

RESEARCH OUTPUTS / RÉSULTATS DE RECHERCHE

Étude théorique de la structure électronique de cycles à trois et quatre pièces

ROELAND, Marie-Claude

Publication date:
1971

Document Version
le PDF de l'éditeur

[Link to publication](#)

Citation for published version (HARVARD):

ROELAND, M-C 1971, 'Étude théorique de la structure électronique de cycles à trois et quatre pièces', Ph.D., UC Louvain.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE QUANTIQUE

**ETUDE THEORIQUE
DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE
DE CYCLES A TROIS ET QUATRE PIECES**

Dissertation de Doctorat

M. CI. ANDRE-ROELAND

LOUVAIN 1971

Je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur LEROY qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et qui, par ses nombreux conseils, n'a cessé de m'encourager dans mes recherches.

Mes vifs remerciements s'adressent également à tous les Professeurs de l'Institut de Chimie pour la formation scientifique qu'ils m'ont donnée et au Professeur CLEMENTI pour l'aide qu'il a apportée à la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude aux membres du laboratoire ainsi qu'à mon époux, Monsieur Jean-Marie ANDRE.

Je remercie enfin l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture et l'Université Catholique de Louvain pour les mandats successifs qu'ils m'ont accordés.

TABLE DES MATIERES.

I. Etude critique de la méthode du champ auto-cohérent.	1
I.1. Introduction.	1
I.2. L'approximation des orbitales moléculaires et le formalisme de la méthode de Hartree-Fock.	6
I.3. L'approximation LCAO.	13
I.3.1. La méthode de Roothaan.	13
I.3.2. Formulation matricielle de la méthode de Roothaan.	17
I.3.3. Les bases d'orbitales atomiques.	
I.3.4. Les programmes de calcul de fonctions d'onde moléculaires LCAO à l'aide des ordinateurs électroniques.	24
I.4. Calcul des propriétés électroniques en méthode du champ auto-cohérent.	29
I.4.1. Propriétés de l'état fondamental.	34
a) Energie totale.	34
b) Courbes d'énergie potentielle et barrières de rotation.	40
c) Densité électronique totale.	47
d) Moments dipolaires.	47
e) Découpage des grandeurs observables en indices théoriques.	50
I.4.2. Propriétés des états excités.	58
a) Potentiel d'ionisation.	59
b) Energies de transition.	69
I.5. Conclusions.	72

II. Etude théorique de quelques cycles à trois et quatre pièces.	73
II.1. Introduction.	73
II.2. Résultats.	80
II.3. Discussion des résultats.	98
II.3.1. Configurations et propriétés électroniques des petits cycles hydrocarbonés à trois et quatre pièces.	98
II.3.1.1. Le cyclopropane.	98
II.3.1.2. Les alkyl- et vinyl-cyclopropane	104
II.3.1.3. Le cyclopropène et le cyclobutène.	109
II.3.2. Configurations et propriétés électroniques de systèmes hétéroatomiques contenant un cycle à quatre pièces.	112
II.3.2.1. Les configurations électroniques et les énergies d'orbitales.	112
II.3.2.2. La densité électronique et les indices statiques.	114
II.3.2.3. Corrélation entre la structure électronique et la réactivité.	116
Conclusions.	120

INTRODUCTION.

Le but de ce travail est d'étudier la structure électronique de quelques petits cycles à trois et quatre pièces.

En effet, si la chimie des microcycles a connu un essor considérable au cours des dernières années, les études théoriques sur ces systèmes sont peu nombreuses et souvent criticables. La raison en est simple; jusqu'en 1968, la chimie quantique proposait des modèles, plus ou moins justifiés, sur la base de concepts qualitatifs issus de la théorie de la mésomérie ou de l'hybridation. Les calculs étaient réduits et reposaient soit sur l'approximation de Hückel ou de Pariser, Parr et Pople, soit sur la méthode CNDO de Pople.

L'approximation ZDO de Pariser, Parr et Pople ou celle de Hückel ne fournit de résultats satisfaisants que pour les systèmes conjugués plans. Le domaine d'intérêt de ces procédés se trouve ainsi considérablement restreint.

La méthode CNDO de Pople, par contre, peut en principe s'appliquer à tous les types de molécules. Il apparaît cependant qu'elle surestime l'importance des liaisons à trois centres et est donc particulièrement inadaptée à l'étude de la structure électronique des microcycles.

Depuis 1968, l'avènement de la nouvelle génération des ordinateurs électroniques permet les calculs rigoureux de la méthode des orbitales moléculaires LCAO. Ce type de calculs, encore peu développé à l'heure actuelle, n'utilise aucune donnée expérimentale et exige l'évaluation correcte d'un grand nombre d'intégrales électroniques.

C'est la raison pour laquelle on dénomme ces procédés "ab initio", "a priori" ou non-empiriques.

Dans la première partie de ce travail, nous faisons une étude critique de la méthode des orbitales moléculaires LCAO. Cette étude, à notre connaissance, unique à ce jour, repose sur l'analyse de résultats originaux obtenus dans différentes séries homologues.

Les propriétés de l'état fondamental sont groupées en caractéristiques énergétiques (énergies totales, chaleurs d'atomisation, barrières de rotation internes) et en grandeurs de structure (densité électronique, moments dipolaires et charges électroniques). Différents états excités et ionisés sont également étudiés.

La seconde partie est consacrée à l'étude de microcycles : le cyclopropène, le cyclopropane et ses dérivés méthylés et vinylés, et six cycles à quatre pièces : le cyclobutène, la cyclobutanone, la β -propiolactone, l'anhydride malonique, l'amino-2-méthylène-4-azétine et l'amino-2-méthylène-4-oxétène. Une revue bibliographique montre que les calculs "ab initio" sur les petits cycles sont peu nombreux. Nous n'avons relevé que onze études théoriques de microcycles en plus des treize systèmes étudiés dans ce travail.

Il faut insister ici sur le fait que ce travail a été envisagé du point de vue théorique. Nous espérons que nos calculs rigoureux fourniront un ensemble de renseignements utiles et intéressants sur la structure de ces systèmes encore mal connus.

I. ETUDE CRITIQUE DE LA METHODE DU CHAMP AUTO-COHERENT

I.1. Introduction.

D'après les postulats de la mécanique ondulatoire proposée indépendamment en 1925 par SCHRODINGER, HEISENBERG et DIRAC, tous les renseignements que l'on peut obtenir sur un ensemble de particules sont contenus dans une fonction d'état appelée fonction d'Ondes.

Dans sa forme originale, la mécanique ondulatoire ne permet guère une interprétation facile des phénomènes chimiques. En effet, les relations d'incertitude d'HEISENBERG interdisent de déterminer simultanément la position et la vitesse d'un électron et amènent à remplacer les anciennes notions de trajectoire ou d'orbite par celle de probabilité d'existence de certaines configurations.

Parmi les différents procédés d'approximation développés en chimie quantique, la méthode des orbitales évite la sophistication de la théorie quantique originale par la simplification des concepts qu'elle permet de définir. D'une part, elle généralise aux systèmes d'électrons la notion de particules indépendantes qui a été liée intimement au développement de la thermodynamique moderne : d'autre part, elle exploite deux idées fécondes issues de l'ancienne théorie de BOHR : l'existence d'orbitales définies transposables des atomes aux molécules ainsi que la relation entre la répartition des électrons dans les atomes et les propriétés de la matière.

En toute rigueur, la fonction d'onde d'un système composé d'électrons et de noyaux est solution de l'équation différentielle de SCHRODINGER:

$$H\psi = E\psi$$

où l'opérateur hamiltonien H contient des termes cinétiques relatifs aux noyaux et aux électrons ainsi que des termes d'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux :

$$H = - \sum_p \frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_p \sum_i \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} + \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \frac{Z_p Z_q e^2}{r_{pq}} \quad (I.1)$$

où M_p désigne la masse du noyau p de charge Z_p ,
 m , la masse de l'électron,
 r_{ip} , une distance noyau-électron
 $r_{ii'}$, une distance électron-électron
 et r_{pq} , une distance noyau-noyau.

Les solutions exactes de l'équation de SCHRODINGER indépendante du temps n'ont été obtenues que dans le cas de systèmes monoélectroniques (les hydrogénoïdes: H, He⁺, Li⁺⁺, Be⁺⁺⁺, etc et l'ion moléculaire H₂⁺) et de systèmes biélectroniques simples (atome d'hélium et molécule d'hydrogène).

A l'heure actuelle, la molécule d'hydrogène reste l'exemple moléculaire le plus complexe sur lequel la validité des principes de la mécanique ondulatoire a pu être testée. Les travaux de KOLOS, ROOTHAAN et WOLNIEWICZ^[1,2,3,4], menés avec la plus grande précision, montrent pour l'énergie totale un désaccord de 1.4 cm^{-1} (environ 10^{-4} eV) avec la valeur expérimentale. Le programme de calcul de KOLOS peut, non seulement, préciser les attributions expérimentales, mais même, rivaliser avec les meilleurs spectrographes, dans le cas de la molécule d'hydrogène. Ces méthodes trop sophistiquées sont inapplicables à l'étude de systèmes contenant plus de deux électrons et plus de deux noyaux.

L'approximation de BORN et OPPENHEIMER (ou approximation adiabatique) consiste à séparer les mouvements des électrons et des noyaux. Tenant compte de la masse importante des noyaux comparée à celle des électrons, on néglige les énergies cinétiques nucléaires, figeant ainsi les noyaux dans leur position d'équilibre. Notons que, par suite du principe d'incertitude d'HEISENBERG, une telle situation ne correspond à aucune réalité physique, même au zéro de l'échelle absolue des températures. En effet, il reste toujours une énergie résiduelle, correspondant à une vibration du squelette moléculaire compatible avec les relations d'incertitude.

Cette contribution doit être considérée comme une correction à l'énergie du système électronique.

