

Calcul théorique des polarisabilités électroniques moléculaires. Comparaison des différentes méthodes

Daniel Rinaldi et Jean-Louis Rivail

Laboratoire de Chimie Théorique-Université de Nancy I, 54037 Nancy
(Equipe de Recherche Associée N° 22 au C.N.R.S.)
Interactions Moléculaires

Reçu le 13 juin 1973

Calculation of Molecular Electronic Polarizabilities. Comparison of Different Methods

The calculation of molecular electronic polarizability tensor components is presented in the CNDO approximation using several methods, on one hand a perturbation calculation, on the other hand a variational method. Results obtained on thirty molecules are used to compare these methods and to discuss their usefulness.

Key words: Polarizability tensor components

La polarisabilité des molécules joue un rôle important dans de nombreux effets physico-chimiques. Sa détermination expérimentale n'est pas très aisée, parfois même impossible, ce qui a conduit depuis longtemps des auteurs [1–4] à proposer des méthodes empiriques permettant de prévoir avec un certain succès la polarisabilité d'un édifice chimique.

Les développements de la Chimie Quantique permettent d'espérer une application de ces méthodes au problème du calcul des polarisabilités et de fait de nombreuses tentatives ont été faites à ce jour [5–19]

L'action d'un champ électrique sur une molécule introduit un terme supplémentaire dans l'expression du potentiel électrique auquel sont soumis les électrons et de ce fait, peut être traitée au moyen d'un calcul de perturbation classique [5, 6]. Une méthode d'un type voisin a été développée par Hush et Williams [7]. Elle consiste en la résolution de l'hamiltonien contenant la perturbation due au champ électrique. Cette méthode présente certains avantages sur la précédente car elle permet d'étudier la variation du moment dipolaire en fonction du champ appliqué. Il est alors possible de déterminer les tenseurs de polarisabilité (domaine linéaire) et d'hyperpolarisabilité en développant le moment dipolaire en série de McLaurin. En revanche si l'on s'intéresse aux composantes du moment électrique induit en vue du calcul des éléments du tenseur de polarisabilité, cette méthode doit être utilisée avec des champs très faibles, car l'application d'un champ électrique peut rompre la symétrie de la molécule. Par exemple, pour

une molécule linéaire telle que CO, l'application d'un champ électrique, même très faible à l'échelle atomique (10^{-3} u.a.) perpendiculaire à l'axe de symétrie, crée un moment dipolaire qui n'est pas colinéaire au champ électrique, ce qui traduit une non-linéarité contraire à la définition de la polarisabilité. Il est donc nécessaire dans ce cas d'utiliser un champ extrêmement faible, ce qui est très dangereux car la précision des calculs peut ne plus être suffisante.

Cette méthode revient en fait, au calcul numérique de la dérivée première du moment électrique par rapport au champ. Une méthode de perturbation consiste en un calcul algébrique de cette dérivée; il n'est donc pas surprenant de remarquer que ces deux méthodes conduisent au même résultat si les mêmes approximations ont été faites dans la détermination de la fonction d'onde. Dans les résultats qui suivent nous avons donné la préférence à la méthode de perturbation afin d'éviter les inconvénients du type de celui que nous venons de citer.

Une autre approche de la polarisabilité a été proposée par différents auteurs [8–14], elle utilise une fonction d'onde approchée de la molécule polarisée obtenue au moyen d'un calcul variationnel. Enfin une méthode hybride des deux précédentes [15–19] «variation – perturbation» a également été utilisée récemment. L'absence de calculs itératifs rend ces deux dernières méthodes séduisantes a priori.

Les succès de la méthode CNDO/2 dans le calcul des moments dipolaires et la simplicité de mise en oeuvre nous a incité à entreprendre une étude systématique du calcul des polarisabilités à l'aide de ces différentes techniques.

