

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

I. Les hydrocarbures Saturés

Ph. Degand, G. Leroy et D. Peeters

Laboratoire de Chimie Quantique, Louvain, Belgique

Reçu le 8 février 1973

Use of Localized Orbitals in the Theoretical Study of Molecules.

1. Saturated Hydrocarbons

The five simplest alkanes have been studied in terms of localized orbitals. The transferability of the Fock matrix elements in this basis allows us to elaborate a simple parametric procedure adapted for saturated hydrocarbons. Some original applications of this procedure are performed.

Key words: Localized orbitals – Saturated hydrocarbons

Introduction

Les orbitales canoniques obtenues en méthode LCAO-SCF-MO sont délocalisées. Grâce à une transformation unitaire appropriée on peut les localiser dans différents domaines moléculaires conformément à l'intuition chimique. On obtient ainsi des orbitales localisées au niveau des coeurs d'atomes, des liaisons chimiques et des paires libres.

Il existe différents procédés de localisation [1–5] dont les résultats sont généralement comparables.

L'utilisation des orbitales localisées en chimie quantique continue à faire l'objet de nombreuses recherches [6–7].

Ainsi, certains auteurs modifient l'hamiltonien monoélectronique de manière à obtenir directement des orbitales localisées [8–10]. D'autres [11–14] utilisent une base de fonctions localisées dans des calculs *ab initio*.

De son côté, Rothenberg [15] a démontré clairement le caractère transférable des orbitales localisées C-H obtenues par la méthode d'Edmiston-Ruedenberg [2] [E.-R.].

Dans ce travail, nous étudions de façon approfondie les propriétés des orbitales localisées obtenues par le procédé de Magnasco-Perico [4] [M.-P.]. Celui-ci consiste essentiellement à rechercher la matrice de transformation qui rend maximum une fonction de localisation définie en termes de populations locales de coeurs, de liaisons et de paires libres. Nous avons choisi ce procédé à cause de la simplicité des calculs qu'il requiert et de la similitude que présentent ses résultats avec ceux de la méthode E.-R. Nous avons tout d'abord localisé les résultats *ab initio* obtenus dans une série d'hydrocarbures saturés, grâce au procédé M.-P.

Les résultats de la localisation sont présentés dans le premier paragraphe. Les détails techniques et la description du programme de calcul écrit pour un ordinateur IBM 370/155 seront publiés ultérieurement [16].

Dans le second paragraphe, nous proposons une méthode paramétrique exploitant la transférabilité des orbitales localisées et de leurs propriétés.

Cette méthode, préalablement testée sur des molécules déjà étudiées, est également appliquée à quelques nouveaux systèmes.

Les calculs décrits dans ce paragraphe ont été effectués sur un ordinateur IBM 1130 ce qui illustre la simplicité de la méthode.

Résultats et discussion

Nous avons localisé les résultats des calculs *ab initio* effectués précédemment [18] sur le méthane, l'éthane, le propane, le butane normal et l'isobutane.

Les coefficients LCAO-SCF-LO supérieurs à 0,05, préalablement recalculés en utilisant un système d'axes de référence unique, sont repris dans les tableaux 1, 2 et 3. Nous y donnons également le degré de localisation de chaque orbitale localisée ainsi que le pourcentage s des différentes liaisons.

Le degré de localisation est apprécié en calculant l'écart entre l'orbitale considérée et une orbitale strictement localisée θ^{ST} . Par définition θ^{ST} ne contient que les orbitales correspondant au coeur ou à la liaison considérée affectées de coefficients renormalisés.

L'écart quadratique est calculé par la formule (1):

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

que l'on peut développer comme suit:

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

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

Quant au pourcentage s d'une liaison, on l'obtient grace à la relation (3):

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

Les résultats repris dans les tableaux 1, 2 et 3 illustrent le caractère transférable des différents types de liaison.

En particulier, les coefficients importants sont peu modifiés d'un composé à l'autre.

On notera aussi que les orbitales de coeur sont plus localisées que les orbitales de liaison.

Celles-ci renferment en effet, des termes non négligeables provenant des atomes voisins.

Tableau 1. Caractéristiques des orbitales de coeur

Orbitale ^a	Composé	Ecart quadratique	% s	Coefficients LCAO-LO
1s (4)	CH ₄	0,007	—	1,0228(1s) - 0,0805(2s)
1s (3)	C ₂ H ₆	0,007	—	1,0223(1s) - 0,0774(2s)
1s (3)	C ₃ H ₈	0,007	—	1,0224(1s) - 0,0770(2s)
1s (2)	C ₃ H ₈	0,007	—	1,0220(1s) - 0,0740(2s)
1s (1)	i C ₄ H ₁₀	0,007	—	1,0216(1s) - 0,0719(2s)

^a Le chiffre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'hydrogène liés au carbone.