Dans le cadre de cette approximation, l'équation d'onde électronique (I.2), décrivant le mouvement de tous les électrons dans le champ du squelette rigide formé

par les noyaux s'écrit :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_p \sum_i \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \sum_{j,j'} \frac{e^2}{r_{ij'}} \right\} \psi^e = E^e \psi^e \quad (I.2)$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons et des termes d'interaction électrons-noyaux et électrons-électrons. Elle ne peut être résolue rigoureusement que pour des systèmes ne comportant que peu de noyaux (moins de 3) et peu d'électrons. Il est, dès lors, nécessaire de recourir à des procédés d'approximation pour déterminer les fonctions d'onde des états stationnaires d'un système polyélectronique.

Un produit de fonctions monoclectroniques, appelées orbitales par analogie avec les orbites de l'atome de BOHR, est généralement utilisé comme fonction approchée. Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes, dans lequel chaque électron évolue dans le "champ statique" créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons.

Ce procédé, dû à HARTREE [5], ne tient pas compte du principe de PAULI qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique vis-à-vis de l'échange des coordonnées de deux particules et interdit à deux électrons de même spin de se trouver au voisinage immédiat l'un de l'autre. La fonction d'onde (ou déterminant) de SLATER (I.3) remplit cette condition [6]. Elle est construite sur des spin-orbitales, produits de fonctions d'espace et de spin :

$$\psi = A \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) \dots \phi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\phi_n(2n)\beta(2n) \quad (I.3)$$

Les meilleures spin-orbitales sont obtenues par la résolution des équations de HARTREE-FOCK [7] :

$$h^{HF}(i)\phi_j(i) = \epsilon_j \phi_j(i) \quad (I.4)$$

où

$$h^{HF}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \sum_k \phi_k^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} (1-P_{ij}) \phi_k(j) dv_j \quad (I.5)$$

et P_{ij} désigne l'opérateur de permutation relatif aux coordonnées i et j .

Les deux premiers termes de l'opérateur monoélectronique de HARTREE-FOCK (I.5) correspondent à l'énergie cinétique de l'électron et à son énergie potentielle dans le champ des noyaux. Le troisième terme ne possède pas d'analogie classique il traduit l'interaction électrostatique des électrons compte tenu du principe de PAULI qui interdit à deux électrons de spins parallèles de se trouver au même point de l'espace.

Notons que, dans un état stationnaire, il doit exister une certaine "corrélation" entre les mouvements des électrons puisque l'interaction électrostatique empêche les électrons de se trouver au voisinage immédiat l'un de l'autre. Comme le déterminant de SLATER introduit cette corrélation entre électrons de spins parallèles, l'erreur de corrélation introduite par ce type de fonctions sera essentiellement due aux électrons de spins antiparallèles.

Les répulsions électroniques étant surestimées en méthode de HARTREE-FOCK, l'énergie électronique sera supérieure à la valeur correcte comme l'exige, par ailleurs, le principe des variations. Ajoutons que ces différences de précision dans l'étude des électrons de spins parallèles et antiparallèles rendent la méthode de HARTREE-FOCK inadaptée à l'étude des

propriétés magnétiques de la matière et nous négligerons ces aspects dans ce travail. En première approximation, la méthode de HARTREE-FOCK fournit 99.5% de la valeur expérimentale de l'énergie de l'état fondamental. Notons que si cet accord est satisfaisant, l'erreur est le plus souvent du même ordre que les différences énergétiques que l'on mesure et la plus grande prudence est de rigueur dans l'interprétation des résultats. Comme le montre ce travail, l'application rigoureuse de la méthode de HARTREE-FOCK à l'étude de systèmes moléculaires importants (contenant 10 à 20 atomes) est possible à l'heure actuelle, quoiqu'extrêmement laborieuse du point de vue calcul numérique.

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons en détail la méthode de HARTREE-FOCK et préciserons les modalités de son application correcte. Différentes applications nous permettront de montrer la validité des résultats et l'intérêt que présente cette méthode.

I.2. L'approximation des orbitales moléculaires et le formalisme de la méthode de HARTREE-FOCK

La théorie des orbitales moléculaires auto-cohérentes présente l'avantage d'utiliser des concepts étroitement liés à ceux de la théorie atomique, de sorte que chaque amélioration de la théorie possède une explication physique assez "naturelle".

Si l'on admet le formalisme du modèle indépendant, les fonctions d'onde, solutions de l'équation d'onde électronique d'un système moléculaire de $2n$ électrons

sont des déterminants de SLATER construits sur des orbitales moléculaires (MO = Molecular Orbital) :

$$\psi(1,2,3,\dots,2n) = \frac{1}{\sqrt{2n}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\phi_1(2)\dots\phi_1(2n) \\ \phi_2(1)\phi_2(2)\dots\phi_2(2n) \\ \vdots \\ \phi_{2n}(1)\phi_{2n}(2)\dots\phi_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.6})$$

Puisque l'opérateur électronique de l'équation (I.2) est indépendant des variables de spin, l'orbitale moléculaire est une fonction monoélectronique, factorisée en une fonction spatiale $\phi_i(x_i, y_i, z_i)$ et une fonction de spin $\theta_i(\sigma_i)$

$$\phi_i(x_i, y_i, z_i) = \phi_i(x_i, y_i, z_i)\theta_i(\sigma_i) \quad (\text{I.7})$$

Pour une molécule contenant $2n$ électrons (systèmes à couches fermées), on associe à chaque électron une spin-orbitale moléculaire ϕ_i .

D'après le principe de PAULI, deux spin-orbitales différentes peuvent être obtenues à partir d'une même fonction spatiale ϕ_i , si l'on utilise les deux fonctions de spin possibles α et β . Dans ces conditions, on obtient le déterminant de SLATER, fonction d'onde approchée d'un système à couches fermées :

$$\psi(1,2,3,\dots,2n) = \frac{1}{\sqrt{2n}} \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1)\phi_1(2)\dots\phi_1(2n) \\ \bar{\phi}_1(1)\bar{\phi}_1(2)\dots\bar{\phi}_1(2n) \\ \vdots \\ \bar{\phi}_n(1)\bar{\phi}_n(2)\dots\bar{\phi}_n(2n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.8})$$

La solution (I.8) de parfait appariement, où la fonction d'espace est identique pour deux états de spin opposés, satisfait le principe de PAULI et constitue une fonction propre des opérateurs de spin total et de projection de spin sur un axe de référence, l'état propre étant un singulet. Signalons ici, que, excepté dans le cas des systèmes à couches fermées, la fonction (I.6) n'est fonction propre de l'opérateur de spin total que si elle correspond à un état de parfait alignement de spin, tous les spins "up" ou tous les spins "down". En toute généralité, si l'on impose à la solution de HARTREE-FOCK d'être solution propre de l'opérateur de spin total, la fonction d'onde d'un système contenant des couches électroniques ouvertes (état doublet ou triplet, par exemple) sera une combinaison linéaire de déterminants de SLATER correspondant chacun à un "coeur" de couches fermées, doublement occupées, et à des couches ouvertes occupées partiellement et correctement combinées pour donner la multiplicité de spin souhaitée.

Quoiqu'introduisant des effets de corrélation entre électrons de spins parallèles par le principe de PAULI la fonction (I.6) ou (I.8) n'empêche pas deux électrons de spins antiparallèles de se trouver au même endroit dans l'espace. En conséquence, l'énergie électrostatique de répulsion sera surestimée et l'énergie totale sera supérieure à la valeur exacte. Par ailleurs, il est évident que le déterminant ne peut être une solution correcte de l'équation de SCHRODINGER. Une somme de produits de termes monoélectroniques ne peut jamais être la solution d'une équation différentielle contenant des opérateurs biélectroniques. Dès lors, l'énergie moyenne associée au type de fonction d'onde (I.6) :

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi^* | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I.9})$$

sera toujours supérieure à la valeur propre fondamentale de l'équation de SCHRODINGER. Ainsi, les meilleures solutions (I.6) (et dès lors, les meilleures orbitales moléculaires) seront obtenues par la minimisation de la fonction (I.9) dans le sous-espace des déterminants de SLATER. On obtient ainsi l'équation monoélectronique de HARTREE-FOCK :

$$h(i)\phi_j(i) = \epsilon_j \phi_j(i)$$

qui s'écrit dans sa forme conventionnelle :

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2}\Delta(1) - \sum_p \frac{Z_p}{r_{ip}} + \sum_j \int \left[\frac{\phi_j^2(2)}{r_{12}} dv_2 \right] \right. \\ & \left. - \left[\sum_j \frac{\phi_j(1)}{\phi_i(1)} \int \frac{\phi_j(2) \phi_i(2)}{r_{12}} dv_2 \right] \right\} \phi_i(1) \\ & = \epsilon_i \phi_i(1) \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

L'équation (I.10) se présente formellement comme une équation aux valeurs propres qui peut être interprétée comme l'équation de SCHRODINGER d'un électron isolé évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques ϵ_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

Les deux premiers termes sont équivalents à l'opérateur monoélectronique du modèle indépendant décrivant le mouvement de l'électron dans le champ des noyaux. Le terme cinétique donne une contribution répulsive à l'énergie contrebalancée par l'importante attraction nucléaire. Il faut noter ici, que le deuxième terme de l'équation (I.10) est toujours important, même à grande distance et que l'énergie potentielle d'attraction nucléaire augmentera proportionnellement au nombre de noyaux. En conséquence, les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique du modèle indépendant ne sont caractéristiques ni d'un atome, ni de son entourage immédiat, mais sont intimement liés à la structure nucléaire de la molécule.

Le troisième terme représente la répulsion électrostatique entre un électron et la densité électronique moyenne du système. Signalons que ce terme introduit la répulsion d'un électron avec lui-même et que la correction nécessaire est comprise dans le terme d'échange. A une distance de l'ordre de 2 à 3 Å, le troisième terme neutralise les attractions nucléaires correspondantes et le potentiel résultant est caractéristique d'un atome et de l'agencement à courte distance des autres atomes.

