

Orbitales moléculaires localisées: structure électronique de la molécule de méthane

J. C. Barthelat et Ph. Durand

Laboratoire de Physique Quantique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne
31-Toulouse, France

Reçu le 1 mars 1972

Localized Molecular Orbitals: Electronic Structure of the Methane Molecule

Molecular orbitals localized on the C–H bonds of the methane molecule are constructed by using one or two optimized spherical gaussian orbitals. If two gaussian orbitals are used, a problem of pseudodependence appears; consequently, we examine the introduction of constraints into the variational process. For the two bases we consider, the computed values of bond-length and force constant for the “breathing” vibrational mode are in good agreement with the experimental results; electronic isodensity curves are also presented.

Les orbitales moléculaires localisées sur les liaisons C–H de la molécule de méthane sont construites avec une ou deux orbitales gaussiennes sphériques optimisées en position et en grandeur. Lorsque deux orbitales gaussiennes sont utilisées, un problème de pseudodépendance des paramètres optimisés apparaît; l'introduction de contraintes dans le processus variationnel est alors étudiée. Pour les deux bases envisagées, les valeurs calculées de la longueur de la liaison C–H et de la constante de force pour le mode de vibration totalement symétrique de la molécule sont en bon accord avec l'expérience; des courbes d'isodensité électronique sont également présentées.

Mittels ein oder zwei optimalisierten Kugelgaußfunktionen werden lokalisierte MOs für die C–H-Bindungen des Methans konstruiert. Weil im Falle zweier Gaußfunktionen Pseudoabhängigkeit auftritt, wird die Einführung von Zusatzbedingungen in den Variationsprozeß untersucht. Bei beiden Basen sind die berechneten Werte für Bindungslänge und symmetrische Streckschwingung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

1. Introduction

Bien des molécules peuvent être décrites en termes de liaisons localisées possédant leurs propriétés spécifiques. Ainsi la liaison C–H apparaît-elle identique à l'expérimentateur, quel que soit l'alcane considéré. Les méthodes d'orbitales moléculaires localisées ont l'avantage de donner une image des molécules en accord avec cette description: les électrons sont localisés dans le coeur des atomes, les liaisons et éventuellement les paires libres.

De nombreux modèles d'orbitales localisées ont déjà été présentés: méthode de liaison de valence, fonctions de loges [1], orbitales de liaisons localisées [2], orbitales obtenues par application d'un critère de localisation aux orbitales moléculaires délocalisées fournies par la méthode du champ autocohérent de Hartree et de Fock (H.F.) [3]. Les fonctions de base utilisées dans de tels calculs sont le plus souvent des orbitales *s*, *p*, *d*, ... de type Slater centrées sur les différents atomes de la molécule. Il en résulte que les densités électroniques associées aux différents types de liaisons ou aux paires libres sont approximativement égales à la somme des densités électroniques des atomes constituants [4].

L'emploi de bases de type Slater ne permet donc pas de mettre facilement en évidence la spécificité de la structure électronique d'une liaison chimique. Nous pensons qu'une bonne description des liaisons et des paires libres devraient s'appuyer sur des fonctions de base centrées dans les régions de grande densité électronique. En accord avec cette idée, Frost dans une série d'articles [5], a décrit un modèle localisé dans lequel chaque orbitale est représentée par une fonction gaussienne sphérique «flottante», c'est-à-dire optimisée en grandeur et en position. Il faut aussi signaler l'emploi de telles bases flottantes par Ford, Hall et Packer [6] dans la méthode du champ auto-cohérent. Les résultats satisfaisants obtenus dans les deux cas et la simplicité du calcul due à l'utilisation de fonctions gaussiennes sphériques justifient une étude plus approfondie du comportement de ce type de bases.

Dans la présente publication, les bases utilisées sont volontairement d'étendue très réduite, car il n'est pas nécessaire d'atteindre la valeur de l'énergie calculée par la résolution exacte des équations de Hartree et de Fock, pour que le modèle rende compte de façon satisfaisante des observables qui relèvent de l'état fondamental. En effet, les bases importantes introduites dans les calculs *ab initio* très élaborés améliorent pendant le processus itératif aussi bien l'état des électrons de valence que celui des électrons de coeur, bien que ceux-ci correspondent à des énergies très différentes. Les gains en énergie totale ne s'accompagnent pas forcément d'un meilleur accord avec l'expérience pour les grandeurs observables qui sont sous la dépendance des seuls électrons de valence. Aussi nous sommes-nous placés dans le cadre de l'approximation du «coeur bloqué» en associant des orbitales fixes aux électrons internes des atomes de la molécule.