Calcul de perturbation

Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ d'une molécule soumise à un champ électrique uniforme $\vec{\mathcal{E}}$ peut s'écrire en se limitant au premier ordre en $\vec{\mathcal{E}}$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}^0 + \vec{\alpha}\vec{\mathcal{E}} \quad \text{avec} \quad \alpha_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial \mathcal{E}_j} \quad (1)$$

où $\vec{\mu}^0$ et $\vec{\alpha}$ représentent respectivement le moment dipolaire de la molécule en l'absence du champ électrique et le tenseur de polarisabilité.

Lorsque la fonction d'onde multi-électronique ψ est représentée par le produit antisymétrisé des fonctions monoélectroniques ϕ_i et pour des couches électroniques complètes, le moment dipolaire est défini par la relation:

$$\vec{\mu} = \sum_A Z_A \vec{r}_A - 2 \sum_{l=1}^{n/2} \langle \phi_l | \vec{r} | \phi_l \rangle \quad (2)$$

où Z_A est la charge nucléaire, \vec{r}_A rayon vecteur définissant la position de l'atome A , n nombre d'électrons de valence.

Les composantes du tenseur de polarisabilité s'expriment donc directement à partir des dérivées de la fonction d'onde par rapport aux différentes composantes du champ électrique uniforme \mathcal{E}_j .

Ces dérivées s'obtiennent à l'aide d'un calcul classique de perturbation [20] dont l'expression est donnée dans le cas des systèmes non dégénérés par :

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial \mathcal{E}_j} = \sum_k B_{kl} \phi_k$$

avec

$$\begin{cases} B_{kl} = \frac{\langle \phi_k | F^1 | \phi_l \rangle}{E_l - E_k} & \text{si } E_l \neq E_k \\ B_{kl} = 0 & \text{si } E_l = E_k \end{cases} \quad (3)$$

F^1 : terme de perturbation dû au champ électrique.

Dans l'hypothèse L.C.A.O. la fonction d'onde électronique ϕ_l s'exprime à l'aide des orbitales atomiques χ_μ par la relation :

$$\phi_l = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu l} \chi_\mu \quad (4)$$

L'expression du moment dipolaire devient :

$$\vec{\mu} = \sum_A Z_A \vec{r}_A - \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \chi_\lambda | \vec{r} | \chi_\sigma \rangle$$

avec

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{l=1}^{n/2} C_{\lambda l} C_{\sigma l} \quad (5)$$

L'équation (3) se met sous la forme :

$$\sum_\mu \frac{\partial C_{\mu l}}{\partial \mathcal{E}_j} \chi_\mu = \sum_k B_{kl} \sum_\mu C_{\mu k} \chi_\mu \quad (6)$$

Ces équations sont vérifiées quel que soit χ_μ donc :

$$\frac{\partial C_{\mu l}}{\partial \mathcal{E}_j} = \sum_k B_{kl} C_{\mu k} \quad (7)$$

d'où l'expression de la dérivée de la matrice densité en tenant compte du caractère antisymétrique de la matrice B :

$$\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial \mathcal{E}_j} = 2 \sum_{l=1}^{n/2} \sum_{k=\frac{n}{2}+1}^n B_{kl} (C_{\mu k} C_{\nu l} + C_{\mu l} C_{\nu k}) \quad (8)$$

Ces équations demeurent valables dans le cas des systèmes dégénérés car la matrice densité est invariante pour toute transformation unitaire sur les fonctions de base.

Davies [6] a utilisé cette méthode dans l'approximation CNDO/2 dont nous rappelons ici les principales équations.

En l'absence de champ, elles s'écrivent sous la forme [12] :

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(A_\mu + I_\mu) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (9)$$

En ne considérant que la composante suivant le vecteur de base $\vec{j}(\mathcal{E}_j)$ du champ électrique, la perturbation due à l'influence de ce champ introduit dans la matrice de Hartree-Fock les éléments suivants (en posant $\mathcal{E}_j = 1$):

$$F_{\mu\mu}^1 = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}^1 \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB}^1 \gamma_{AB} \quad (10)$$

avec

$$F_{\mu\nu}^1 = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^1 \gamma_{AB}$$

$$H_{\mu\mu} = -\langle \mu | x^i | \mu \rangle = -x_{\mu}^i \quad (11)$$

$$H_{\mu\nu} = -\langle \mu | x^i | \nu \rangle = -\frac{5}{2\sqrt{3} Z_{\mu}} \delta_{i\nu}.$$

$P_{\mu\nu}^1$ symbolise la perturbation de la matrice densité due au champ électrique.