Le dernier terme est une conséquence mathématique du principe d'antisymétrie de PAULI. Il empêche, en outre, l'interaction d'un électron avec lui-même. On admet généralement qu'il est difficile de donner une interprétation physique à ce terme car le potentiel d'échange est défini dans un espace complémentaire de l'espace normal et il présente, de ce fait, un caractère non local qui empêche sa représentation graphique.

On peut cependant trouver une interprétation simple au potentiel d'échange, dans les termes suivants. Dans l'équation (I.10), les fonctions ϕ_i sont des spin-orbitales. Dès lors, seules les intégrales portant sur des orbitales de même spin, contribuent au terme d'échange. D'autre part, la densité électronique totale ($\rho = \sum_j \phi_j^2$) peut s'écrire comme une somme de deux densités partielles correspondant respectivement aux électrons de spin α (ρ^+) et aux électrons de spin β (ρ^-). Dans ces conditions, l'équation de HARTREE-FOCK relative à une orbitale associée au spin α décrit le mouvement d'un électron dans le champ des noyaux, de la densité ρ^- et de la densité ρ^+ corrigée par une densité d'échange dont la somme sur tout l'espace correspond à un électron. Dès lors la densité ρ^+ apparaissant dans l'opérateur, correspond à $n-1$ électrons.

La densité d'échange

$$\rho(1,2) = \sum_j \frac{\phi_j(1)}{\phi_i(1)} \phi_j(2)\phi_i(2)$$

est ainsi égale à la densité électronique ρ^+ à la position de l'électron 1 et diminue fortement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de cette position. On observe, ainsi, un trou parfois dénommé trou de FERMI, ou trou d'échange, qui accompagne l'électron dans son mouvement et correspond à un défaut de charge de même spin.

On constate ainsi que l'étude d'un système polyélectronique se ramène à la résolution d'une équation monoélectronique qui possède une signification physique simple.

L'énergie électronique de l'ensemble du système se calcule par la relation :

$$E = 2 \sum_j \epsilon_j - \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.11})$$

où apparaissent les énergies de spin-orbitales (ϵ_j) et les éléments de matrice des opérateurs de COULOMB (J_{ij}) et d'échange (K_{ij}) dans la base des orbitales moléculaires. On remarque que l'énergie électronique n'est pas une somme de contributions monoélectroniques ce qui reviendrait à compter deux fois les interactions de COULOMB et d'échange entre les électrons. Si les spin-orbitales moléculaires sont auto-cohérentes, l'énergie E sera la meilleure (c'est-à-dire la plus basse) que l'on peut obtenir à partir de la fonction d'onde approchée (I.6).

Les spin-orbitales auto-cohérentes sont les solutions de l'équation (I.10), qui reste difficile à résoudre. En principe, il est possible de concevoir un procédé de "tabulation" des spin-orbitales moléculaires analogue aux calculs d'orbitales atomiques auto-cohérents dus à HARTREE et FOCK en 1930. D'un point de vue pratique, ce procédé est inapplicable aux systèmes contenant plus de deux atomes. C'est la raison pour laquelle, MULLIKEN^[8] a introduit l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) selon laquelle les orbitales moléculaires sont construites sur la base de fonctions atomiques connues. On remplace ainsi la recherche de la valeur de fonctions en tous les points de l'espace par la détermination d'un nombre restreint de coefficients numériques. L'introduction de l'approximation LCAO dans le formalisme du champ auto-cohérent a donné lieu à la méthode de ROOHTHAAN^[9] que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

I.3. L'approximation LCAO

I.3.1. La méthode de ROOTHAAN

Dans le paragraphe précédent, nous avons analysé la théorie de HARTREE-FOCK et introduit le concept d'orbitales moléculaires optimales pour décrire le mouvement d'un électron dans un champ effectif.

En méthode de ROOTHAAN, les orbitales moléculaires sont construites à partir d'un nombre limité de fonctions de base. Ces dernières sont généralement centrées sur les différents noyaux de la molécule. Pour ces raisons et malgré qu'elles ne soient pas nécessairement les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé, elles sont appelées "orbitales atomiques". Nous conservons cette terminologie généralement admise (LCAO-MO) pour désigner les orbitales moléculaires (MO) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base monocentriques (LCAO). Signalons, cependant, que ce procédé ne dépend ni de la nature du système étudié (atome, cristal ou molécule), ni de la forme des fonctions de base (solutions atomiques au sens mathématique). Par exemple, il peut être utilisé pour déterminer les meilleures orbitales auto-cohérentes d'atomes isolés (orbitales atomiques au sens de HARTREE-FOCK), à partir de fonctions de base judicieusement choisies. Dans ce cas, on peut correctement parler d'orbitales atomiques, combinaisons linéaires de fonctions atomiques (AO-LCAO = méthode d'expansion). Un tel procédé a été utilisé pour obtenir les orbitales atomiques les plus précises connues à l'heure actuelle (ROOTHAAN et BAGUS^[10], CLEMENTI^[11]).

En toute rigueur, les orbitales moléculaires dans l'approximation LCAO devraient être développées dans une base complète orthonormale :

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\infty} c_{j\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad (\text{I.12})$$

En pratique, on limite le développement (I.12) à un nombre fini de termes et les bases atomiques choisies sur des critères logiques ne sont généralement pas orthogonales. De plus on sait que les orbitales moléculaires sont sujettes aux contraintes dues à la symétrie moléculaire et doivent se transformer comme une représentation irréductible du groupe de symétrie. Une orbitale moléculaire sera donc caractérisée par deux indices relatifs à un numéro d'ordre (j) dans une symétrie donnée (λ). Elles s'expriment naturellement en termes de fonctions atomiques de même symétrie centrées sur les différents noyaux de la molécule :

$$\phi_{j\lambda}(\vec{r}) = \sum_p^{N_\lambda} c_{j\lambda p} \chi_{p\lambda}(\vec{r}) \quad (\text{I.13})$$

On devra donc résoudre un ensemble de systèmes d'équations, égal au nombre de représentations irréductibles et dont chacun a les dimensions de la base atomique utilisée pour décrire les orbitales moléculaires de même symétrie :

$$\sum_p^N c_{j\lambda p} [h_{\lambda pq} - \epsilon_{\lambda j} S_{\lambda pq}] = 0 \quad 1 \leq q \leq N_\lambda \quad (\text{I.14})$$

Pour un système à couches fermées, les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique du champ auto-cohérent dans la base des orbitales atomiques se développent aisément en

termes d'éléments de matrice de l'opérateur du modèle indépendant (ou opérateur nucléaire) et des opérateurs de COULOMB et d'échange :

$$h_{\lambda pq} = h_{\lambda pq}^N + \sum_j \sum_\mu \sum_r \sum_s 2c_{j\mu r} c_{j\mu s} [(p_\lambda q_\lambda | r_\mu s_\mu) - \frac{1}{2} (p_\lambda r_\mu | q_\lambda s_\mu)] \quad (\text{I.15})$$

il est avantageux d'écrire (I.15) sous la forme :

$$h_{\lambda pq} = h_{\lambda pq}^N + \sum_j \sum_\mu \sum_r \sum_s 2c_{j\mu r} c_{j\mu s} [(p_\lambda q_\lambda | r_\mu s_\mu) - (p_\lambda r_\mu | q_\lambda s_\mu) - \frac{1}{4} (p_\lambda s_\mu | q_\lambda r_\mu)] \quad (\text{I.16})$$

et de définir les éléments de matrice $P_{\lambda pq|\mu rs}$ symétriques vis-à-vis de l'interéchange de deux indices:

$$P_{\lambda pq|\mu rs} = P_{\lambda qp|\mu rs} = P_{\lambda qp|\mu sr} = P_{\lambda pq|\mu sr} \\ = (p_\lambda q_\lambda | r_\mu s_\mu) - \frac{1}{4}(p_\lambda r_\mu | q_\lambda s_\mu) - \frac{1}{4}(p_\lambda s_\mu | q_\lambda r_\mu) \quad (\text{I.17})$$

Notons que les éléments de matrice $h_{\lambda pq}$ dépendent des inconnues du problème, à savoir les coefficients des fonctions atomiques $c_{j\mu r}$.

Le processus de résolution d'un tel système sera donc nécessairement itératif. Partant des valeurs approchées des coefficients $c_{j\mu r}$, obtenues, par exemple, à partir d'une estimation de la densité électronique, on calcule les éléments de matrice $h_{\lambda pq}$ qui permettent d'obtenir de nouveaux coefficients $c_{j\mu r}^1$ meilleurs que les précédents.

Le processus est répété jusqu'à la stabilisation des coefficients d'un tour d'itération à l'autre et à la précision souhaitée ($c_{j\mu r}^n = c_{j\mu r}^{n+1}$). On parle alors de coefficients auto-cohérents.