2. La méthode des orbitales moléculaires localisées (Déterminant de Slater)

Soit une molécule à $N = 2n$ électrons. Les orbitales moléculaires localisées sont réparties en orbitales de coeurs, orbitales de liaisons et orbitales de paires libres, chaque paire d'électrons occupant une de ces orbitales. La fonction d'onde totale qui décrit l'état fondamental du système est le déterminant de Slater:

$$\psi = \det[\phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_n(N-1) \bar{\phi}_n(N)].$$

Chaque orbitale moléculaire ϕ_p est une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes sphériques normées χ_μ :

$$\begin{aligned} \phi_p &= \sum_{\mu} C_{\mu p} \chi_{\mu}, \\ \chi_{\mu} &= (2\alpha_{\mu}/\pi)^{3/4} \exp[-\alpha_{\mu} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|^2]. \end{aligned}$$

L'orbitale gaussienne sphérique χ_{μ} est caractérisée par deux paramètres son exposant α_{μ} et les coordonnées cartésiennes de son centre g_{μ} , définies par le vecteur \mathbf{R}_{μ} . L'expression de l'énergie électronique dans le cas d'orbitales non orthogonales a été donnée par Löwdin [7]:

$$E_{\text{el}} = 2 \sum_{p,q}^n (p|q) T_{pq} + \sum_{p,q,r,s}^n (pq|rs) [2T_{pq} T_{rs} - T_{ps} T_{qr}]$$

avec

$$(p|q) = \int \phi_p(1) \left[-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] \phi_q(1) dv_1,$$

$$(pq|rs) = \int \phi_p(1) \phi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_r(2) \phi_s(2) dv_1 dv_2,$$

m étant le nombre d'atomes de la molécule et Z_a le numéro atomique de l'atome a .

$$T_{pq} = (S^{-1})_{pq},$$

S est la matrice de recouvrement entre les orbitales moléculaires localisées dont l'élément pq est:

$$S_{pq} = \int \phi_p(1) \phi_q(1) dv_1.$$

Après avoir ajouté l'énergie de répulsion nucléaire, l'énergie totale a pour expression:

$$E = E_{c1} + \sum_{a>b}^m \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}.$$

Les orbitales moléculaires les mieux adaptées à la description du système sont déterminées en appliquant le principe variationnel. L'énergie totale n'est minimisée que par rapport aux paramètres des orbitales de liaison, les paramètres des orbitales de coeur étant invariants. Ceci revient à laisser les nuages électroniques associés aux liaisons se mettre en place dans le «potentiel» défini par les électrons des coeurs. La recherche du minimum d'une fonction dépendant de plusieurs paramètres est faite selon l'algorithme de Powell [8].

Les résultats que nous allons présenter concernent la molécule de méthane dans son état fondamental. Le but de cette étude détaillée de la liaison covalente C-H est de pouvoir dégager des conclusions générales valables pour d'autres liaisons de même type.

3. Calculs sur la molécule de méthane

La géométrie de la molécule est celle fournie par l'expérience [9]; la longueur de la liaison C-H est de 1,093 Å.

L'orbitale de coeur est placée sur le noyau de l'atome de carbone; nous étudierons successivement le cas où elle est décrite par 1, 2, 3 ou 4 fonctions gaussiennes. Les paramètres utilisés sont ceux du développement d'une orbitale de Slater $1s$ en gaussiennes sphériques donnés par Huzinaga [10]. La valeur de l'exposant ζ_s de l'orbitale de Slater de référence est celle donnée par Clementi et Raimondi [11] pour l'atome libre. Nous supposons ainsi que la formation des 4 liaisons C-H n'affecte pratiquement pas les électrons internes de l'atome de carbone.