Tableau 2. Caractéristiques des orbitales localisées C-H

Orbitale ^a	Système	Ecart quadratique	% s	Coefficients LCAO-LO ^b
CH (4)	CH ₄	0,012	28,6	- 0,0651(1s) + 0,3413(2s) + 0,5388(p) + 0,4809(H) - 0,0656(H)(3x)
CH (3)	C ₂ H ₆	0,015	28,0	- 0,0647(1s) + 0,3388(2s) + 0,5439(p) + 0,4870(H) - 0,0677(H)(2x) + 0,0616(H)*
CH (3)	C ₃ H ₈	0,015	27,3	- 0,0641(1s) + 0,3358(2s) + 0,5479(p) + 0,4857(H) - 0,0690(H)(2x) + 0,0607(H)*
CH (2)	C ₃ H ₈	0,018	26,2	- 0,0635(1s) + 0,3316(2s) + 0,5567(p) + 0,4888(H) - 0,0741(H) + 0,0636(H)* (2x)
CH (1)	C ₄ H ₁₀	0,020	26,3	- 0,0640(1s) + 0,3337(2s) + 0,5582(p) + 0,4908(H) + 0,0608(H)* (3x)

^a Le chiffre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'hydrogène liés au carbone.

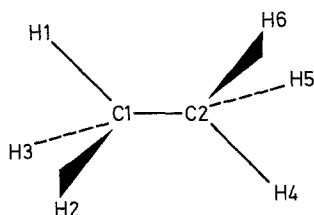
^b L'astérisque * note un atome d'hydrogène en position «conjuguée» par rapport à la liaison.

Tableau 3. Caractéristiques des orbitales localisées C-C

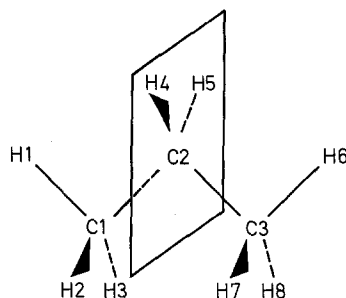
Orbitale ^a	Système	Ecart quadratique	% s	Coefficients LCAO-LO ^b
C(3)-C'(3)	C ₂ H ₆	0,020	27,8	- 0,0651(1s) + 0,3081(2s) - 0,4967(2p) - 0,0651(1s') + 0,3081(2s') + 0,4967(2p') - 0,0575(H)(6x)
C(3)-C'(2)	C ₃ H ₈	0,023	28,1	- 0,0676(1s) + 0,3147(2s) - 0,4941(2p) - 0,0653(1s') + 0,3077(2s') + 0,5010(2p') - 0,0558(H)(3x) - 0,0591(H)(2x) + 0,0544(H)* (1x)
C(2)-C'(2)	C ₄ H ₁₀ n	0,025	28,2	- 0,0667(1s) + 0,3135(2s) - 0,5006(2p) - 0,0667(1s') + 0,3135(2s') + 0,5006(2p') - 0,0585(H)(4x) + 0,0529(H)* (2x)
C(3)-C'(1)	C ₄ H ₁₀ i	0,026	27,4	- 0,0643(1s) + 0,3046(2s) - 0,5110(2p) - 0,0679(1s') + 0,3150(2s') + 0,4981(2p') - 0,0578(H)(3x) - 0,0633(H)(1x) + 0,0539(H)* (2x)

^a Les chiffres entre parenthèses indiquent les nombres d'atomes d'hydrogène liés aux carbonnes.

^b L'astérisque * note un atome d'hydrogène en position «conjuguée» par rapport à la liaison.



- a) Ethane: liaisons conjuguées
- | |
|----------------|
| C1 H1 et C2 H4 |
| C1 H3 et C2 H6 |
| C1 H2 et C2 H5 |



- b) Propane: liaisons conjuguées
au 2^e entourage
- | |
|----------------|
| C1 H1 et C2 C3 |
| C1 H2 et C2 H5 |
| C1 H3 et C2 H4 |
| C1 C2 et C3 H6 |
| C2 H5 et C3 H7 |
| C2 H4 et C3 H6 |
- liaisons conjuguées
au 3^e entourage
- | |
|----------------|
| C1 H1 et C3 H6 |
| C1 H2 et C3 H7 |
| C1 H3 et C3 H8 |

Fig. 1. Liaisons «conjuguées» dans l'éthane et le propane

L'analyse de ces termes conduit à introduire la notion de «position conjuguée» illustrée dans la Fig. 1.

Deux liaisons, séparées par une ou plusieurs autres liaisons, sont dites conjuguées si elles sont disposées, dans un même plan, symétriquement par rapport à un centre ou un plan de symétrie.

Il est intéressant de constater que les orbitales atomiques excédentaires des liaisons C-H proviennent d'une part des atomes d'hydrogène voisins et d'autre part des atomes d'hydrogène en «position conjuguée».

Les coefficients LCAO-LO relatifs aux hydrogènes conjugués ont toujours le même signe que le coefficient de l'atome d'hydrogène de la liaison considérée et un signe contraire à celui des coefficients des hydrogènes immédiatement voisins de la liaison.

Des conclusions similaires peuvent être tirées de l'analyse des orbitales localisées C-C.

Nous réunissons dans le tableau 4 les contributions de chaque orbitale localisée aux populations totales des atomes, dans les trois premiers composés étudiés.