Dans ces conditions, l'énergie électronique totale (I.11) s'exprime en termes d'éléments de matrice des opérateurs monoélectroniques dans la base des fonctions atomiques :

$$E = 2 \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\rho} \sum_{\mu} c_{j\lambda\rho} c_{j\lambda\mu} h_{\lambda\rho\mu} - \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \sum_{\nu} c_{j\lambda\rho} c_{j\lambda\mu} c_{j\mu\rho} c_{j\mu\sigma} P_{\lambda\rho|\mu\sigma} \quad (\text{I.18})$$

soit encore

$$E = 2 \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\rho} \sum_{\mu} d_{j\lambda\rho\mu} h_{\lambda\rho\mu} - \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \sum_{\nu} d_{j\lambda\rho\mu} d_{i\mu\rho\sigma} P_{\lambda\rho|\mu\sigma} \quad (\text{I.19})$$

$$= 2 \sum_{\lambda} \sum_{\rho} \sum_{\mu} D_{\lambda\rho\mu} h_{\lambda\rho\mu} - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \sum_{\nu} D_{\lambda\rho\mu} D_{\mu\rho\sigma} P_{\lambda\rho|\mu\sigma} \quad (\text{I.20})$$

en définissant les éléments des matrices densité partielles ($d_{j\lambda\rho\mu}$) et ceux de la matrice densité totale ($D_{\lambda\rho\mu}$) des orbitales atomiques de symétrie :

$$d_{j\lambda\rho\mu} = 2 c_{j\lambda\rho} c_{j\lambda\mu} \quad (\text{I.21})$$

$$D_{\lambda\rho\mu} = \sum_j d_{j\lambda\rho\mu} = 2 \sum_j c_{j\lambda\rho} c_{j\lambda\mu} \quad (\text{I.22})$$

On remarque que les quantités $h_{\lambda\rho\mu}^N$ et $P_{\lambda\rho|\mu\sigma}$ sont uniquement fixées par la géométrie du système (position des noyaux et nature des fonctions atomiques) et n'évoluent pas d'un tour d'itération à l'autre. Les quantités $D_{\lambda\rho\mu}$ (ou les éléments $d_{j\lambda\rho\mu}$), par contre, sont modifiées au cours des itérations, la contribution à la densité électronique d'une orbitale atomique évoluant parallèlement aux itérations.

Signalons ici, que, dans de rares cas, les coefficients $c_{j\mu t}$ et, dès lors, les matrices densité sont fixés uniquement par la symétrie moléculaire.

Le nombre des éléments de matrices bicentriques ($h_{\lambda pq}$, $h_{\lambda pq}^N$, $D_{\lambda pq}$) et des intégrales polycentriques est fonction du nombre d'orbitales atomiques utilisé dans chaque représentation irréductible N_λ (ou N_μ) et peut se calculer par les expressions :

$$\text{nombre d'éléments bicentriques : } N_1 = \sum_{\lambda} N_{\lambda}^2$$

$$\text{nombre d'éléments polycentriques : } N_2 = \sum_{\mu} \sum_{\lambda} N_{\lambda}^2 N_{\mu}^2$$

Dans le cas d'une molécule ne présentant pas de symétrie (ou considérée comme telle) N_1 et N_2 deviennent respectivement N^2 et N^4 où N est la base atomique totale.

Enfin, il est évident que par suite des propriétés d'hermiticité de l'opérateur monoélectronique, ces éléments de matrice ne sont pas tous indépendants et l'on observe des relations de redondance telles que $h_{\lambda pq} = h_{\lambda qp}$ ou encore $P_{\lambda pq|\mu rs} = P_{\lambda qp|\mu rs}$, etc...

Comme le nombre de ces intégrales est très élevé, il est indispensable de formuler un procédé matriciel tenant compte des égalités que l'on peut observer afin de réduire le temps de calcul sur ordinateur.

I.3.2. Formulation matricielle de la méthode de ROOTHAAN

Les expressions (I.14) peuvent se mettre sous la forme matricielle classique :

$$H_{\lambda} C_{\lambda} = S_{\lambda} C_{\lambda} E_{\lambda} \quad (I.23)$$

où nous définissons des matrices carrées H_λ , C_λ , S_λ , E_λ d'ordre N . E_λ est, de plus, une matrice diagonale groupant les énergies monoélectroniques associées aux orbitales moléculaires de symétrie λ .

La matrice carrée C_λ est obtenue par les N vecteurs colonnes groupant les coefficients d'expansion des orbitales atomiques dans la $j^{\text{ième}}$ orbitale moléculaire.

$$C_\lambda = C_{\lambda} \times C_{\lambda} \times C_{\lambda} \dots \times C_{\lambda} \quad (\text{I.24})$$

Sous forme graphique:



Les conditions d'orthonormalisation des orbitales moléculaires auto-cohérentes s'obtiennent par la relation:

$$C_\lambda + C_\lambda = I^{N_\lambda} \quad (\text{I.25})$$

où I^{N_λ} est la matrice unité d'ordre N .

Pour un système de $2n$ électrons, la matrice carrée sera formée de deux matrices rectangulaires, l'une (C_λ^0 d'ordre $N_\lambda \times n$) correspondant aux orbitales doublement occupées dans l'état fondamental et l'autre (C_λ^1 d'ordre $N_\lambda \times [N_\lambda - n]$) groupant les coefficients des orbitales virtuelles, orthogonales aux précédentes:

$$c_\lambda = c_\lambda^o c_\lambda^i \quad (\text{I.26})$$

$$\boxed{c_\lambda} = \begin{array}{|c|c|} \hline c_\lambda^o & c_\lambda^i \\ \hline \end{array}$$

On en tire les éléments $d_{j\lambda pq}$ (I.21) et $D_{\lambda pq}$ (I.22) des matrices densités partielles et totale.

$$d_{j\lambda} = 2 c_{j\lambda}^o c_{j\lambda}^{o\dagger} \quad (\text{I.27})$$

et

$$D_\lambda = 2 c_\lambda^o c_\lambda^{o\dagger} = 2 \sum_j d_{j\lambda} \quad (\text{I.28})$$

On introduit les relations de redondance en transformant les matrices carrées $H(\lambda)$, $H^N(\lambda)$, $S(\lambda)$ et $D(\lambda)$ en vecteurs linéaires suivant le schéma:

$$A = \{A(\lambda)\} = \begin{array}{|c|} \hline A_1 \\ \hline A_2 \\ \hline A_3 \\ \hline \end{array} \quad \implies \quad a = \{a(\lambda)\} = \begin{array}{|c|} \hline a_1 \\ \hline a_2 \\ \hline a_3 \\ \hline \end{array}$$

$$A_1 = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline a_{1-11} & & & & \\ a_{1-12} & a_{1-22} & & & \\ a_{1-13} & a_{1-23} & a_{1-33} & & \\ \dots & \dots & \dots & & \\ a_{1-1n} & a_{1-2n} & a_{1-3n} & \dots & a_{1-nn} \\ \hline \end{array} \quad \implies \quad \begin{array}{|c|} \hline a_{1-11} \\ a_{1-12} \\ a_{1-22} \\ a_{1-13} \\ a_{1-23} \\ a_{1-33} \\ \vdots \\ a_{1-1n} \\ a_{1-2n} \\ a_{1-3n} \\ \vdots \\ a_{1-nn} \\ \hline \end{array}$$

Ce procédé présente l'avantage de réduire le nombre d'intégrales à évaluer :

$$N_1' = \sum_{\lambda} N_{\lambda} (N_{\lambda} + 1) / 2$$

et est spécialement adapté au stockage linéaire sur bande magnétique dans les ordinateurs modernes. De façon analogue, le tableau à quatre dimensions constitué par l'ensemble des intégrales polycentriques $P_{\lambda p q | \mu r s}$ se transforme en une matrice bidimensionnelle :

$$P = \{P(\lambda\mu)\} = \begin{array}{cccc} P_{1-1} & & & \\ P_{1-2} & P_{2-2} & & \\ P_{1-3} & P_{2-3} & P_{3-3} & \\ \vdots & & & \\ P_{1-N_{\lambda}} & P_{2-N_{\lambda}} & P_{3-N_{\lambda}} & \dots P_{N_{\lambda}-N_{\lambda}} \end{array}$$

$$= \begin{array}{cccc|cccc} P_{111/111} & & & & & & & \\ P_{121/111} & P_{121/121} & & & & & & \\ \dots & \dots & & & & & & \\ P_{1N_{\lambda}N_{\lambda}/111} & P_{1N_{\lambda}N_{\lambda}/121} & \dots & P_{1N_{\lambda}N_{\lambda}/1N_{\lambda}N_{\lambda}} & & & & \\ \hline P_{211/111} & P_{211/121} & \dots & P_{211/1N_{\lambda}N_{\lambda}} & P_{211/211} & & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & & & \\ P_{2N_{\lambda}N_{\lambda}/111} & P_{2N_{\lambda}N_{\lambda}/121} & \dots & P_{2N_{\lambda}N_{\lambda}/1N_{\lambda}N_{\lambda}} & P_{2N_{\lambda}N_{\lambda}/211} & \dots & P_{2N_{\lambda}N_{\lambda}/2N_{\lambda}N_{\lambda}} & \end{array}$$

Le nombre d'intégrales biélectroniques à calculer est, dès lors, égal à :

$$N_2' = \sum_{\mu < \lambda} \sum \frac{N_\mu (N_\mu + 1) N_\lambda (N_\lambda + 1)}{4} + \sum_{\mu} N_\mu (N_\mu + 1) \left(\frac{N_\mu (N_\mu + 1)}{2} + 1 \right) / 4$$

Dans ces conditions, l'expression matricielle de l'énergie électronique totale (I.20) est très simple :

$$E = H^\dagger D + \frac{1}{2} D^\dagger P D \quad (\text{I.29})$$

L'application du processus variationnel fournit l'équation (I.23) où

$$H = H^N + G \quad \text{avec } G = P D \quad (\text{I.30})$$

I.3.3. Les bases d'orbitales atomiques.

Nous avons vu que les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique dépendent de la base d'orbitales atomiques utilisée. Cette base reste arbitraire, toute base complète étant en principe valable.

Il vient naturellement à l'esprit d'employer les orbitales de HARTREE-FOCK^[12]. Il s'agit des orbitales obtenues en résolvant l'équation du champ auto-cohérent pour les atomes libres. On dispose actuellement de la liste des orbitales de HARTREE-FOCK pour de nombreux atomes. Leur défaut essentiel est de ne pas posséder de forme analytique de sorte que le calcul des intégrales moléculaires est considérablement alourdi.