A. Une orbitale gaussienne sphérique sur la liaison C-H

L'orbitale de liaison est d'abord décrite par une seule gaussienne sphérique ($N_l = 1$); son centre g est maintenu sur l'axe de la liaison C-H. L'énergie totale est minimisée par rapport à 2 paramètres: l'exposant α de l'orbitale gaussienne

Tableau 1. Cas d'une gaussienne par liaison CH ($N_l = 1$). Valeurs optimisées des paramètres et énergies en fonction du nombre de gaussiennes du coeur

| N_c | α | $\frac{Cg}{CH}$ | E_{\min} (u.a.) | Gains en énergie (u.a.) |
|----------------|----------|-----------------|-------------------|-------------------------|
| 1 ^a | 0,3564 | 0,5980 | -33,99035 | 0 |
| 2 | 0,3566 | 0,5975 | -38,23784 | 4,24749 |
| 3 | 0,3553 | 0,5961 | -39,01785 | 5,02750 |
| 4 | 0,3567 | 0,5974 | -39,17902 | 5,18867 |

^a La valeur de l'exposant α_c de la gaussienne de coeur est celle donnée par Frost [5].

et la position de son centre g . Le Tableau 1 donne les valeurs optimisées des paramètres α et $\frac{Cg}{CH}$ de l'orbitale de liaison en fonction du nombre N_c d'orbitales gaussiennes utilisées dans la description du coeur. Les valeurs optimisées des paramètres ne varient pas de façon sensible d'un cas à l'autre. Il faut en conclure que les paramètres de l'orbitale de liaison sont indépendants du plus ou moins grand degré de perfection de la description de l'orbitale de coeur.

Par contre, l'énergie totale est fortement améliorée quand on passe de 1 à 2 gaussiennes sphérique pour décrire le coeur. Dans le cas $N_c = 1$, notre calcul ne donne que 84,5% de l'énergie SCF égale à -40,20452 u.a. calculée par Arrighini *et al.* [12]. Une seule gaussienne est donc une représentation trop pauvre du coeur, et dans la suite des calculs nous ne considérerons plus ce cas. Le cas $N_c = 4$ donne déjà 97,4% de l'énergie SCF, et augmenter la base de l'orbitale de coeur au delà de $N_c = 4$ ne ferait que faire tendre insensiblement l'énergie vers la valeur de l'énergie SCF, au détriment du temps de calcul et de la simplicité du modèle, sans rien gagner sur la description des orbitales de liaisons.

B. Deux orbitales gaussiennes sphériques sur la liaison C-H

Cherchant alors à améliorer la description des orbitales de liaison, nous avons représenté chacune de ces orbitales par une combinaison linéaire de 2 gaussiennes sphériques:

$$\phi_l = C_1 \chi_1(\alpha_1, g_1) + C_2 \chi_2(\alpha_2, g_2).$$

L'énergie est minimisée par rapport à 5 paramètres: l'exposant α_1 de la gaussienne χ_1 et la position de son centre g_1 , l'exposant α_2 de la gaussienne χ_2 et la position de son centre g_2 , le rapport des coefficients C_2/C_1 .

Le Tableau 2 rassemble les valeurs optimisées de ces cinq paramètres dans les différents cas où l'orbitale de coeur est décrite par 2, 3 ou 4 gaussiennes. Tous les paramètres, et en particulier C_2/C_1 , accusent de fortes variations lorsqu'on tente d'améliorer la description du coeur. De plus, le processus itératif converge très lentement lors de la minimisation de l'énergie. Le problème variationnel semble donc mal défini. Les gains en énergie par rapport au cas $N_c = 2$, $N_l = 1$ sont consignés dans le Tableau 3; ils sont d'environ 0,25 u.a. lorsque N_l passe de 1 à 2, quel que soit le nombre de gaussiennes utilisées dans la description du coeur.

Tableau 2. Cas de deux gaussiennes par liaison CH ($N_l = 2$). Valeurs optimisées des paramètres et énergies en fonction du nombre de gaussiennes du coeur

| N_c | α_1 | $\frac{Cg_1}{CH}$ | α_2 | $\frac{Cg_2}{CH}$ | C_2/C_1 | E_{\min} (u.a.) | Gains en énergie (u.a.) |
|-------|------------|-------------------|------------|-------------------|-----------|-------------------|-------------------------|
| 2 | 0,6289 | 0,4503 | 0,2038 | 0,7544 | 1,3466 | -38,49349 | 0 |
| 3 | 0,8422 | 0,3741 | 0,2420 | 0,6825 | 2,3963 | -39,28532 | 0,79183 |
| 4 | 1,1717 | 0,2902 | 0,2783 | 0,6325 | 4,0893 | -39,45699 | 0,96350 |