Tableau 4. Contribution des orbitales localisées aux populations totales des atomes

CH ₄	O.L. Atome	1s	C1H1	C1H2(3x)							
	C1	2	1,20	1,20							
	H1	0	0,85	-0,02							
C ₂ H ₆	O.L. Atome	1sC1	1sC2	C1C2	C1H1	C1H2(2x)	C2H4(3x)				
	C1	2	0	1,04	1,20	1,20	-0,02				
	H1	0	0	-0,01	0,86	-0,02	0				
C ₃ H ₈	O.L. Atome	1sC1	1sC2	1sC3	C1C2	C2C3	C1H1	C1H2(2x)	C2H4	C2H5	C3H6(3x)
	C1	2	0	0	1,05	-0,02	1,20	1,20	-0,02	-0,02	0
	C2	0	2	0	1,05	1,05	-0,02	-0,02	1,20	1,20	-0,02
	H1	0	0	0	-0,01	0	0,86	-0,02	0	0	0
	H4	0	0	0	-0,01	-0,01	0	0	0,86	-0,02	0

Tableau 5. Matrice de Fock du méthane dans une base d'orbitales localisées (u.a.)

	1sC	CH1	CH2	CH3	CH4
1sC	-11,2112				
CH1	-0,6447	-0,7383			
CH2	-0,6447	-0,1383	-0,7383		
CH3	-0,6447	-0,1383	-0,1383	-0,7383	
CH4	-0,6447	-0,1383	-0,1383	-0,1383	-0,7383

Tableau 6. Matrice de Fock de l'éthane dans une base d'orbitales localisées (u.a.)

	1sC1	1sC2	C1C2	C1H1	C1H2	C1H3	C2H4	C2H5	C2H6
1sC1	-11,2233								
1sC2	+0,0177	-11,2233							
C1C2	-0,6112	-0,6112	-0,8361						
C1H1	-0,6407	+0,0540	-0,1344	-0,7346					
C1H2	-0,6407	+0,0540	-0,1344	-0,1361	-0,7346				
C1H3	-0,6407	+0,0540	-0,1344	-0,1361	-0,1360	-0,7346			
C2H4	+0,0540	-0,6407	-0,1344	+0,0428	-0,0137	-0,0137	-0,7346		
C2H5	+0,0540	-0,6407	-0,1344	-0,0137	+0,0428	-0,0137	-0,1361	-0,7346	
C2H6	+0,0540	-0,6407	-0,1344	-0,0137	-0,0137	+0,0428	-0,1361	-0,1361	-0,7346

A nouveau, ces contributions présentent un caractère transférable évident.

Les matrices de Fock des trois premiers alcanes, calculées en base localisée, sont reprises dans les tableaux 5, 6 et 7. Elles ont été obtenues grâce à la relation (4):

$$H^{O.L.} = \tilde{T} \epsilon T \quad (4)$$

dans laquelle T est la matrice de transformation des orbitales moléculaires en orbitales localisées et ϵ , la matrice des énergies des orbitales moléculaires.

L'examen des tableaux 5, 6 et 7 permet de faire quelques observations intéressantes.

Tableau 7. Matrice de Fock du propane dans une base d'orbitales localisées (u.a.)

1sC1	1sC2	1sC3	C1C2	C2C3	C1H1	C1H2	C1H3	C2H4	C2H5	C3H6	C3H7	C3H8
-11,2192												
+ 0,0192	- 11,2375											
- 0,0042	+ 0,0192	- 11,2192										
- 0,6237	+ 0,6178	+ 0,0525	- 0,8527									
+ 0,0525	- 0,6178	- 0,6237	- 0,1284	- 0,8527								
- 0,6374	+ 0,0555	- 0,0222	- 0,1317	+ 0,0419	- 0,7372							
- 0,6358	+ 0,0550	+ 0,0054	- 0,1343	- 0,0124	- 0,1370	- 0,7376						
+ 0,6358	+ 0,0550	+ 0,0054	- 0,1343	- 0,0124	- 0,1370	- 0,1379	- 0,7376					
+ 0,0523	- 0,6305	+ 0,0523	- 0,1335	- 0,1335	- 0,0144	+ 0,0145	+ 0,0425	- 0,7392				
+ 0,0523	- 0,6305	+ 0,0523	- 0,1335	- 0,1335	- 0,0144	+ 0,0425	- 0,0145	- 0,1376	- 0,7392			
- 0,0222	+ 0,0555	- 0,6374	+ 0,0420	- 0,1317	- 0,0088	+ 0,0040	+ 0,0040	- 0,0144	- 0,0144	- 0,7372		
+ 0,0054	+ 0,0550	- 0,6374	- 0,0124	- 0,1343	+ 0,0040	- 0,0105	- 0,0019	- 0,0145	+ 0,0425	- 0,1370	- 0,7375	
+ 0,0054	+ 0,0550	- 0,6374	- 0,0124	- 0,1343	+ 0,0046	- 0,0019	- 0,0105	+ 0,0425	- 0,0145	- 0,1370	- 0,1370	- 0,7375