Pour ces raisons, on a préféré, historiquement, la base des fonctions hydrogénoïdes de SLATER^[13] qui sont de bonnes approximations aux orbitales de HARTREE-FOCK :

$$\chi_{n,\ell,m}^{\text{SLATER}}(r,\theta,\phi) = \left(\frac{2\alpha}{n}\right) (2n!)^{-1/2} r^{n-1} e^{-\frac{\alpha r}{n}} Y_{\ell m}(\theta,\phi), \quad (\text{I.31})$$

$Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ est une harmonique sphérique normalisée, α et n respectivement, une charge et un nombre quantique effectif qui peuvent être déterminés par un procédé variationnel. Les nombres quantiques azimutaux et magnétiques ℓ et m déterminent le type et l'orientation de l'orbitale atomique ($s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ etc...). En pratique, une orbitale atomique de HARTREE-FOCK peut être représentée, de façon très précise par une ou deux fonctions hydrogéoïdes de même type et de même orientation. Les coefficients s'obtiennent par la méthode LCAO traditionnelle.

Si l'on utilise les fonctions hydrogéoïdes de SLATER comme base dans le développement des orbitales moléculaires, la résolution des intégrales moléculaires est singulièrement alourdie, sinon impossible. La raison en est que le produit de deux orbitales de SLATER n'est pas une fonction de SLATER.

A l'heure actuelle, on préfère utiliser une base de fonctions de GAUSS qui évite la difficulté précédente. Cette base, en principe complète, permet également de développer tant les orbitales atomiques que les orbitales moléculaires ou cristallines.

Les fonctions gaussiennes furent introduites par BOYS [14], sous la forme :

$$\chi_{n',\ell',m'}^{\text{GAUSS}}(x,y,z) = N(x-A_x)^{n'} (y-A_y)^{\ell'} (z-A_z)^{m'} e^{-\alpha r^2} \quad (\text{I.32})$$

Elles sont définies dans un système d'axes cartésien en fonction de trois nombres quantiques équivalents, n' , l' , m' définissant le type d'orbitale (s,p,d) et son orientation (s , p_x , p_y , p_z , d_{xx}^2 , d_{xy}^2 , etc...).

Pour représenter adéquatement les orbitales atomiques de HARTREE-FOCK des atomes de la première ligne du tableau de MENDELEJEV, il faut un minimum de sept fonctions de type s et de trois fonctions de type p pour chaque direction. On obtient d'excellentes solutions avec onze fonctions de type s et sept fonctions de type p.

Le tableau I.1 montre les résultats obtenus par la méthode de HARTREE-FOCK et par deux bases de GAUSS et de SLATER de tailles différentes.

Tableau I.1. Comparaison des bases LCAO (énergies en u.a.)

Elément	Etat	HARTREE- FOCK [a]	Base de SLATER		Base de GAUSS	
			2(s),2(p) [b]	4(s),4(p) [b]	9(s),5(p) [c]	11(s),7(p) [d]
Li	² S	- 7.43272	- 7.41848	- 7.43272	- 7.43228	- 7.43251
Be	¹ S	-14.57301	-14.55674	-14.57237	-14.57207	-14.57262
B	² P	-24.52905	-24.49837	-24.52789	-24.52713	-24.52833
C	³ P	-37.68858	-37.62239	-37.68668	-37.68525	-37.68741
N	⁴ S	-54.40090	-54.26890	-54.39787	-54.39534	-54.40007
O	³ P	-74.80935	-74.54036	-74.80418	-74.80029	-74.80679
F	² P	-99.40921	-98.94211	-99.40116	-99.39559	-99.40559

- (a) E. CLEMENTI,, C.C.J.ROOTHAAN and M.YOSHIMINE, Phys.Rev. 127, 1618 (1962)
- (b) E. CLEMENTI, J.Chem.Phys. 40, 1944 (1965)
- (c) S. HUZINAGA, J.Chem.Phys. 42, 1293 (1965)
- (d) C. SALEZ, A. VEILLARD, Theoret Chim. 11, 441 (1968)
Acta
-

Il apparait ainsi que la base des orbitales de GAUSS présente un grand intérêt pour les calculs atomiques, moléculaires et de physique de l'état solide, compte tenu de la grande simplicité des éléments de matrice des opérateurs cinétique, d'attraction nucléaire, de COULOMB et d'échange, dans cette base.

En Chimie Quantique moléculaire, les premières applications sont dues à NESBET^[15] (méthane), MOSKOWITZ^[16] (éthylène), CLEMENTI^[17] (pyrrôle). En physique de l'état solide, signalons les travaux récents de PARMENTER^[18] (lithium), LIN^[19] (lithium), ANDRE et LEROY^[20] (polyène et polyéthylène). Des programmes de calcul ont permis l'utilisation pratique de ces procédés, tant en physique atomique (programme ATOMSCF), qu'en chimie quantique moléculaire (programme IBMOL, POLYATOM et STEVENS) et en physique de l'état solide (programme POLYMOL). Dans le paragraphe suivant, nous discutons les aspects pratiques de la méthode de ROOTHAAN.

I.3.4. Les programmes de calcul de fonctions d'onde moléculaires LCAO à l'aide des ordinateurs électroniques.

En pratique, les calculs "ab initio" en méthode de ROOTHAAN sont effectués sur les ordinateurs électroniques dont les vitesses de traitement et les capacités de mémoire

imposent d'importantes limitations aux programmes de calcul.

Les critères d'un programme de calcul efficace sont les suivants :

- a) il doit être général et ne pas être conçu pour des cas spécifiques ou particuliers comme les molécules bi- ou triatomiques.
- b) Il doit être indépendant du type d'ordinateur utilisé, en ce sens qu'il doit pouvoir être opérationnel sur un ordinateur IBM, CDC ou UNIVAC avec un minimum de changements. Dans ce sens, l'utilisation de langages courants (comme le FORTRAN) est justifiée. Notons ici que certaines parties nécessitent une optimisation poussée afin de ne pas alourdir le temps de calcul des intégrales moléculaires et rendent indispensable l'utilisation de langages spécifiques (comme le langage machine, ASSEMBLER etc...).
- c) Enfin, compte tenu de l'importance du temps de calcul, le programme doit être structuré : il doit pouvoir être interrompu à n'importe quel moment sans perdre l'information déjà obtenue et doit pouvoir reprendre son exécution à l'aide d'un minimum de données.

Les principaux programmes de calcul en fonctions gaussiennes (POLYATOM, IBMOL et STEVENS) satisfont ces critères. Seul, le programme (McL-YOSH) ne permet d'étudier que les systèmes moléculaires linéaires.

Nous décrirons l'organisation générale d'un programme spécifique (IBMOL), développé au laboratoire de recherches IBM à San Jose. Ce programme est spécialement orienté vers le calcul de fonctions d'onde de grandes molécules.

Il est divisé en trois sections logiquement différentes. Il utilise 467 K-bytes de mémoire (ou 117 K-mots) et nécessite trois bandes magnétiques.

Dans la première partie, on calcule les intégrales cinétiques, d'attraction nucléaire et de répulsion électronique dans une base d'orbitales gaussiennes. Pour les intégrales entre fonctions de type s et p, des instructions particulières accélèrent l'exécution, pour les fonctions d et f, les formules générales sont programmées. Le temps d'exécution de ce segment est proportionnel à la quatrième puissance de la taille de la base utilisée.

Dans la deuxième partie, on combine les intégrales sous la forme nécessaire au processus SCF, il s'agit de la transformation des éléments de matrice dans la base des orbitales atomiques en ceux de la base des fonctions de symétrie. Cette partie est logiquement élémentaire, mais très lente, car elle nécessite la manipulation de grandes listes d'intégrales.

La troisième partie effectue les itérations du champ auto-cohérent.

Les programmes de calcul "ab initio" sont limités dans deux de leurs aspects par les configurations des ordinateurs actuels : la vitesse d'exécution (facteur temps) et le nombre de mémoires magnétiques utilisables (facteur place).

Malgré que ces deux facteurs soient directement liés à la taille de la base gaussienne utilisée, le problème de stockage des intégrales peut être résolu à l'heure actuelle par la technique de contraction.

En principe, le nombre d'intégrales à calculer et à stocker est égal à $\omega(\omega+1)/2$ si $\omega = P(P+1)/2$ avec P égal à la taille de la base. C'est ainsi que la description de la structure électronique du benzène dans une base relativement faible de 114 fonctions de Gauss requiert le calcul de 22 millions d'intégrales ; dans le cas du naphthalène, ce nombre monte à 200 millions d'intégrales pour une base de 200 fonctions gaussiennes. D'autre part, les ordinateurs actuels ont des unités centrales comportant de 128 à 4096 K-bytes (1 K-byte = 1024 bytes). On peut y adjoindre des disques et des bandes magnétiques de capacité variable. Comme le stockage d'une intégrale correspond à une occupation de 8 bytes, on calcule aisément que l'on peut mettre environ 3.750.000 intégrales dans un disque de 30.000 K et 5.000.000 sur deux bandes (configuration standard d'ordinateur).

Dans la technique de contraction de CLEMENTI, on réduit le nombre des intégrales à stocker en fixant la valeur du rapport des coefficients entre certaines fonctions de Gauss sur la base de résultats atomiques. Les orbitales atomiques, dont les coefficients LCAO dans le développement des orbitales moléculaires sont déterminés par le processus du champ auto-cohérent, sont donc des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes à coefficients fixes. L'ensemble de ces "nouvelles" orbitales atomiques définit la base contractée.

Dans le cas du benzène et du naphthalène, les bases contractées de 36 et 60 orbitales requièrent respectivement le stockage de 220.000 et 1.675.000 intégrales.

Le procédé n'impose, en effet, que le stockage des intégrales entre orbitales contractées et résout, ainsi, un des problèmes signalés plus haut. Par contre, il exige également le calcul de toutes les intégrales entre fonctions gaussiennes non contractées et ne diminue pas le temps de calcul. A titre exemplatif, nous donnons dans le tableau I.2, une estimation du nombre moyen d'intégrales que peuvent évaluer par seconde différents types d'ordinateurs.