Tableau 3. Gains en énergie (u.a.)

| N_c | N_l | |
|-------|---------|---------|
| | 1 | 2 |
| 2 | 0 | 0,25565 |
| 3 | 0,78001 | 1,04748 |
| 4 | 0,94118 | 1,21915 |

Pour remédier à l'instabilité des paramètres optimisés vis-à-vis de la description du coeur, instabilité qui constitue pour notre modèle un grave défaut, nous avons introduit une contrainte dans le problème variationnel: l'énergie n'est donc plus minimisée que par rapport à quatre paramètres. Trois types de contrainte ont été successivement étudiés:

1. les deux gaussiennes χ_1 et χ_2 interviennent avec des poids égaux, soit $C_2/C_1 = 1$
2. leurs exposants α_1 et α_2 sont égaux
3. leurs centres g_1 et g_2 sont confondus.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 4. Pour chacune des trois contraintes considérées, on obtient un jeu de valeurs optimisées des paramètres de l'orbitale de liaison; l'écart entre deux valeurs d'un même paramètre obtenues l'une pour $N_c = 2$, l'autre pour $N_c = 4$, est au maximum de l'ordre de 1%. Ces paramètres ne dépendent donc pas de l'état plus ou moins parfait de la description de l'orbitale de coeur. La pseudodépendance qui existait entre les paramètres

Tableau 4. Deux gaussiennes par liaison CH ($N_l = 2$). Stabilité des paramètres optimisés et énergies en fonction du nombre de gaussiennes du coeur

| Contrainte | N_c | α_1 | $\frac{Cg_1}{CH}$ | α_2 | $\frac{Cg_2}{CH}$ | C_2/C_1 | E_{\min} (u.a.) | Δ (u.a.) |
|-----------------------|-------|------------|-------------------|------------|-------------------|-----------|-------------------|-----------------|
| $C_2/C_1 = 1$ | 2 | 0,5817 | 0,4691 | 0,1955 | 0,8381 | 1 | -38,48715 | 0,00634 |
| | 4 | 0,5830 | 0,4661 | 0,1954 | 0,8348 | 1 | -39,43258 | 0,02441 |
| $\alpha_1 = \alpha_2$ | 2 | 0,4019 | 0,4160 | 0,4019 | 1,2802 | 0,2640 | -38,37120 | 0,12229 |
| | 4 | 0,4033 | 0,4118 | 0,4033 | 1,2754 | 0,2673 | -39,31411 | 0,14288 |
| $Cg_1 = Cg_2$ | 2 | 0,2016 | 0,5047 | 0,7001 | 0,5047 | 0,4225 | -38,46695 | 0,02654 |
| | 4 | 0,2008 | 0,5004 | 0,7031 | 0,5004 | 0,4184 | -39,41172 | 0,04527 |

Δ perte en énergie par rapport au cas correspondant sans contrainte (cf. Tableau 2).

dans le cas général a disparu après introduction de l'une des contraintes précédentes, sans pour cela modifier de façon sensible l'énergie totale. Les pertes en énergie sont en effet inférieures à 0,1% pour la contrainte 1, à 0,4% pour la contrainte 2 et à 0,15% pour la contrainte 3.

Pour une liaison covalente de type CH, il semble, si l'on ne considère que l'énergie, qu'il soit préférable de maintenir le rapport C_2/C_1 égal à 1; les quatre autres paramètres varient alors de façon à compenser la perte en énergie qu'entraîne l'introduction d'une contrainte dans le processus variationnel.

C. Grandeurs déduites de la fonction d'onde

Il est ensuite fondamental de voir dans quelle mesure la fonction d'onde totale construite à partir de telles bases, permet d'atteindre les diverses observables qui caractérisent la molécule de méthane: densité électronique, longueur de la liaison C-H et constante de force pour le mode de vibration totalement symétrique. La comparaison a porté sur les deux bases précédemment étudiées qui nous ont paru les plus significatives:

Base I: orbitale de coeur décrite par deux fonctions gaussiennes sphériques fixes; une orbitale gaussienne sphérique sur la liaison C-H.

Base II: même description de l'orbitale de coeur; une combinaison linéaire à coefficients égaux de deux orbitales gaussiennes sphériques sur la liaison C-H.