Tableau 8. Valeurs extrêmes et moyennes de quelques éléments de Fock localisés

Élément	Valeur maximum	Système	Valeur minimum	Système	Valeur moyenne
h_{CH}	- 0,7415	<i>i</i> C ₄ H ₁₀	- 0,7331	<i>n</i> C ₄ H ₁₀	- 0,735
h_{CC}	- 0,8527	C ₃ H ₈	- 0,8361	C ₂ H ₆	- 0,840
$(h_{CH-CH})_0$	- 0,1430	C ₄ H ₁₀	- 0,1360	C ₂ H ₆	- 0,136
$(h_{CH-CC})_0$	- 0,1355	<i>i</i> C ₄ H ₁₀	- 0,1305	<i>n</i> C ₄ H ₁₀	- 0,134
$(h_{CH-1sC})_0$	- 0,6447	CH ₄	- 0,6305	C ₃ H ₈	- 0,640
$(h_{CC-1sC})_0$	- 0,6237	C ₃ H ₈	- 0,6071	<i>i</i> C ₄ H ₁₀	- 0,615
$(h_{CC-CC})_0$	- 0,1285	<i>i</i> C ₄ H ₁₀	- 0,1266	<i>n</i> C ₄ H ₁₀	- 0,128
$(h_{CH-CH})_1$	- 0,0145	<i>n</i> C ₄ H ₁₀	- 0,0137	<i>n</i> C ₄ H ₁₀	- 0,014
$(h_{CH-CH})_1$	+ 0,0415	C ₄ H ₁₀	+ 0,0425	C ₃ H ₈	+ 0,042

1. Pour un type donné de liaison ou de terme d'interaction entre liaisons, l'élément de matrice garde une valeur approximativement constante d'un composé à l'autre.

2. La valeur absolue des éléments de matrice décroît avec la distance entre les orbitales, dans l'ordre suivant:

$$h_{ii} > (h_{ij})_0 > (h_{ij}^*)_1 > (h_{ij})_1 > (h_{ij}^*)_2 > (h_{ij})_2 > (h_{ij})_3 \simeq 10^{-3} \text{ u.a.}$$

Le chiffre placé en indice est égal au nombre de liaisons qui séparent les orbitales en interaction. La présence de l'astérisque indique que les orbitales considérées sont «en conjugaison».

3. Il s'ensuit logiquement que les valeurs des éléments non diagonaux dépendent intimement de la conformation de la molécule.

Le tableau 8 illustre le caractère transférable des éléments de Fock dans une base d'orbitales localisées.

Pour chaque élément repris dans le tableau, nous indiquons les valeurs extrêmes que nous avons relevées ainsi que la valeur moyenne calculée en tenant compte de l'ensemble des résultats obtenus. A ce stade du travail, nous pouvons déjà constater que les méthodes de localisation s'avèrent utiles non seulement pour préciser quantitativement les concepts traditionnels de liaison chimique et de paire libre mais encore à cause du caractère transférable que présentent les éléments de matrice de l'hamiltonien monoélectronique dans une base localisée. On prévoit dès lors la possibilité de construire a priori des matrices de Fock «synthétiques» de systèmes complexes en utilisant des paramètres obtenus dans l'étude de composés plus simples. Nous développerons cet aspect du problème dans le paragraphe suivant.

Signalons encore que les résultats que nous avons obtenus par le procédé de localisation de Boys ne présentent pas un caractère transférable comparable à celui des résultats de la méthode de Magnasco et Perico.

Nous retrouvons ainsi une conclusion déjà émise par Bonaccorsi *et al.* [17].

Description et application d'un procédé LCLO-SCF-MO paramétrisé

1. Formalisme de la méthode

Les orbitales moléculaires φ_j doivent satisfaire l'équation monoélectronique:

$$h^{\text{SCF}} \varphi_j = \varphi_j \varepsilon_j. \quad (5)$$

Développées en termes de fonctions localisées, les orbitales moléculaires s'écrivent:

$$\varphi_j = \sum_p \theta_p T_{pj}. \quad (6)$$

L'équation (6) devient alors:

$$\sum_p h^{\text{SCF}} \theta_p T_{pj} = \sum_p \theta_p T_{pj} \varepsilon_j \quad (7)$$

soit encore, en langage matriciel:

$$H^{\text{O.L.}} T = A T \varepsilon. \quad (8)$$

Tableau 9. Paramètres de base pour construire des matrices $H^{O.L.}$ synthétiques

a) Eléments diagonaux

Orbitale	(1sC) _{CH4}	(1sC) _{primaire}	(1sC) _{sec.}	(1sC) _{ter.}	CH	CC
h_{ii} (u.a.)	-11,211	-11,220	-11,235	-11,250	-0,735	-0,840

b) Eléments non diagonaux^a

Elément	h_{ij} (u.a.)	Elément	h_{ij} (u.a.)	Elément	h_{ij} (u.a.)
(1sC-CH) ₀	-0,640	(1sC-CC) ₀	-0,615		
(1sC-CH) ₁	+0,052	(1sC-CC) ₁	+0,050	(1sC-1sC) ₁	+0,019
(CH-CH) ₀	-0,136	(CH-CC) ₀	-0,134		
(CH-CH) ₁	-0,014	(CH-CC) ₁	-0,012		
(CH-CH) ₁ [*]	+0,042	(CH-CC) ₁ [*]	+0,040		
(CC-CH) ₀	-0,134	(CC-CC) ₀	-0,128		
(CC-CH) ₁	-0,012	(CC-CC) ₁	(-0,012)		
(CC-CH) ₁ [*]	+0,040	(CC-CC) ₁ [*]	+0,040		
(CH-CH) ₂ [*]	-0,011	(CH-CC) ₂ [*]	-0,010		
(CC-CH) ₂ [*]	-0,010	(CC-CC) ₂ [*]	-0,010		