Nous y indiquons le temps requis par le calcul des fonctions d'onde LCAO de l'éthane et du benzène respectivement dans des bases non contractées de 52 et 114 fonctions gaussiennes.

Tableau I.2. Performances relatives de différents ordinateurs.

Ordinateur	Nombres d'intégrales évaluées par seconde	Temps de calcul	
		C_2H_6	C_6H_6
IBM 360/44	100	3 h.	125 h.
IBM 360/50	500	36 min.	25 h.
IBM 360/65	2500	7 min.	5 h.
IBM 360/91	7500	1 min.30 sec.	1 h.

I.4. Calcul des propriétés électroniques en méthode du champ auto-cohérent.

Dans ce paragraphe, nous décrivons l'application de la méthode du champ auto-cohérent à l'étude des propriétés électroniques de l'état fondamental et des premiers états excités de quelques molécules contenant des atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène.

Les fonctions d'onde ont été calculées par le procédé "ab initio" décrit dans les paragraphes précédents. Nous avons utilisé un ensemble de fonctions gaussiennes contractées comme base atomique dans la méthode LCAO-SCF-MO. Signalons ici que toutes les intégrales électroniques caractéristiques de ce formalisme sont calculées rigoureusement et qu'aucun paramètre semi-empirique n'est introduit. Pour les calculs décrits dans ce travail, nous avons utilisé le programme IBMOL de CLEMENTI et DAVIS dans la version 4 de VEILLARD^[21,22]. Les calculs ont été effectués sur des ordinateurs de la série 360 (50, 65, 75, 85 et 91).

Pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène on utilise une base de 5 orbitales ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) construites sur 16 fonctions gaussiennes. L'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène est une combinaison linéaire de 3 fonctions gaussiennes. Ces orbitales sont décrites dans le tableau I.3. Les coefficients des combinaisons linéaires et les exposants proviennent de résultats atomiques obtenus par le programme ATOMSCF de CLEMENTI, ROOS, SALEZ et VEILLARD^[23].

Dans le tableau I.4., nous montrons que, du point de vue énergétique, notre base LCAO constitue une bonne approximation des orbitales numériques de HARTREE-FOCK.

Dans le tableau I.5., nous rassemblons les molécules étudiées dans ce travail en précisant la taille des bases contractées et non contractées utilisées. Afin de permettre une meilleure critique des propriétés calculées en méthode de ROOTHAAN, nous considérons également d'autres molécules étudiées au laboratoire ou par d'autres auteurs en utilisant les mêmes bases atomiques et les mêmes programmes de calcul.

Les molécules étudiées ont été choisies en vue de couvrir différentes classes de composés organiques.

Tableau I.3. Bases d'orbitales atomiques pour les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène.

$$1s = 0.02220 e^{-391.445 r^2} + 0.13285 e^{-64.7358 r^2} + 0.38435 e^{-16.2247 r^2} + 0.45798 e^{-5.33460 r^2} + 0.15441 e^{-2.00995 r^2}$$

$$2s = 0.56678 e^{-0.502323 r^2} + 0.55692 e^{-0.155139 r^2}$$

$$2p_{x,y,z} = (x,y,z) (0.10845 e^{-4.31613 r^2} + 0.46116 e^{-0.873682 r^2} + 0.63043 e^{-0.202860 r^2})$$

$$1s = 0.01817 e^{-636.101 r^2} + 0.10776 e^{-105.386 r^2} + 0.32320 e^{-27.5167 r^2} + 0.47673 e^{-9.02708 r^2} + 0.22046 e^{-3.33086 r^2}$$

$$2s = 0.50027 e^{-0.828625 r^2} + 0.63917 e^{-243109 r^2}$$

$$2p_{x,y,z} = (x,y,z) (0.13843 e^{-5.19829 r^2} + 0.49760 e^{-1.10716 r^2} + 0.57505 e^{-0.26175 r^2})$$

$$1s = 0.01315 e^{-1113.12 r^2} + 0.08716 e^{-172.260 r^2} + 0.29471 e^{-42.8008 r^2} + 0.48941 e^{-13.3710 r^2} + 0.25755 e^{-4.83970 r^2}$$

$$2s = 0.53131 e^{-1.07380 r^2} + 0.60507 e^{-0.31690 r^2}$$

$$2p_{x,y,z} = (x,y,z) (0.14888 e^{-6.92200 r^2} + 0.51671 e^{-1.42610 r^2} + 0.55870 e^{-32120 r^2})$$

$$1s = 0.07048 e^{-4.50037 r^2} + 0.40789 e^{-0.681277 r^2} + 0.64767 e^{-0.151374 r^2}$$

Tableau I.4. Energies totales et énergies d'orbitales en méthode de HARTREE-FOCK (Résultats en unités atomiques).

Energies d'orbitales		C	N	O	H
1s	Ce travail	-11.25941	-15.54307	-20.60589	-0.496979
	HARTREE-FOCK(a)	-11.32552	-15.66635	-20.66864	-0.500000
2s	Ce travail	- 0.67721	- 0.90460	- 1.20302	
	HARTREE-FOCK(a)	- 0.70563	- 0.96364	- 1.24428	
2p	Ce travail	- 0.41476	- 0.53911	- 0.59887	
	HARTREE-FOCK(a)	- 0.43334	- 0.50864	- 0.63186	
Energie totale					
Ce travail		-37.590037	-54.244020	-74.597264	-0.496979
HARTREE-FOCK(a)		-37.688611	-54.296152	-74.809359	-0.500000

(a) E.CLEMENTI : Tables of atomic functions.
IBM Research special technical report.

Tableau I.5. Molécules étudiées par la méthode de HARTREE-FOCK en utilisant une base de fonctions gaussiennes de type 7s, 3p.

1. Molécules saturées	Formule	Nombre de fonctions de base	Auteurs
Méthane	CH ₄	28	André, Degand, Leroy ^[24]
Ethane	C ₂ H ₆	50	"
Propane	C ₃ H ₈	72	"
n-butane	C ₄ H ₁₀	94	"
i-butane	C ₄ H ₁₀	94	"
cyclopropane	C ₃ H ₆	66	Ce travail
méthylcyclopropane	C ₄ H ₈	88	"
1,1' diméthylcyclopropane	C ₅ H ₁₀	110	"
1,2 cis diméthylcyclopropane	C ₅ H ₁₀	110	"
1,2 trans diméthylcyclopropane	C ₅ H ₁₀	110	"

2. <u>Molécules insaturées.</u>	Formule	Nombre de fonctions de base	Auteurs
Ethylène	C_2H_4	44	Ce travail
Propène	C_3H_6	66	André, Degand, Leroy
Butène-1	C_4H_8	88	"
Butène-2	C_4H_8	88	"
Vinylcyclopropane	C_5H_8	104	Ce travail
Cyclopropène	C_3H_4	60	"
Cyclobutène	C_4H_6	82	"
Acétylène	C_2H_2	38	"
Allène	C_3H_4	60	"
Cétène	C_2H_2O	54	"
Diazométhane	CH_2N_2	54	"
Formaldéhyde	CH_2O	38	"
Cyclobutanone	C_4H_6O	98	"
Anhydride malonique	$C_3H_2O_3$	102	"
Amino-2 méthylène-4 azétine	$C_4H_6N_2$	114	"
Amino-2 méthylène-4 oxétène	C_4H_5NO	111	"
β -propiolactone	$C_3H_4O_2$	92	"
Pyridine	C_5H_5N	111	Clementi, Clementi, Davis [25]
Pyrazine	$C_4H_4N_2$	108	Clementi [26]
Pyrrole	C_4H_5N	95	"
Adénine	$C_5H_5N_5$	175	Clementi, André, André Klint, Hahn [27]
Thymine	$C_5H_5N_2O_2$	159	"
Guanine	$C_5H_5N_5O$	191	"
Cytosine	$C_4H_5N_3O$	143	"

I.4.1. Propriétés de l'état fondamental.

a. Energie totale

La valeur moyenne de l'énergie électronique d'un système décrit par la fonction d'onde $\psi(1,2,\dots,n)$ se calcule par la relation :

$$E = \int \psi(1,2,\dots,n) H(1,2,\dots,n) \psi(1,2,\dots,n) dv_1 dv_2 \dots dv_n \quad (I.33)$$

où $H(1,2,\dots,n)$ est l'hamiltonien du système considéré. Si l'on adopte le formalisme du Modèle Indépendant, E peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_i \epsilon_i - \sum_i \sum_j 2 J_{ij} - K_{ij} \\ &= 2 \sum_i \epsilon_i^N + \sum_i \sum_j 2 J_{ij} - K_{ij} \\ &= \sum_i \epsilon_i + \epsilon_i^N \end{aligned}$$

Où $\epsilon_i, \epsilon_i^N, J_{ij}$ et K_{ij} sont respectivement des éléments de matrice de l'opérateur de HARTREE-FOCK, de l'opérateur nucléaire et des opérateurs de COULOMB et d'échange.

Dans le cas d'une molécule l'énergie d'atomisation s'obtient en soustrayant de (I.34) la somme des énergies atomiques calculées dans les mêmes conditions (tableau I.4).

L'énergie totale d'un atome ou d'une molécule n'est pas accessible à l'expérience directe.