Le terme $\langle \mu | x^i | \nu \rangle$ est différent de zéro seulement si les orbitales μ et ν appartiennent au même atome et sont respectivement des orbitales s et p .

Méthodes variationnelles

Le calcul de polarisabilité est fait au moyen de la méthode variationnelle proposée par J. Barriol et J. Regnier [10, 11].

Le terme d'énergie potentielle dû à l'action du champ électrique agissant sur une molécule a pour expression:

$$V = -\sum_{\gamma} q_{\gamma} \vec{x}_{\gamma} \cdot \vec{\mathcal{E}} = -\vec{X} \cdot \vec{\mathcal{E}} \quad (12)$$

q_{γ} représente la charge de la particule γ et \vec{x}_{γ} son rayon vecteur.

La fonction d'onde que l'on note ψ_0 en l'absence de champ est supposée de la forme:

$$\psi = N(1 + \vec{X} \cdot \vec{\mathcal{E}}) \psi_0 = N(1 + \delta) \psi_0 \quad (13)$$

$\vec{\mathcal{E}}$ est un vecteur inconnu à déterminer par le calcul variationnel. Dans un calcul analogue à celui développé dans la référence [22, 23] on obtient:

$$\bar{\alpha} = \frac{4}{n} \bar{Q}^2 \quad (14)$$

n est le nombre d'électrons de valence.

$$Q^{kl} = \langle X^k X^l \rangle - \langle X^k \rangle \cdot \langle X^l \rangle \quad (15)$$

en utilisant la notation $\langle B \rangle = \int \psi_0^* B \psi_0 d\tau$.

X^k et X^l représentent respectivement les composantes du vecteur \vec{X} suivant les directions k et l du système de référence.

Le calcul de la polarisabilité se ramène donc au calcul des composantes du tenseur \bar{Q} , dans le cas où ψ_0 a la forme d'un déterminant de Slater correspondant à des niveaux doublement occupés; elles sont déterminées par la relation:

$$Q^{kl} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left[\langle \mu | x^k x^l | \nu \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu | x^k | \lambda \rangle \langle \nu | x^l | \sigma \rangle \right]. \quad (16)$$

Les différentes intégrales intervenant dans cette expression sont évaluées dans les approximations CNDO/2 et CNDO/2D. Dans la méthode CNDO/2D le recouvrement des orbitales atomiques est pris en considération en faisant subir aux orbitales moléculaires obtenues par un calcul CNDO/2 la transformation de Löwdin [25]:

$$C' = S^{-\frac{1}{2}} C \quad (17)$$

où S représente la matrice de recouvrement, C les vecteurs propres de l'hamiltonien dans l'hypothèse CNDO/2.

Cette technique a déjà été utilisée pour le calcul du moment dipolaire [26–28] et quadrupolaire [19].

Toutes les intégrales intervenant dans la relation [15] peuvent s'exprimer à l'aide des fonctions auxiliaires $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}$ [29] si l'on effectue pour chacune de ces quantités une translation du référentiel défini par la relation:

$$x^k = x_A^k + \xi^k$$

où x_A^k représente la coordonnée suivant l'axe k de l'atome A sur lequel est centrée l'orbitale atomique χ_μ

$$\langle \mu | x^k x^l | \nu \rangle = x_A^k x_A^l \langle \mu | \nu \rangle + x_A^k \langle \mu | \xi^l | \nu \rangle + x_A^l \langle \mu | \xi^k | \nu \rangle + \langle \mu | \xi^k \xi^l | \nu \rangle. \quad (18)$$

Résultats

Le tableau 1 rassemble les résultats obtenus à l'aide des deux méthodes envisagées (colonnes 1 et 3), ainsi que les valeurs expérimentales (colonne 5) et celles calculées par la méthode variationnelle dans l'hypothèse CNDO/2D (colonne 2). Dans ce tableau, $\bar{\alpha}$ représente la moyenne arithmétique des composantes principales du tenseur de polarisabilité. Lorsque la molécule présente des axes de symétrie, la direction x coïncide avec l'axe d'ordre le plus élevé.