^a Les valeurs entre parenthèses ont été estimées.

Comme les orbitales localisées sont orthogonales par construction, l'équation (8) s'écrit enfin :

$$H^{O.L.} T = T \varepsilon. \quad (9)$$

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence le caractère transférable des éléments de la matrice $H^{O.L.}$.

Il est dès lors aisé de construire la matrice $H^{O.L.}$ «synthétique» de n'importe quel hydrocarbure saturé.

Nous reprenons dans le tableau 9 les valeurs moyennes des éléments de Fock à utiliser dans ce but. Toutes celles qui étaient inférieures au seuil de 10^{-2} u.a. ont été négligées.

Le procédé LCLO-SCF-MO paramétrisé comporte trois parties.

a) La construction de la matrice de Fock synthétique pour le composé considéré.

b) La diagonalisation de cette matrice en vue d'obtenir T et ε .

c) Le calcul des grandeurs traditionnelles de la chimie quantique telles que les populations d'atomes et de liaisons.

Dans ce but il faut calculer les coefficients LCAO classiques en utilisant les développements transférables des fonctions localisées en termes d'orbitales atomiques.

On peut en effet écrire:

$$\theta = \chi C' \quad (10)$$

$$\varphi = \theta T \quad (11)$$

soit encore:

$$\varphi = \chi C' T. \quad (12)$$

Comme:

$$\varphi = \chi C, \quad (13)$$

on en déduit la relation:

$$C = C' T \quad (14)$$

où les coefficients LCAO–MO sont exprimés en fonction des coefficients LCAO–LO, dont nous avons reconnu le caractère transférable, et des éléments de la matrice de transformation obtenus dans la première partie du procédé.

2. Test de la méthode

Nous avons testé le procédé LCLO–SCF–MO décrit dans le paragraphe précédent en l'appliquant aux hydrocarbures saturés ayant déjà fait l'objet d'un calcul *ab initio*.

Nous nous sommes intéressés tout particulièrement à l'influence des différents types d'interaction sur les énergies d'orbitales. Nous donnons respectivement dans les tableaux 10, 11 et 12 les différentes matrices synthétiques du méthane, de l'éthane et du propane obtenues en limitant successivement les interactions au premier, deuxième et troisième entourage.

Les énergies d'orbitales résultant des diagonalisations de ces matrices sont chaque fois comparées aux valeurs obtenues dans le calcul *ab initio* correspondant.

Dans le cas du butane, nous nous contentons de donner les énergies d'orbitales calculées dans les différentes options. Ces résultats sont repris dans le tableau 13.

On constate que l'introduction des interactions au deuxième entourage est nécessaire pour lever certaines dégénérescences et retrouver des énergies d'orbitales voisines de celles du calcul *ab initio* complet.

Les résultats de la deuxième colonne du tableau 13 sont à rapprocher de ceux obtenus par Fukui [19] dans le cadre de l'approximation «H».

L'imperfection de ce modèle peut être levée, dans notre procédé grâce à l'introduction de termes d'interaction complémentaires dans la matrice $H^{O.L.}$.

Tableau 10. Matrice synthétique et énergies d'orbitales du méthane

	1sC	CH1	CH2	CH3	CH4
1sC	– 11,210				
CH1	– 0,640	– 0,735			
CH2	– 0,640	– 0,136	– 0,735		
CH3	– 0,640	– 0,136	– 0,136	– 0,735	
CH4	– 0,640	– 0,136	– 0,136	– 0,136	– 0,735

ε (u.a.)	Calcul <i>ab initio</i>	Diagonalisation de $H^{O.L.}$
1	– 11,3738	– 11,3702
2	– 0,9904	– 0,9828
3	– 0,6000	– 0,5990
4	– 0,6000	– 0,5990
5	– 0,6000	– 0,5990

Tableau 11. Matrices synthétiques et énergies d'orbitales de l'éthane^a

	1sC1	1sC2	C1 C2	C1 H1	C1 H2	C1 H3	C2 H4	C2 H5	C2 H6
1sC1	-11,220								
1sC2	+ 0,019	-11,220							
C1 C2	- 0,615	- 0,615	-0,840						
C1 H1	- 0,640	+ 0,052	-0,134	-0,735					
C1 H2	- 0,640	+ 0,052	-0,134	-0,136	-0,735				
C1 H3	- 0,640	+ 0,052	-0,134	-0,136	-0,136	-0,735			
C2 H4	+ 0,052	- 0,640	-0,134	+0,042	-0,014	-0,014	-0,735		
C2 H5	+ 0,052	- 0,640	-0,134	-0,014	+0,042	-0,014	-0,136	-0,735	
C2 H6	+ 0,052	- 0,640	-0,134	-0,014	-0,014	+0,042	-0,136	-0,136	-0,735