Dans le cas d'un atome, on l'obtient à partir des potentiels d'ionisation successifs ; ainsi on a pour l'hydrogène et le carbone :

H	—	H ⁺ + e ⁻	- 13.527 eV	1er potentiel = 0.5 u.a. ou énergie totale.
C	—	C ⁺ + e ⁻	- 11.217 eV	1er potentiel = 0.4146 u.a.
C ⁺	—	C ⁺⁺ + e ⁻	- 24.27 eV	2 ^e potentiel = 0.8971 u.a.
C ⁺⁺	—	C ³⁺ + e ⁻	- 47.65 eV	3 ^e potentiel = 1.7613 u.a.
C ³⁺	—	C ⁴⁺ + e ⁻	- 64.22 eV	4 ^e potentiel = 2.3738 u.a.
C ⁴⁺	—	C ⁵⁺ + e ⁻	- 390.10 eV	5 ^e potentiel = 14.4193 u.a.
C ⁵⁺	—	C ⁶⁺ + e ⁻	- 487.04 eV	6 ^e potentiel = 18.0025 u.a.
<hr/>				
C	—	C ⁶⁺ + 6e ⁻	- 1024.50 eV	Energie totale = 37.8686 u.a.

Les données expérimentales pour les atomes d'azote et d'oxygène sont peu précises; nous restreindrons donc notre discussion de l'énergie totale aux systèmes hydrocarbonés.

Dans le cas des molécules, on utilise les chaleurs de formation à partir des éléments dans leur état standard, les chaleurs d'atomisation des éléments et les potentiels d'ionisation des atomes.

Dans ce travail, nous utiliserons les données approuvées par le National Bureau of Standards pour les potentiels d'ionisation des atomes de carbone et d'hydrogène et pour les énergies de formation à 298.16° K. Les chaleurs d'atomisation de l'hydrogène et du carbone graphite ont été prises égales à 103 kcal/mole et 125 kcal/atome-gramme respectivement. Dans le tableau I.5a, nous donnons les énergies de formation mesurées ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales des chaleurs d'atomisation et des énergies totales. On observe un excellent accord entre les valeurs calculées et observées (erreur maximale = 1,14 % dans le cas du méthane).

Cependant, l'erreur est du même ordre de grandeur que les différences énergétiques que l'on peut mesurer et l'accord n'est pas quantitatif pour les chaleurs d'atomisation. Par contre, comme le montre le tableau I.5., illustré par la figure 1, il existe une excellente corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales.

Les différences peuvent s'expliquer par trois facteurs :

Le premier est lié aux fonctions de base utilisées qui ne forment pas une base complète dans l'espace de HILBERT. Un ensemble plus large de fonctions de base aurait abaissé l'énergie moléculaire totale d'environ 0.5 à 0.6 % et l'énergie atomique dans une moindre mesure (0.1 à 0.2 %). Nous pouvons ainsi estimer cette contribution à environ 0.4 - 0.8 % de l'énergie totale ou 15-20 % de l'énergie d'atomisation calculée.

Le second facteur (60 - 80 % de l'énergie d'atomisation) est formé par l'énergie de corrélation extramoléculaire c'est-à-dire, à la variation de l'énergie de corrélation lors de la formation de liaisons chimiques.

Enfin, les résultats expérimentaux doivent être corrigés pour les effets de température et pour les vibrations résiduelles au zéro absolu.

Notons ici que d'après l'équation (I.34), l'énergie totale ne s'exprime pas naturellement comme une somme de termes relatifs à des paires d'électrons. En particulier, elle n'est pas égale à une somme d'énergie d'orbitales comme l'admettent les procédés simplifiés tels la méthode de HUCKEL ou la méthode de HOFFMANN. De plus, les énergies de liaison ne peuvent être obtenues directement par la méthode de ROOTHAAN pour une molécule donnée (excepté dans le cas

du méthane). Pour obtenir ces énergies de liaison il est indispensable de transformer les fonctions de base en fonctions localisées associées aux liaisons chimiques ou en orbitales naturelles diagonalisant les matrices densité. Notons encore que les différences de stabilité des isomères sont bien reproduites en méthode de ROOTHAAN, comme le montre le tableau I.6.

A partir des énergies d'atomisation théoriques du méthane (-0.3853 u.a.), de l'éthane (-0.6599 u.a.) et de l'éthylène (-0.4695 u.a.), il est aisé d'obtenir les énergies de liaison -C-H, -C-C- et -C=C- (-0.0963 u.a., -0.0821 u.a. et -0.0843 u.a. respectivement) et d'en tirer les énergies de tension des petits cycles hydrocarbonés à 3 et 4 pièces reprises dans le tableau I.7. .

L'accord théorie-expérience est qualitativement satisfaisant mais on peut faire ici les mêmes remarques que pour les énergies d'atomisation et de liaison.

Tableau I.5a. Energies de formation, d'atomisation et énergies totales calculées et observées.

Molécule	ΔH_{exp}^f (kcal/môle)	$\Delta H^{\text{at.}}$ (u.a.)		E^{totale} (u.a.)	
		exp.	calc.	exp.	calc.
CH ₄ Méthane	-17.889	-0.5595	-0.3853	- 40.4281	- 39.9633
C ₂ H ₂ Acétylène	+54.194	-0.4792	-0.3060	- 77.2164	- 76.4800
C ₂ H ₄ Ethylène	+12.496	-0.7112	-0.4695	- 78.4487	- 77.6375
C ₂ H ₆ Ethane	-20.236	-0.9289	-0.6599	- 79.6661	- 78.8219
C ₃ H ₄ Cyclopropène	+66.6	-0.8249	-0.5134	-116.4307	-115.2714
C ₃ H ₄ Allène	+45.92	-0.8581	-0.5530	-116.4638	-115.3110
C ₃ H ₆ Cyclopropane.	+12.7	-1.0765	-0.7206	-117.6823	-116.4726
C ₃ H ₆ Propène	+ 4.879	-1.0891	-0.7394	-117.6948	-116.4914
C ₃ H ₈ Propane	-24.820	-1.3018	-0.9232	-118.9076	-117.6692
C ₄ H ₆ Cyclobutène	+35.0	-1.2412	-0.8457	-156.7156	-154.1878
C ₄ H ₈ Butène-1	+ 0.280	-1.4620	-1.0042	-156.9364	-155.3402
C ₄ H ₈ Butène-2	- 2.405	-1.4663	-1.0175	-156.9407	-155.3535
C ₄ H ₁₀ n-Butane	-29.812	-1.6755	-1.2087	-158.1499	-156.5387
C ₄ H ₁₀ i-Butane	-31.452	-1.6781	-1.2129	-158.1525	-156.5429

Energies d'atomisation

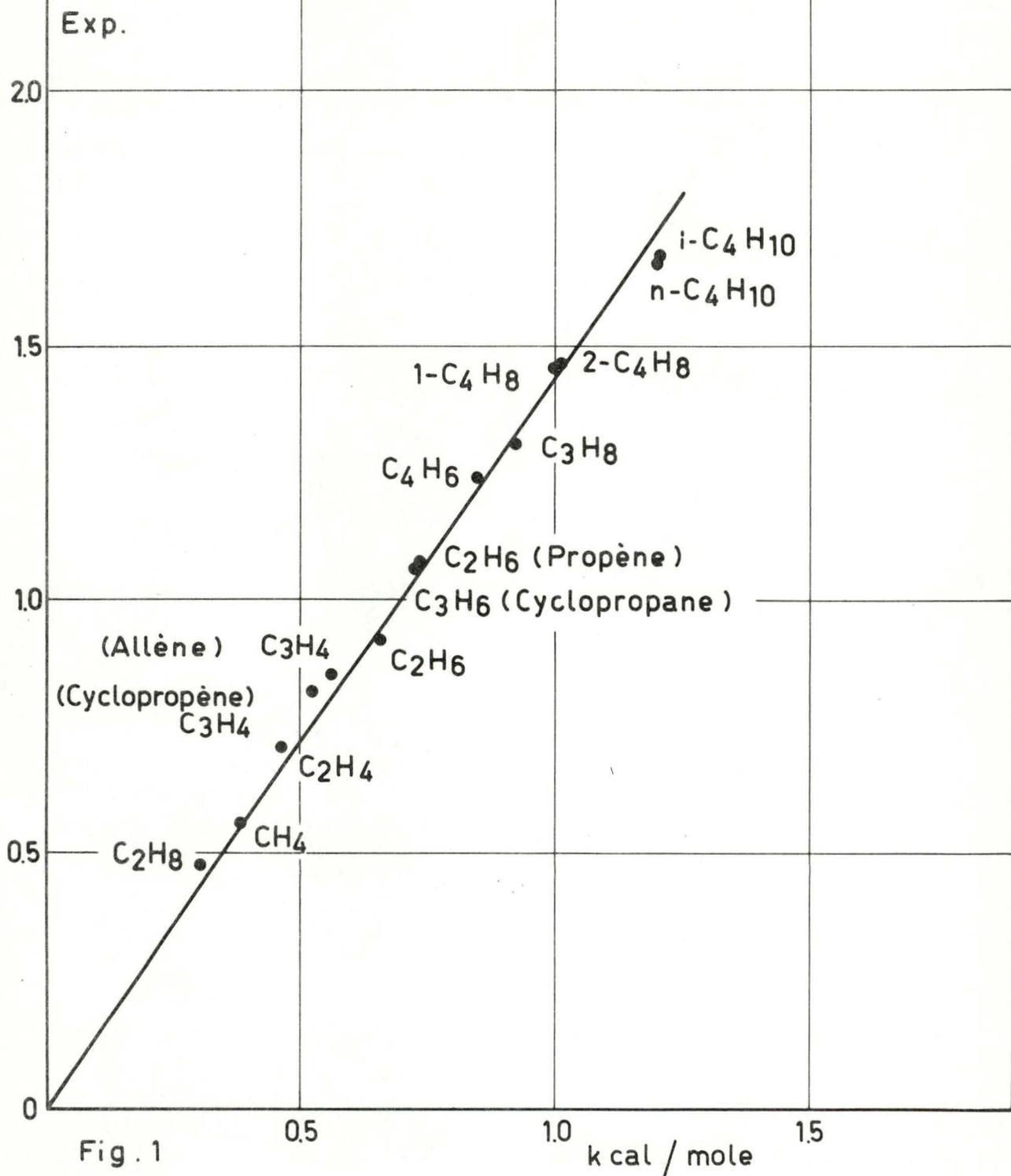


Tableau I.6. Chaleurs d'isomérisation (en kcal/mole) calculées en méthode de ROOTHAAN et observées expérimentalement

	$\Delta H^{\text{calc.}}$	ΔH^{exp}
n-butane \longrightarrow i-butane	- 2.7	- 1.7
butène-1 \longrightarrow butène-2 trans	- 8.3	- 2.7
cyclopropane \longrightarrow propène	-11.9	- 7.0 à - 7.8

Tableau I.7. Energies de tension (en kcal/mole) calculées en méthode de ROOTHAAN et estimées expérimentalement.