Pour les molécules envisagées, on remarque que la méthode de perturbation conduit systématiquement à des valeurs trop faibles. Ce résultat peut être attribué au fait que la base minimale d'orbitales atomiques utilisée convient mal pour exprimer une fonction d'onde polarisée, comme le montre le cas de la molécule d'hydrogène dans laquelle l'utilisation exclusive d'orbitales $1s$ ne permet pas une polarisation perpendiculairement à l'axe de la molécule.

En revanche le calcul variationnel conduit à des valeurs trop élevées de la polarisabilité, à l'exception des composés fluorés pour lesquels les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales et diminuent lorsque le nombre d'atomes de fluor augmente, contrairement à ce qu'indique l'expérience. Ce fait peut être imputé à une inadaptation des paramètres empiriques utilisés dans le calcul et sera examiné avec plus de détails plus loin.

On remarque également sur le tableau 2 que, dans le cas de molécules présentant un axe d'ordre supérieur à 2 ($\alpha_{yy} = \alpha_{zz}$), l'anisotropie de polarisabilité $\eta = \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ est toujours trop élevée dans le calcul variationnel et souvent trop faible dans le calcul de perturbation.

La transformation de P.O.Löwdin [25] appliquée au calcul variationnel se traduit par une nette amélioration des résultats, tant en ce qui concerne les