ϵ (u.a.)	Calcul <i>ab initio</i>	Diagonalisation de $H^{O.L.}$	
		1 ^{er} entourage	2 ^e entourage
1	-11,3812	-11,4167	-11,3781
2	-11,3808	-11,3389	-11,3776
3	-1,0767	-1,0655	-1,0767
4	-0,8821	-0,8881	-0,8823
5	-0,6510	-0,5990	-0,6550
6	-0,6510	-0,5990	-0,6550
7	-0,5752	-0,5990	-0,5792
8	-0,5419	-0,5990	-0,5430
9	-0,5419	-0,5848	-0,5430

^a Les valeurs encadrées correspondent aux interactions faisant intervenir le deuxième entourage.

Sauf dans les systèmes hautement symétriques comme le néopentane, il n'est généralement pas nécessaire de prendre en considération les interactions au troisième entourage pour obtenir des résultats satisfaisants.

Notons encore que les potentiels d'ionisation théoriques obtenus par notre procédé, dans le cadre de l'approximation de *Koopmans* [20] peuvent être corrélés aux valeurs expérimentales correspondantes par la relation linéaire:

$$I = -0,9674 \epsilon - 2,737 \text{ (eV)}. \quad (15)$$

Celle-ci permet de prévoir le potentiel d'ionisation d'un alcane dont l'énergie de la dernière orbitale occupée a été préalablement déterminée par notre méthode (voir tableau 14).

3. Application de la méthode

Le procédé respectivement décrit et testé dans les paragraphes précédents a été appliqué aux six composés suivants: le pentane normal, l'isopentane, le néopentane, l'hexane normal, le cyclohexane dans sa forme chaise et l'heptane normal.

Certains éléments de matrice non repris dans la systématique précédemment établie ont été estimés sur la base d'analogies avec d'autres éléments connus.

Tableau 12. Matrices synthétiques et énergies d'orbitales du propane^a

ε (u.a.)	Diagonalisation de H^{0L} .															
	Calcul <i>ab initio</i>			1 ^{er} entourage				2 ^e entourage				3 ^e entourage				
1sC1	-	-11,220	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1sC2	+	0,019	-11,235	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1sC3	-	+	0,019	-	-11,220	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C1C2	-	0,615	+	0,050	-0,840	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C2C3	+	0,050	-	0,615	-0,128	-0,840	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C1H1	-	0,640	+	0,052	-	+	0,040	-0,735	-	-	-	-	-	-	-	
C1H2	-	0,640	+	0,052	-	-	-	0,136	-0,735	-	-	-	-	-	-	
C1H3	-	0,640	+	0,052	-	-	-	0,136	-0,136	-0,735	-	-	-	-	-	
C2H4	+	0,052	-	0,640	+	0,052	-	0,134	-0,014	-0,014	+	0,042	-0,735	-	-	
C2H5	+	0,052	-	0,640	+	0,052	-	0,136	-0,014	+	0,042	-0,014	-0,136	-0,735	-	
C3H6	-	+	0,052	-	0,640	+	0,040	-0,134	-0,011	-	-	-	-0,014	-0,014	-0,735	
C3H7	-	+	0,052	-	0,640	-	0,012	-0,134	-0,011	-	-	-	-0,014	+	0,042	-0,136
C3H8	-	+	0,052	-	0,640	-	0,012	-0,134	-	-	-	-	+	0,042	-0,014	-0,136
-0,735	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ε (u.a.)	Diagonalisation de H^{0L} .															
	Calcul <i>ab initio</i>			1 ^{er} entourage				2 ^e entourage				3 ^e entourage				
1	-	-11,3917	-	-11,4394	-	-11,3905	-	-11,3905	-	-11,3905	-	-11,3937	-	-11,3937	-	-11,3937
2	-	-11,3769	-	-11,3774	-	-11,3831	-	-11,3831	-	-11,3831	-	-11,3812	-	-11,3812	-	-11,3812
3	-	-11,3769	-	-11,3229	-	-11,3725	-	-11,3725	-	-11,3725	-	-11,3712	-	-11,3712	-	-11,3712
4	-	-1,1246	-	-1,0980	-	-1,1153	-	-1,0980	-	-1,1153	-	-1,1394	-	-1,1394	-	-1,1394
5	-	-0,9844	-	-0,9770	-	-0,9807	-	-0,9770	-	-0,9807	-	-0,9723	-	-0,9723	-	-0,9723
6	-	-0,8525	-	-0,8475	-	-0,8429	-	-0,8475	-	-0,8429	-	-0,8541	-	-0,8541	-	-0,8541
7	-	-0,6857	-	-0,6857	-	-0,6782	-	-0,6857	-	-0,6782	-	-0,6837	-	-0,6837	-	-0,6837
8	-	-0,6636	-	-0,5990	-	-0,6470	-	-0,5990	-	-0,6470	-	-0,6543	-	-0,6543	-	-0,6543
9	-	-0,6201	-	-0,5990	-	-0,6261	-	-0,5990	-	-0,6261	-	-0,6179	-	-0,6179	-	-0,6179
10	-	-0,5910	-	-0,5990	-	-0,5990	-	-0,5990	-	-0,5990	-	-0,5876	-	-0,5876	-	-0,5876
11	-	-0,5491	-	-0,5990	-	-0,5480	-	-0,5990	-	-0,5480	-	-0,5434	-	-0,5434	-	-0,5434
12	-	-0,5432	-	-0,5869	-	-0,5314	-	-0,5869	-	-0,5314	-	-0,5368	-	-0,5368	-	-0,5368
13	-	-0,5242	-	-0,5845	-	-0,5198	-	-0,5845	-	-0,5198	-	-0,5249	-	-0,5249	-	-0,5249