Les Figs. 1 et 2 donnent l'allure des courbes d'isodensité électronique dans un plan contenant deux liaisons C-H. L'emploi de la base plus élaborée II ne modifie pas l'aspect général de ces courbes; une légère différence apparaît cependant dans la position du nuage électronique de liaison: l'utilisation de la base II entraîne un déplacement de ce nuage d'environ 0,2 u.a. vers l'atome de carbone. Il est intéressant de remarquer par ailleurs que Walter et Cohen [13] ont obtenu à partir d'une base d'ondes planes, une image analogue pour la liaison covalente $G_e - G_e$ dans un cristal de germanium.

Pour chacune des bases envisagées, l'énergie totale a été minimisée en fonction des différents paramètres définis ci-dessus pour quatre valeurs de la longueur de liaison R_{CH} entourant la valeur expérimentale. Les mêmes calculs ont été repris sans aucune optimisation, les paramètres ayant alors les valeurs correspondant au calcul optimisé pour la distance CH expérimentale. Les résultats sont consignés dans les Tableaux 5, 6 et 7. La Fig. 3 représente les courbes correspondantes. Le calcul du rapport $(-E/T)$ où T désigne l'énergie cinétique et E l'énergie totale, a permis de constater que le théorème du viriel est quasiment satisfait au voisinage de l'équilibre. Le léger écart qui subsiste est dû au fait que le processus variationnel n'englobe pas l'orbitale de coeur.

Les résultats présentés entraînent deux remarques:

a) les paramètres optimisés varient en fonction de la distance internucléaire. Dans le cas simple de la base I, cette variation est susceptible d'une interprétation qualitative: lorsque R_{CH} augmente, pour un rapport $\frac{Cg}{CH}$ sensiblement constant,

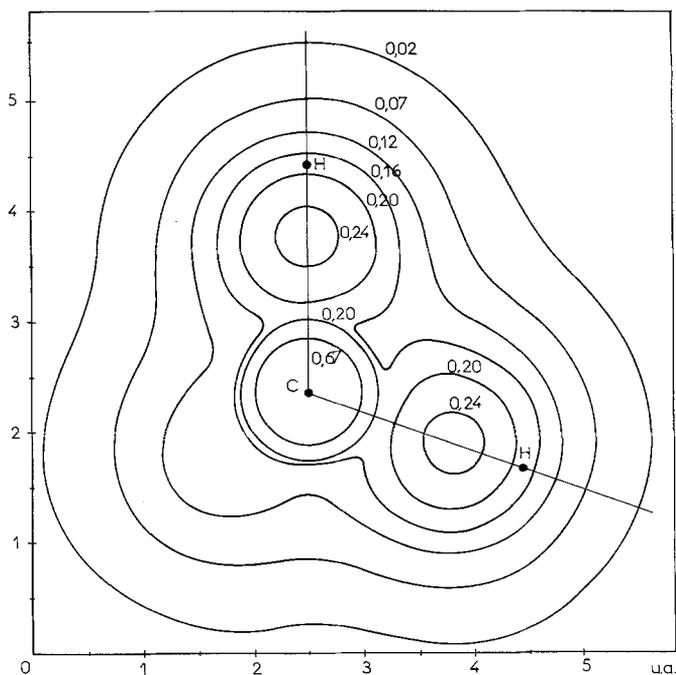


Fig. 1. Base I. Densité électronique dans un plan contenant deux liaisons C-H. Toutes les grandeurs sont exprimées en u.a.