Tableau 1

Molécules	Calcul variationnel CNDO/2				Calcul variationnel CNDO/2D				Calcul perturbation + corrections				Experimental ^a [4]			
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$
H ₂	1,66	0,57	0,57	0,94	1,35	0,64	0,64	0,87	0,46	0	0	0,15	0,79	0,33	0,33	0,49
N ₂	4,09	1,05	1,05	2,07	3,74	1,11	1,11	1,99	1,10	0,40	0,40	0,63	1,68	0,97	0,97	1,21
CO	3,70	1,14	1,14	1,99	3,14	1,16	1,16	1,82	1,06	0,71	0,71	0,83	1,64	1,29	1,29	1,40
CH ₄	3,10	3,10	3,10	3,10	2,82	2,82	2,82	2,82	0,58	0,58	0,58	0,58	2,50	2,50	2,50	2,50
CF ₄	1,88	1,88	1,88	1,88	1,59	1,59	1,59	1,59	0,64	0,64	0,64	0,64	3,52	3,52	3,52	3,52
CHF ₃	1,80	2,01	2,01	1,94	1,55	1,73	1,73	1,67	0,62	0,69	0,69	0,66	2,68	2,75	2,75	2,73
CH ₃ F	2,55	2,25	2,25	2,35	2,28	2,06	2,06	2,13	0,73	0,63	0,63	0,66	2,30	2,21	2,21	2,24
CH ₃ COCH ₃	9,95	7,08	6,34	7,79	8,59	6,03	5,74	6,79	3,17	1,96	1,56	2,23	7,48	6,26	5,86	6,54
HCHO	4,28	2,29	1,71	2,76	3,67	2,12	1,60	2,46	1,48	0,66	0,66	0,93	3,30	2,48	2,48	2,75
CH ₃ CHO	6,76	4,71	3,94	5,14	5,79	4,07	3,58	4,48	1,30	2,14	0,99	1,48	4,36	5,21	4,05	4,54
HCONH ₂	3,94	6,07	2,54	4,18	3,39	5,11	2,12	3,51	2,04	1,79	0,70	1,51	4,44	4,19	3,09	3,91
CH ₃ CONH ₂	6,18	8,57	4,76	6,50	5,24	7,28	4,05	5,53	1,94	2,93	1,30	2,05	5,91	6,90	5,27	6,03
HCONHCH ₃	6,34	8,34	4,79	6,49	5,52	6,97	4,13	5,54	1,81	2,25	1,34	2,13	5,78	7,22	5,31	6,10
CH ₃ CN	10,00	4,13	4,13	6,08	8,41	3,80	3,80	5,33	2,74	1,06	1,06	1,62	5,47	3,79	3,79	4,35
CH ₃ CH ₂ CN	13,29	6,36	7,06	8,90	10,58	5,32	6,39	7,43	3,81	1,60	2,33	2,58	7,79	5,57	6,30	6,56
CH ₂ (CN) ₂	8,36	12,28	5,22	8,62	7,30	10,32	4,82	7,48	2,55	3,70	1,50	2,58	6,10	7,25	5,05	6,13
C ₂ H ₆	5,68	5,84	5,84	5,79	4,93	5,19	5,19	5,10	1,32	1,21	1,21	1,24	4,48	4,36	4,36	4,40
C ₃ H ₈	8,33	8,66	8,31	8,43	7,32	7,42	6,97	7,24	2,08	1,93	1,69	1,90	6,48	6,33	5,68	6,16
(CH ₃) ₂ O	6,13	5,45	5,28	5,62	5,93	4,85	4,69	5,16	1,96	1,18	1,28	1,47	4,69	3,91	4,01	4,20
CH ₃ OH	3,64	3,12	2,86	3,21	3,28	2,79	2,50	2,85	1,23	0,71	0,69	0,88	3,72	3,21	3,18	3,37
C ₂ H ₅ OH	6,05	6,84	3,97	5,62	5,31	5,78	3,62	4,90	2,45	1,64	1,03	1,71	5,45	4,64	4,28	4,79
CH ₃ CHOCH ₃	8,63	8,02	7,19	7,94	7,36	6,75	5,77	6,63	2,82	2,30	1,68	2,27	7,47	6,28	5,67	6,47
C ₂ H ₄ O	5,73	4,99	4,63	5,12	4,98	4,24	4,19	4,47	1,93	1,20	1,14	1,42	5,00	4,26	4,20	4,49
H ₂ O	0,99	1,28	0,73	1,00	0,91	1,24	0,59	0,91	0,24	0,60	0,11	0,32	1,48	1,85	1,35	1,56
CO ₂	6,45	1,34	1,34	3,04	4,85	1,22	1,22	2,43	2,24	0,32	0,32	0,96	1,22	0,94	0,94	1,03

^a Nous avons utilisé les valeurs expérimentales citées dans la référence [4].

valeurs des polarisabilités principales que celles de l'anisotropie. Les composés fluorés constituent toujours des exceptions. L'écart entre la valeur expérimentale de l'anisotropie et la valeur calculée dans le cas de l'acétonitrile demeure très important. Il pourrait être en partie imputé à l'imprécision des résultats expérimentaux.

Hush et Williams [30] ont proposé une correction empirique aux résultats obtenus par la méthode de perturbation. Elle consiste à ajouter un terme atomique au résultat du calcul ($0,334 \cdot 10^{-24}$ u.e.s. pour atome d'hydrogène et $0,576 \cdot 10^{-24}$ u.e.s. pour chaque atome de la première période). On remarque sur le tableau 1 (colonne 4) que cette correction améliore considérablement les résultats, y compris dans le cas des molécules fluorées. Sadlej [19] a appliqué à la méthode CNDO/2 un calcul de variation-perturbation proposé par Karplus et Kolker [15, 16]. Les tableaux 2 et 3 permettent la comparaison des résultats obtenus par cet auteur