^a Les valeurs encadrées par des traits pleins correspondent au deuxième entourage; celles encadrées par des traits tiretés, au troisième entourage.

Tableau 13. Energies d'orbitales du butane normal

ϵ (u.a.)	Calcul <i>ab initio</i>	Diagonalisation de $H^{O.L.}$		
		1 ^{er} entourage	2 ^e entourage	3 ^e entourage
1	-11,3858	-11,4502	-11,3926	-11,3925
2	-11,3854	-11,4053	-11,3921	-11,3920
3	-11,3764	-11,3566	-11,3763	-11,3733
4	-11,3764	-11,3240	-11,3756	-11,3756
5	-1,1348	-1,1141	-1,1320	-1,1375
6	-1,0385	-1,0296	-1,0430	-1,0344
7	-0,9122	-0,9199	-0,9120	-0,9081
8	-0,8400	-0,8280	-0,8293	-0,8392
9	-0,6899	-0,5990	-0,6896	-0,6996
10	-0,6506	-0,5990	-0,6542	-0,6506
11	-0,6416	-0,5990	-0,6336	-0,6365
12	-0,6234	-0,5990	-0,6295	-0,6240
13	-0,5771	-0,5990	-0,5894	-0,5810
14	-0,5491	-0,5990	-0,5644	-0,5544
15	-0,5461	-0,5876	-0,5411	-0,5371
16	-0,5286	-0,5859	-0,5166	-0,5225
17	-0,5115	-0,5843	-0,5084	-0,5179

Tableau 14. Potentiels d'ionisation calculés et observés (eV)

Composé	I(Th.)	I(Th.)	I(exp.)[21]
	Calcul <i>ab initio</i>	-0,9674 ϵ - 2,737	
CH ₄	16,32	13,03	12,99
C ₂ H ₆	14,74	11,55	11,65
C ₃ H ₈	14,26	11,08	11,21
C ₄ H ₁₀ <i>n</i>	13,91	10,89	10,80
C ₄ H ₁₀ <i>i</i>	14,22	10,88	10,79
C ₅ H ₁₂ <i>n</i>		10,80	10,55
C ₅ H ₁₂ <i>i</i>		10,70	10,60
C ₅ H ₁₂ néo		10,61	10,29
C ₆ H ₁₄ <i>n</i>		10,74	10,48
C ₆ H ₁₂ cyclo		10,35	10,16
C ₇ H ₁₆ <i>n</i>		10,65	10,35

Ainsi, l'élément de coeur relatif à un atome de carbone quaternaire a été pris égal à -11,265 u.a. Comme les composés envisagés n'ont pas encore fait l'objet d'un calcul *ab initio*, la qualité des résultats théoriques a été évaluée en comparant les potentiels d'ionisation calculés par la formule (15) aux valeurs expérimentales correspondantes.

Dans l'ensemble, on observe un très bon accord entre les deux séries de valeurs comme le montre le tableau 14.

Il faut noter que l'introduction des interactions au troisième ordre n'a été nécessaire que dans le cas du néopentane.

D'autre part, l'inversion dans l'ordre des potentiels d'ionisation constatée au niveau du pentane normal et de l'isopentane est peut-être imputable à une erreur

expérimentale car le potentiel d'ionisation d'un dérivé à chaîne normale est en général supérieur à celui de l'isomère «iso» correspondant.

Notre procédé paramétrisé dont les bases théoriques sont clairement établies fournit, avec un minimum de labeur, des résultats comparables à ceux des méthodes purement empiriques de Hall [22], Fueki [23], Lorquet [24] et d'autres auteurs dont les travaux ont fait l'objet d'une analyse critique détaillée dans un article de Herndon [25].

Conclusion

Le caractère transférable de nombreuses grandeurs calculées dans une base d'orbitales localisées, par le procédé de Magnasco et Perico nous a permis d'élaborer un procédé quantique paramétrisé pour étudier les hydrocarbures saturés.

Ce procédé qui repose sur une systématique d'éléments de Fock établie en termes d'entourages successifs permet de calculer les différentes grandeurs généralement obtenues dans les calculs *ab initio*, à savoir les énergies d'orbitales et les coefficients LCAO-MO.