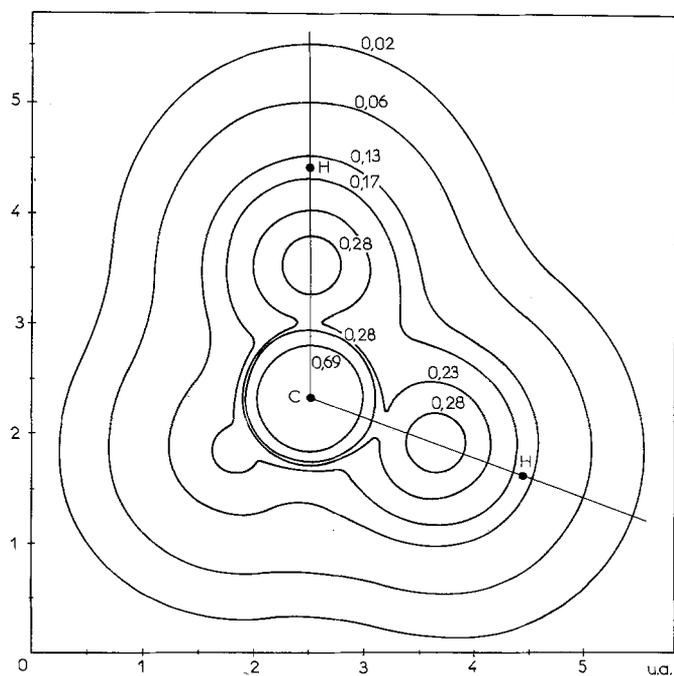


Fig. 2. Base II. Densité électronique dans un plan contenant deux liaisons C-H. Toutes les grandeurs sont exprimées en u.a.

l'exposant α de la gaussienne qui constitue l'orbitale de liaison diminue. Ceci correspond à une diminution de l'énergie cinétique des électrons de liaison.

b) Les écarts en énergie entre les cas optimisés et non optimisés sont petits. Ceci laisse supposer que dans le cas de grosses molécules, il sera possible d'atteindre certaines grandeurs géométriques sans recourir à une optimisation de la base au cours du processus variationnel, donc au bout d'un temps de calcul beaucoup plus court.

Dans chacun des cas précédents, on a déterminé un polynôme du 4ème degré passant par les 5 points calculés. On en a déduit la longueur de liaison R_e et la valeur de l'énergie à l'équilibre, ainsi que la constante de force k pour la vibration totalement symétrique. Les différentes valeurs de ces observables sont comparées à un jeu de valeurs H.F. obtenu à partir d'une base minimale de Slater [14] et aux valeurs expérimentales [15, 16] dans le Tableau 8.

La valeur de R_e obtenue dans le cas de calculs optimisés est de 2,1% supérieure à la valeur expérimentale pour la base I, alors que pour la base II, elle lui est inférieure de 2,3%. Par contre, l'emploi de la base II apporte une nette amélioration dans l'évaluation de la constante de force.

Les calculs non optimisés conduisent à des courbes situées au-dessus des courbes optimisées correspondantes; les valeurs fixes choisies pour les paramètres étant celles qui correspondent à la valeur expérimentale 1,093 Å, les courbes optimisées et non optimisées sont tangentes au point $R_{CH} = 1,093$. Pour

Tableau 5. Base I. Variation de l'énergie en fonction de la longueur de liaison R_{CH} avec optimisation des paramètres de l'orbitale de liaison

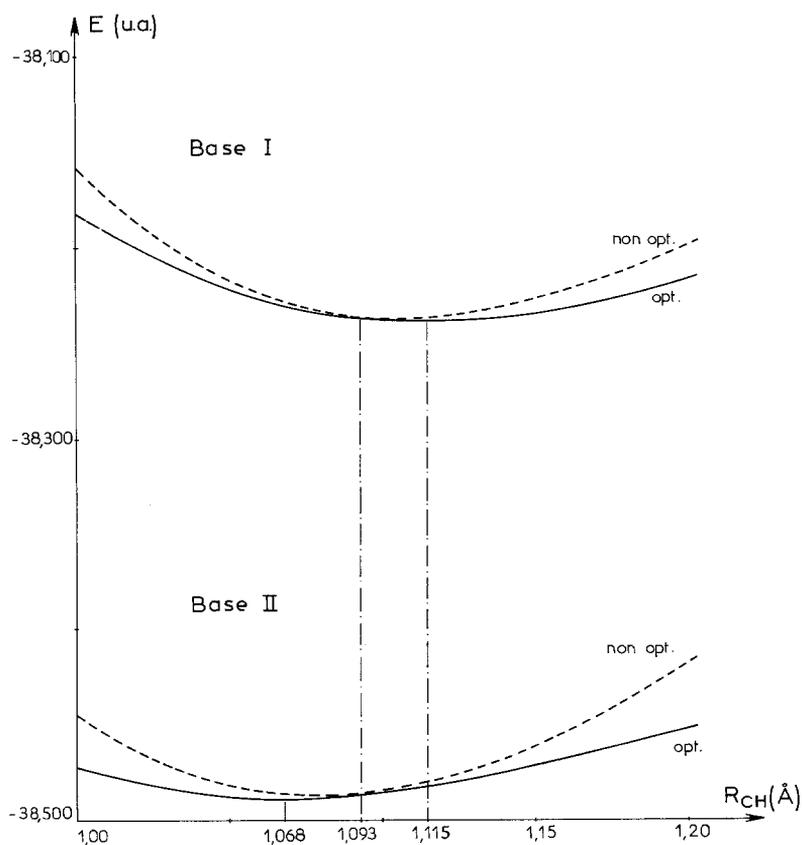
| R_{CH} (Å) | α_{opt} | $\left(\frac{Cg}{CH}\right)_{opt}$ | E_{min} (u.a.) | Viriel $\left(-\frac{E}{T}\right)$ |
|--------------|----------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|
| 1,00 | 0,3921 | 0,6042 | -38,18292 | 0,9852 |
| 1,05 | 0,3725 | 0,6014 | -38,22285 | 0,9981 |
| 1,093 | 0,3566 | 0,5975 | -38,23784 | 1,0079 |
| 1,15 | 0,3367 | 0,5933 | -38,23560 | 1,0197 |
| 1,20 | 0,3202 | 0,5871 | -38,21698 | 1,0287 |