Tableau 2

Molécules	Variationnel				Perturbation		Variation-Pert.		Exp.	
	CNDO/2		CNDO/2D		$\bar{\alpha}$	η	2/1 termes ^a		$\bar{\alpha}$	η
	$\bar{\alpha}$	η	$\bar{\alpha}$	η			$\bar{\alpha}$	η		
H ₂	0,936	1,094	0,874	0,709	0,152	0,457	0,936	1,092	0,79	0,21
N ₂	2,068	3,040	1,987	2,634	0,632	0,706	2,648	4,648	1,76	0,93
CO	1,995	2,558	1,818	1,978	0,828	0,348	2,283	3,520	1,95	0,978
CH ₃ F	2,354	0,298	2,057	2,131	0,664	0,093			2,62	0,84
CHF ₃	1,938	0,211	1,671	0,182	0,665	-0,068			2,81	0,18
CH ₃ CN	6,084	5,868	5,33	4,604	1,620	1,682			4,48	1,89
HLi	4,996	-1,649	2,923	-0,943	1,174	-1,563	5,069	-1,777		
HB	2,785	-0,187	2,875	-0,168	2,846	-3,119	2,873	-0,159		
HF	0,441	0,294	0,410	0,227	0,124	0,284	0,528	0,453		
F ₂	0,720	0,978	0,702	0,922	0,342	0,911	0,895	1,904		
BF	1,887	1,199	1,602	0,606	1,989	1,339	2,552	0,858		
LiF	1,972	1,382	0,980	0,468	0,851	0,506	3,966	-0,558		

^a Résultats donnés en référence [19] dans le cas où α_{xx} est calculé avec un terme et α_{yy} avec deux.

Tableau 3

Molécules	Ce travail				Variation-Perturbation 2/1 termes ^a			
	CNDO/2		CNDO/2D		CNDO/2		Kolker et Karplus	
	$\alpha_{ }$	α_{\perp}	$\alpha_{ }$	α_{\perp}	$\alpha_{ }$	α_{\perp}	$\alpha_{ }$	α_{\perp}
H ₂	1,665	0,571	1,347	0,638	1,664	0,572	1,293	0,716
HLi	3,897	5,546	2,295	3,238	3,884	5,661	3,25	4,05
HF	0,637	0,343	0,628	0,301	0,830	0,377	0,742	0,314
N ₂	4,094	1,054	3,743	1,109	5,746	1,098	4,58	1,18
F ₂	1,372	0,394	1,317	0,395	1,904	0,390	2,13	0,432
CO	3,700	1,142	3,136	1,158	4,803	1,283	4,03	1,35
BF	2,686	1,487	2,006	1,400	3,124	2,266		
LiF	2,894	1,512	1,292	0,824	3,594	4,152	5,38	3,40

^a Voir Tableau 2.

avec ceux que donnent les méthodes envisagées dans ce travail. On remarque que les meilleurs accords avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont connues, sont obtenus avec la méthode variationnelle après transformation de P. O. Löwdin.

L'accord entre les résultats obtenus par les différentes méthodes envisagées et les valeurs expérimentales peut, dans tous les cas, être considéré comme satisfaisant.

Ceci est d'autant plus vrai que le fait de ne pas tenir compte des corrélations électroniques doit se traduire par des erreurs importantes portant surtout sur l'anisotropie comme l'a fait remarquer Hirschfelder [17, 31, 32] dans le cas de la molécule d'hydrogène. Cette exagération de l'anisotropie de polarisabilité semble être la règle dans tous les calculs que nous avons effectués.

Une amélioration de la méthode de perturbation semble passer, ainsi que nous l'avons signalé, par l'adjonction à la base minimale d'orbitales atomiques utilisée, d'orbitales polarisées [6, 34, 35], mais nous pensons qu'une telle opération sort du cadre des calculs du type CNDO.

Ces remarques nous permettent de dire que des méthodes envisagées dans ce travail, la méthode variationnelle semble la mieux adaptée. Elle présente un certain nombre d'avantages importants.

