiers états électroniques du radical NO₃ dans l'approximation Hartree-Fock

R. LEFEBVRE et E. RESSAYRE

Laboratoire de Photophysique Moléculaire*, Faculté des Sciences, 91-Orsay, France

Reçu le 10 juillet 1970

Energies of Lowest Electronic States of NO₃ in the Hartree-Fock Approximation

Ab initio Hartree-Fock calculations on NO₃ using a Gaussian basis give the lowest electronic states in the order ²A₂, ²E' and ²E'', with a near degeneracy of ²A₂ and ²E''.

Les expériences de Résonance Paramagnétique Electronique sur le radical NO₃ sont en faveur d'une structure plane et de symétrie D_{3h} [1]. Les méthodes semi-empiriques [2] prédisent un état fondamental de symétrie ²A₂' ; mais deux états de symétrie ²E' et ²E'' semblent avoir une énergie très proche de celle de ²A₂'. Nous avons voulu vérifier si un calcul de champ autocohérent (SCF) *ab initio* permettrait de confirmer cette caractérisation.

Nous avons utilisé le programme de W. Fink qui calcule les orbitales moléculaires en les développant sur une base atomique gaussienne dont les paramètres ont été déterminés par Whitten [3].

Calcul SCF

Chacun des états est représenté par une fonction d'onde à un seul déterminant, dont les orbitales sont déterminées à l'aide d'un seul hamiltonien SCF selon la méthode de Nesbet [4]. Le plan de la molécule est y, z. La distance NO est de 2,245 u.a.

1. Configuration ²A₂'

L'hamiltonien a été choisi comme:

$$h(^2A_2') = h^N + \sum_i (2J_i - K_i) + 2 \sum_\alpha (2J_\alpha - K_\alpha) + J_{a_2} - \frac{1}{2} K_{a_2} \quad (1)$$

où h^N est l'opérateur monoélectronique; J, K sont les opérateurs coulombiens et d'échange usuels. Les indices i correspondent aux orbitales doublement occupées de type a_1', a_2'', α aux orbitales quatre fois occupées de type e', e'' .

L'énergie de NO₃ dans l'état ²A₂' s'exprime alors sous la forme suivante:

$$E(^2A_2') = E_a(^2A_2') - \frac{1}{4} \langle a_2' | J_{a_2} | a_2' \rangle \quad (2)$$

$E_a(^2A_2')$ est le terme:

$$E_a(^2A_2') = \frac{1}{2} \sum_s n_s (\langle s | h^N | s \rangle + \varepsilon_s) \quad (3)$$

n_s est le nombre d'occupation de l'orbitales et ε_s sa valeur propre.

* Groupe de Recherches du C.N.R.S. associé à la Faculté des Sciences d'Orsay.

2. Configuration ${}^2E'$

Les orbitales moléculaires e'_1 et e'_2 de symétrie E' se comportent vis-à-vis du groupe D_{3h} comme $2Y_1 - Y_2 - Y_3$ et $\sqrt{3}(Y_2 - Y_3)$; Y_1, Y_2, Y_3 sont des orbitales $2p$ centrées sur les oxygènes et symétriques par rapport aux axes de liaison. Si on prend pour représenter l'état ${}^2E'$ la fonction suivante:

$$\psi({}^2E') = | - - - a'_2 \overline{a'_2} 4e'_1 \overline{4e'_1} 4e'_2 | \quad (4)$$

il est facile de vérifier que $\psi({}^2E')$ se comporte alors comme $\sqrt{3}(Y_2 - Y_3)$. L'opérateur SCF choisi a la forme:

$$h({}^2E') = h^N + \sum_i (2J_i - K_i) + 2 \sum_{\alpha} (2J_{\alpha} - K_{\alpha}) + \frac{3}{2} J_{(4e'_1)} - \frac{3}{4} K_{(4e'_1)} + \frac{3}{2} J_{(4e'_2)} - \frac{3}{4} K_{(4e'_2)}. \quad (5)$$

L'énergie de la configuration ${}^2E'$ est alors donnée par l'expression:

$$E({}^2E') = E_a({}^2E') - \frac{1}{8} \langle e'_2 | J_{e'_2} | e'_2 \rangle - \frac{1}{4} \langle e'_2 | J_{e'_1} | e'_2 \rangle + \frac{1}{8} \langle e'_2 | K_{e'_1} | e'_2 \rangle \quad (6)$$

3. Configuration ${}^2E''$

La fonction représentant cet état a été choisie comme

$$\psi({}^2E'') = | - - - 1e''_1 \overline{1e''_1} 1e''_2 |. \quad (7)$$

L'opérateur SCF, et l'énergie prennent alors des formes semblables à (5) et (6), à ceci près que e'_1 et e'_2 sont changés en e''_1 et e''_2 . Les résultats des calculs SCF sont indiqués, en unités atomiques, dans le Tableau.

Les résultats montrent que l'état fondamental de NO_3 peut être soit ${}^2A'_2$ soit ${}^2E''$. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales sur la structure hyperfine [5], qui indiquent une densité de spin faible sur l'azote N^{14} . Les orbitales moléculaires a'_2 et e'' sont nulles sur l'azote, tandis que les orbitales $4e'_1$ et $4e'_2$ sont encore un peu liantes donc non nulles sur l'azote.

Il apparaît de toute façon que cette molécule devrait présenter à la fois un effet Jahn-Teller dû à existence d'une dégénérescence électronique essentielle (${}^2E''$) et un effet pseudo-Jahn-Teller dû à l'existence d'une dégénérescence électronique accidentelle (entre ${}^2E''$ et ${}^2A'_2$).

Tableau. Energies (en u.a.) des différentes configurations possibles pour l'état fondamental de NO_3 à l'approximation Hartree-Fock

	${}^2A'_2$	${}^2E'$	${}^2E''$
E_a	-278,137	-278,040	-278,109
	$\langle a'_2 J_{a'_2} a'_2 \rangle = 0,460$	$\langle e'_2 J_{e'_2} e'_2 \rangle = 0,472$ $\langle e'_2 J_{e'_1} e'_2 \rangle = 0,398$ $\langle e'_2 K_{e'_1} e'_2 \rangle = 0,037$	$\langle e''_2 J_{e''_2} e''_2 \rangle = 0,538$ $\langle e''_1 J_{e''_1} e''_1 \rangle = 0,341$ $\langle e''_2 K_{e''_1} e''_1 \rangle = 0,098$
E	-278,252	-278,194	-278,249

Remerciements. Les auteurs remercient W. Fink pour avoir mis à leur disposition son programme et les avoir aidés par ses suggestions. Ils remercient également J. Horsley pour les avoir initiés à l'exploitation du programme.

Références

1. Un ensemble de références peut être trouvé dans l'article de Martin, T. W., Swift, I. L., Venable, Jr., J. H.: *J. chem. Physics* **52**, 2138 (1970).
2. Walsh, A. D.: *J. chem. Soc. (London)* **1953**, 2301.
3. Whitten, J. L.: *J. chem. Physics* **39**, 359 (1964).
4. Nesbet, R. K.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **230**, 312 (1955).
5. Thèse de R. Adde, Faculté des Sciences d'Orsay, 1966.

Dr. R. Lefebvre
Laboratoire de Photophysique Moléculaire
Bâtiment 213
Faculté des Sciences
F-91 Orsay