Tableau 6. Base II. Variation de l'énergie en fonction de la longueur de liaison R_{CH} avec optimisation des paramètres de l'orbitale de liaison

| R_{CH} (Å) | α_{1opt} | $\left(\frac{Cg_1}{CH}\right)_{opt}$ | α_{2opt} | $\left(\frac{Cg_2}{CH}\right)_{opt}$ | E_{min} (u.a.) | Viriel $\left(-\frac{E}{T}\right)$ |
|--------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|------------------|------------------------------------|
| 1,00 | 0,6387 | 0,5155 | 0,1957 | 0,7940 | -38,47260 | 0,9977 |
| 1,05 | 0,6067 | 0,4942 | 0,1948 | 0,8167 | -38,48794 | 1,0081 |
| 1,093 | 0,5817 | 0,4691 | 0,1955 | 0,8381 | -38,48715 | 1,0153 |
| 1,15 | 0,5485 | 0,4260 | 0,2009 | 0,8667 | -38,47249 | 1,0227 |
| 1,20 | 0,5264 | 0,3758 | 0,2129 | 0,8982 | -38,45246 | 1,0259 |

Tableau 7. Variation de l'énergie en fonction de la longueur de liaison R_{CH} sans optimisation des paramètres

| R_{CH} (Å) | Base I | | Base II | |
|--------------|------------|----------------------------|------------|----------------------------|
| | E (u.a.) | Ecart avec le cas optimisé | E (u.a.) | Ecart avec le cas optimisé |
| 1,00 | -38,15806 | 0,02486 | -38,44509 | 0,02751 |
| 1,05 | -38,21789 | 0,00496 | -38,48226 | 0,00568 |
| 1,093 | -38,23784 | 0 | -38,48715 | 0 |
| 1,15 | -38,22740 | 0,00820 | -38,46269 | 0,00980 |
| 1,20 | -38,18972 | 0,02726 | -38,41791 | 0,03455 |

Fig. 3. Variation de l'énergie totale en fonction de la distance interatomique R_{CH}

les deux bases étudiées, la valeur de R_e donnée par la courbe non optimisée est plus proche de la valeur expérimentale que la valeur de R_e obtenue après optimisation. Ceci ne signifie pas que de meilleurs résultats seront obtenus avec

Tableau 8. Distance d'équilibre, constante de force et énergie totale

| | | R_e (Å) | k (mdyn/Å) | E (u.a.) |
|------------------------|---------|-----------|--------------|------------|
| Base I | opt | 1,115 | 31,2 | -38,23968 |
| | non opt | 1,106 | — | -38,23888 |
| Base II | opt | 1,068 | 26,5 | -38,48895 |
| | non opt | 1,081 | — | -38,48801 |
| Valeurs H.F. | | 1,089 | 23,5 | -40,12827 |
| Valeurs expérimentales | | 1,093 | 23,47 | -40,525 |

une base non optimisée. En effet, les valeurs $(R_e)_{\text{non opt}}$ dépendent de la position du point initial optimisé et se rapprochent d'autant plus de $(R_e)_{\text{opt}}$ que ce point est voisin du point d'équilibre optimisé. Néanmoins un calcul non optimisé peut constituer une première approche lorsque la valeur de la longueur de liaison n'est que très imparfaitement connue. En ce qui concerne la constante de force, seul un calcul optimisé a un sens, et nous n'avons pas calculé sa valeur dans les cas non optimisés.