On peut également atteindre l'énergie totale en exploitant la transférabilité des termes cinétiques dans la base localisée et en utilisant le théorème du viriel [26].

L'obtention des orbitales virtuelles elles-mêmes n'est pas à exclure [3] mais leur intérêt est assez restreint.

Au total les résultats déjà obtenus sont suffisamment encourageants pour justifier la généralisation du procédé à tous les types de composés chimiques «localisables».

Nous envisageons également, comme amélioration possible de la méthode, l'emploi d'une base d'orbitales hybrides.

La localisation d'orbitales moléculaires développées en termes d'hybrides est en effet généralement bien meilleure et conduit à des grandeurs mieux transférables.

L'emploi des techniques de localisation présente ainsi de multiples avantages.

Il permet l'analyse des résultats *ab initio* en termes de liaisons chimiques et fournit la possibilité de définir quantitativement le concept de «liaisons semblables» qui joue un rôle essentiel en thermochimie.

Il débouche naturellement sur des procédés *ab initio* paramétrisés qui permettent d'étudier de façon satisfaisants des composés renfermant de nombreux atomes et fournissent en outre des coefficients LCAO-MO pouvant servir de vecteurs d'essai dans des méthodes *ab initio* plus élaborées [27].

Remerciements. L'un de nous (D. Peeters) exprime ses remerciements à «l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture» (I.R.S.I.A.), pour le mandat qui lui a été accordé.

Bibliographie

1. Lennard-Jones, J. E., Pople, J. A.: Proc. Roy. Soc. (London) A **202**, 166 (1950).
2. Edmiston, C. E., Ruedenberg, K.: Rev. Mod. Phys. **35**, 457 (1963).
3. Boys, S. F.: Rev. Mod. Phys. **32**, 296 (1960). — Foster, J. M., Boys, S. F.: Rev. Mod. Phys. **32**, 300 (1960).
4. Magnasco, V., Perico, A.: J. Chem. Phys. **48**, 800 (1968).

5. Peters, D.: *J. Chem. Soc. (London)* **1963**, 2003.
6. Berthier, G., Meyer, A.Y., Praud, L.: *The Jerusalem symposia on quantum chemistry and biochemistry*, III, p. 174. Jerusalem: Israel Academy of Sciences and Humanities 1971.
7. Newton, M.D., Switkes, E.: *J. Chem. Phys.* **54**, 3179 (1971). — Lipscomb, W.: *J. Chem. Phys.* **53**, 2645 (1970).
8. Peters, D.: *J. Chem. Phys.* **51**, 1559 (1969).
9. Adams, W.H.: *J. Chem. Phys.* **34**, 89 (1961); **37**, 2009 (1962); **42**, 4030 (1965).
10. Gilbert, T.L.: *Molecular orbitals in chemistry physics and biology*, ed. by P. O. Lowdin, B. Pullman, p. 405. New York: Academic Press 1964.
11. Polak, R.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **14**, 163 (1969).
12. Hoyland, J.R.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2227 (1968); **50**, 473 (1969).
13. Barthelat, J.C., Durand, Ph.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **27**, 109 (1972).
14. Letcher, J.H., Dunning, T.H.: *J. Chem. Phys.* **48**, 4538 (1968). — Letcher, J.H.: *J. Chem. Phys.* **54**, 3215 (1971).
15. Rothenberg, S.: *J. Chem. Phys.* **51**, 3389 (1969).
16. Degand, Ph.: à publier.
17. Bonaccorsi, R., Petrongolo, C., Scrocco, E., Tomasi, J.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **15**, 332 (1969); — *J. Chem. Phys.* **48**, 1500 (1968).
18. André, J.M., Degand, Ph., Leroy, G.: *Bull. Soc. Chim. Belges* **80**, 585 (1971).
19. Fukui, K., Kato, H., Yonezawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 1197, 1201 (1960).
20. Koopmans, T.: *Physica I* **1933**, 104.
21. Vedenev, V.I., Gurvich, L.V., Kondrat'yev, V.N., Medvedev, V.A., Frankevich, Ye.L.: *Bond energies, ionization potentials and electron affinities*. London: Edward Arnold 1966.
22. Hall, G.G.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **205**, 541 (1951).
23. Fueki, K.: *J. Phys. Chem.* **68**, 2656 (1964).
24. Lorquet, J.C.: *Mol. Phys.* **9**, 101 (1965).
25. Herndon, W.C.: *Progress in physical organic chemistry*, Vol. 9, A. Streitwieser, jr., R.W. Taft, ed., p. 99. New York: Wiley Interscience 1972.
26. Allen, T.L., Shull, H.: *J. Chem. Phys.* **35**, 1644 (1961).
27. Letcher, J.H., Absar, I., van Wazer, J.R.: *Intern. J. Quantum Chem., Symposium n°6*, **6**, 451 (1972).

Professeur G. Leroy
Laboratoire de Chimie Quantique
Celestijnenlaan, 200 G
B-3030 Heverlee
Louvain, Belgique