En ne nécessitant qu'un seul calcul SCF elle est de loin la plus rapide. D'autre part, en utilisant une fonction d'onde calculée pour une molécule non polarisée, elle se prête particulièrement bien à certaines transformations mathématiques pouvant, comme c'est le cas avec la transformation de Löwdin, améliorer les approximations inhérentes à la méthode CNDO. Parmi les autres transformations pouvant être envisagées, il y a celles qui conduisent à des orbitales localisées. Elles rendent possible une application de la méthode variationnelle à un fragment de molécule et, partant, une étude théorique des incréments de polarisabilité.

Bibliographie

1. Silberstein, L.: *Phil. Mag.* **33**, 92, 215, 521 (1917)
2. Meyer, E.H., Otterbein, G.: *Phys. Z.* **32**, 290 (1931)
3. Rowell, R.L., Stein, R.S.: *J. Chem. Phys.* **47**, 2985 (1967)
4. Applequist, J., Carl, J.R., Fung, K.K.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2952 (1972)
5. Coen, M.D., Roothaan, C.C.J.: *J. Chem. Phys.* **43**, S34 (1965)
6. Davies, D.W.: *Mol. Phys.* **17**, 473 (1969)
7. Hush, N.S., Williams, M.L.: *Chem. Phys. Letters* **5**, 507 (1970)
8. Kirkwood, V.J.G.: *Phys. Z.* **33**, 57, (1932)
9. Buckingham, R.A.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **160**, 94 (1937)
10. Barriol, J., Regnier, J.: *C. R. Acad. Sci.* **237**, 307 (1953)
11. Weislinger, E.: *J. Chim. Phys.* **55**, 528 (1958)
12. Pople, J.A., Schofield, P.: *Phil. Mag.* **2**, 591 (1957)
13. Allen, L.C.: *Phys. Rev.* **118**, 167 (1960)
14. Dalgarno, A.: *Adv. Phys.* **11**, 281 (1962)
15. Karplus, M., Kolker, H.J.: *J. Chem. Phys.* **38**, 1263 (1963)
16. Kolker, H.J., Karplus, M.: *J. Chem. Phys.* **39**, 2011 (1963)
17. Kolos, W., Wolniewicz, L.: *J. Chem. Phys.* **46**, 1426 (1967)
18. Liebman, S.P., Moskowitz, J.W.: *J. Chem. Phys.* **54**, 3622 (1971)
19. Sadlej, A.J.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **21**, 159 (1971)
20. Eyring, H., Walter, J., Kimball, G.E.: *Quantum chem.*, New York: J. Wiley & Sons Inc. 1958

21. Pople, J. A., Beveridge, D. L.: Approximate molecular orbital theory, New York: McGraw Hill 1970
22. Barriol, J.: Eléments de mécanique quantique. Paris: Masson 1961
23. Rinaldi, D.: Thèse, Nancy 1969
24. Rinaldi, D., Rivail, J. L.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) (à paraître)
25. Löwdin, P. O.: J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950)
26. Giessner-Prettre, C., Pullman, A.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **11**, 159 (1968)
27. Shillady, D. D., Billingley, F. P., Bloor, J. E.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **21**, 1 (1971)
28. Bloor, J. E., Maksič, Z. B.: Mol. Phys. **22**, 351 (1971)
29. Roothaan, C. C. J.: J. Chem. Phys. **24**, 947 (1956)
30. Hush, N. S., Williams, M. L.: Chem. Phys. Letters **6**, 163 (1970)
31. Hirschfelder, J. O.: J. Chem. Phys. **3**, 555 (1935)
32. Karplus, M.: J. Chem. Phys. **41**, 880 (1964)
33. Ditchfield, R., Ostlund, N. S., Murrell, J. N., Turpin, M. A.: Mol. Phys. **18**, 433 (1970)
34. Teixeira-Das, J. J. C., Murrell, J. N.: Mol. Phys. **19**, 329 (1970)
35. Davies, D. W.: Mol. Phys. **20**, 605 (1971)

Prof. Dr. J.-L. Rivail
Laboratoire de Chimie Théorique
Université de Nancy I
Case Officielle N° 140
F-54037 Nancy Cedex, France