4. Conclusion

Les résultats précédents montrent clairement l'intérêt de l'emploi de bases très réduites d'orbitales gaussiennes sphériques. L'optimisation des seuls paramètres de l'orbitale de liaison permet de compenser la pauvreté de la base, aussi bien pour l'énergie totale que pour la qualité de la fonction d'onde. Que l'orbitale de liaison CH soit décrite par une ou par deux fonctions gaussiennes sphériques, l'accord du calcul avec l'expérience est satisfaisant pour les différentes observables examinées: en particulier la longueur de la liaison C-H est obtenue à 2% près. Les courbes d'isodensité électronique ont la même allure dans les deux cas, et donnent une image de la liaison covalente C-H en accord avec l'intuition chimique.

Sur le plan technique, nous avons remarqué que sur les cinq paramètres associés aux deux fonctions gaussiennes sphériques décrivant l'orbitale de liaison CH, quatre seulement peuvent être considérés comme indépendants. L'utilisation de contraintes est nécessaire pour assurer la stabilité du processus variationnel. Nous espérons pouvoir étendre l'expérience numérique acquise sur la molécule de méthane à d'autres molécules possédant des paires libres ou des électrons π .

Lorsque l'orbitale de liaison CH est représentée par une combinaison linéaire de deux fonctions gaussiennes sphériques, la base ainsi construite pourrait aussi trouver son utilité dans les deux cas suivants:

- au-delà du modèle à un électron, il serait intéressant de voir dans quelle mesure elle permet de rendre compte de l'essentiel des corrélations entre les électrons;
- peut-être également serait-elle bien adaptée à un calcul variationnel de la susceptibilité diamagnétique de la liaison C-H.

Remerciements. Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 7044 de l'Institut de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier. Nous tenons à remercier Monsieur R. Devilliers pour sa participation au travail de programmation.

Références

1. Aslangul, C., Constanciel, R., Daudel, R., Kottis, Ph.: *Advances in quantum chemistry*, ed. P. O. Löwdin. New York: Academic Press (sous presse).
2. Hoyland, J.R.: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2227 (1968).
3. Gilbert, T.L.: *Molecular orbitals in Chemistry, Physics, and Biology*, p. 405, ed. P. O. Löwdin et B. Pullman. New York: Academic Press 1964.
4. Berthier, G.: *Aspects de la chimie quantique contemporaine*, p. 64. Colloques internationaux du C.N.R.S., n° 195, Editions du C.N.R.S. Paris (1971).
5. Frost, A.A.: *J. chem. Physics* **47**, 3707 (1967); *J. chem. Physics* **47**, 3714 (1967); *J. physic Chem.* **72**, 1289 (1968).
6. Ford, B., Hall, G.G., Packer, J.C.: *Int. J. quant. Chemistry* **4**, 533 (1970).
7. Löwdin, P.O.: *J. chem. Physics* **18**, 365 (1950).
8. Powell, M.J.D.: *The computer journal* **7**, 155 (1964).
9. *Interatomic Distances*, spec. publ. **18**, the Chemical Society, London. L. E. Sutton (1965).
10. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
11. Clementi, E., Raimondi, D.L.: *J. chem. Physics* **38**, 2686 (1963).
12. Arrighini, G.P., Guidotti, C., Maestro, M., Moccia, R., Salvetti, O.: *J. chem. Physics* **49**, 2224 (1968).
13. Walter, J.P., Cohen, M.L.: *Physic. Rev. Letters* **26**, 17 (1971).
14. Pitzer, R.M.: *J. chem. Physics* **46**, 4871 (1967).
15. Jones, L.H., McDowell, R.S.: *J. molecular Spectroscopy* **3**, 632 (1959).
16. Ritchie, C.D., King, H.F.: *J. chem. Physics* **47**, 564 (1967).

Dr. J. C. Barthelat
Laboratoire de Physique Quantique
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne
F-31 Toulouse
France