	$E_{\text{calculée}}$	$E_{\text{estimée}}$
	39.0	26.0
	64.5	27.5
	75.0	52.6

b. Courbes d'énergies potentielles et barrières de rotation.

Dans ce paragraphe, nous étudierons les variations d'énergie électronique avec les longueurs de liaison. D'après le théorème de BORN-OPPENHEIMER, nous savons que l'énergie électronique est l'énergie potentielle des vibrations moléculaires. En principe, l'étude des molécules isolées pour différentes conformations moléculaires permet d'en tirer la vallée de potentiel et les modes normaux de vibration. Le minimum de la courbe correspond à la configuration d'équilibre au zéro absolu. Le même processus peut également être appliqué à l'étude des barrières de rotation interne d'une molécule.

En pratique, il faut signaler que les courbes d'énergie potentielle obtenues en méthode de ROOTHAAN présentent un mauvais comportement pour de grandes distorsions. En effet, la forme de fonction d'onde utilisée favorise la dissociation en ions positifs ou négatifs d'énergie supérieure aux atomes neutres. La courbe théorique ne sera donc significative qu'au voisinage de l'équilibre. Nous avons calculé la courbe d'énergie potentielle relative à la liaison C=O du formaldéhyde en utilisant la base contractée 7s-3p et en laissant variables les coefficients de contraction de façon à permettre la distorsion des liaisons. Le tableau I.8 montre les résultats obtenus. La figure 2 illustre ce tableau.

Il en découle que l'utilisation d'une base gaussienne optimisée et contractée en orbitales de l'atome isolé ne rend pas compte de façon satisfaisante des longueurs de liaison. Une base d'orbitales non contractées, par contre, permet de prédire avec précision les longueurs de liaison.

De plus, la forme de la courbe de potentiel est bien reproduite comme en témoigne la valeur de la constante de force de la liaison C=O (valeur calculée = 14.17 mdyn/Å, valeur expérimentale = 12.1 mdyn/Å).

Le calcul de la vallée de potentiel apparaît donc possible dans le cas de molécules relativement simples. Par contre, pour les systèmes contenant un grand nombre d'atomes, l'optimisation par rapport à tous les paramètres géométriques est impossible. Nous discuterons dans un paragraphe ultérieur les relations entre la géométrie et certains indices théoriques telles les populations de recouvrement.

Tableau I.8. Energies de l'état fondamental du formaldéhyde pour différentes longueurs de la liaison >C=O.

$R_{C=O}$ (Å)	Energie (u.a.) Base contractée	Energie (u.a.) Base non contractée
1.19	- 113.36577	- 113.64494
1.20	- 113.36982	- 113.64538
1.21	- 113.37339	- 113.64548
1.22	- 113.37651	- 113.64524
1.23	- 113.37919	- 113.64471
1.24	- 113.38147	
1.25	- 113.38336	
1.26	- 113.38488	
1.27	- 113.38605	

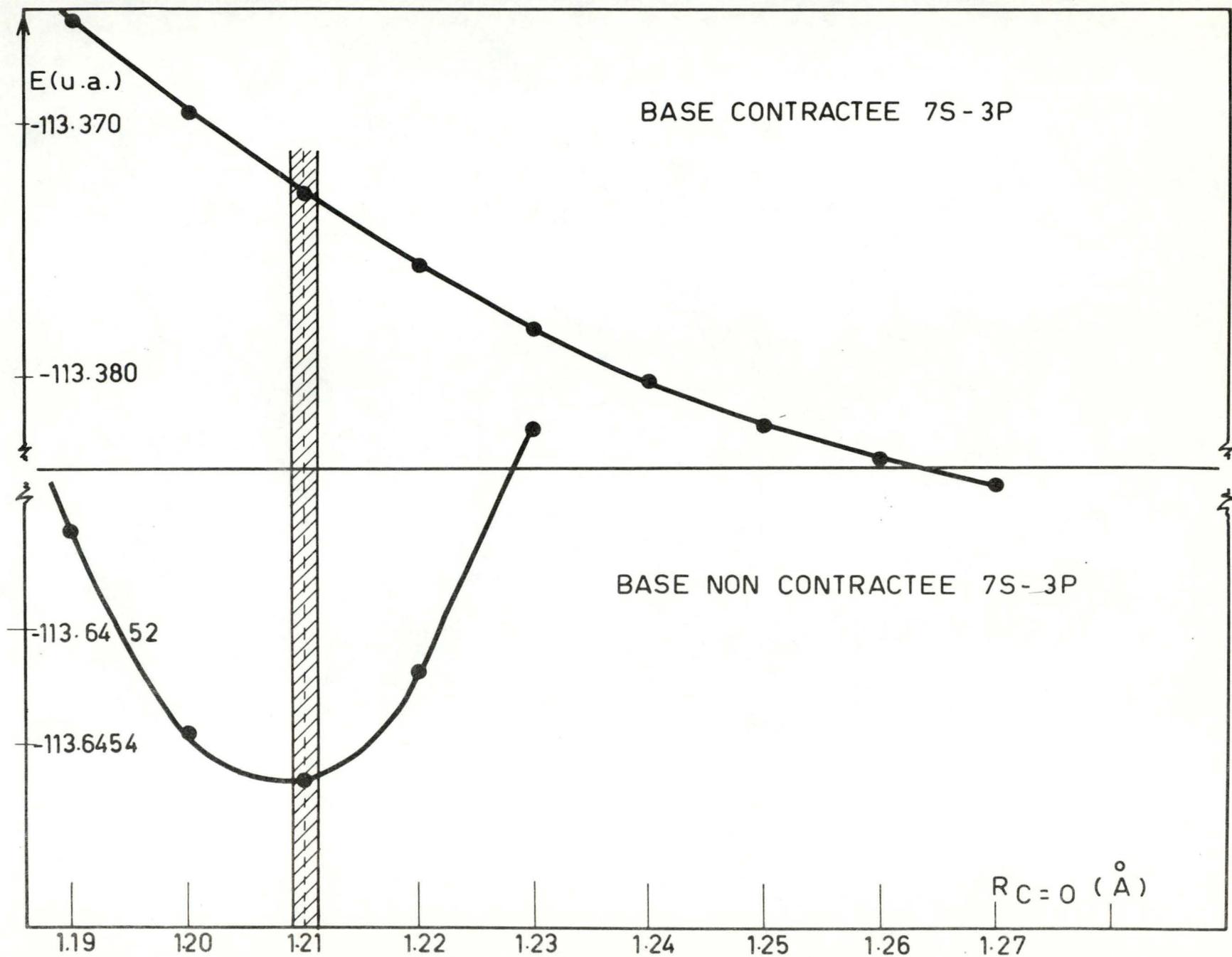


FIG. 2

L'étude des barrières de rotation et d'inversion est très développée à l'heure actuelle. Nous montrons sur l'exemple précis de l'allène les composantes théoriques d'une barrière de rotation.

L'allène est le second terme de la série des cumulènes de formule générale C_nH_4 . Les deux premiers termes, éthylène et allène, sont bien connus expérimentalement. La géométrie moléculaire des allènes est particulièrement intéressante. Elle est plane pour des valeurs paires de l'indice n et les atomes terminaux HCH se situent dans deux plans perpendiculaires pour des valeurs impaires.

Afin d'économiser du temps de calcul, les mêmes longueurs de liaison C-C et C-H ont été conservées dans les différentes géométries ; on évite ainsi le calcul répété d'une série d'intégrales identiques. La structure de la conformation stable a été déterminée en spectroscopie de micro-ondes par EATON et THOMPSON^[28]. La fonction d'onde de l'état singulet a été calculée dans les symétries D_{2d} pour la forme étoilée stable (90°), D_{2h} pour la forme éclipsée (0°) et D_2 pour 5 conformations différentes (15° , 30° , 45° , 60° , 75°).

Les énergies d'orbitales sont réunies dans le tableau I.9. L'énergie monoélectronique (termes cinétiques et termes nucléaires), l'énergie biélectronique (termes de COULOMB et d'échange), l'énergie de répulsion nucléaire, les potentiels attractifs (termes d'attraction noyaux-électrons) et termes répulsifs (termes cinétiques et termes de répulsion noyaux-noyaux et électrons-électrons) ainsi que l'énergie totale sont donnés dans le tableau I.10.

La hauteur de la barrière est évaluée à 0.1188 u.a. = 74.6 kcal/môle et est en bon accord avec la valeur estimée expérimentalement (60-80 kcal/môle).

Dans la figure 3, nous avons tracé la barrière de rotation ainsi que ses composantes d'attraction et de répulsion. Il en ressort que les interactions d'attraction sont les plus importantes, au contraire de l'opinion généralement admise.

Signalons que dans la forme éclipsée, la différence entre la première orbitale inoccupée et la dernière orbitale occupée est de l'ordre de 8.4 eV de telle sorte que l'état éclipsé reste un singulet.

Le tableau I.11 montre que la rotation des groupements méthylène n'a que peu d'effet sur la migration des charges électroniques. Par contre, on observe une diminution des populations de recouvrement des liaisons $>C=C<$ et $>C-H$ indiquant un allongement de ces liaisons lors du passage de l'état stable à l'état éclipsé.

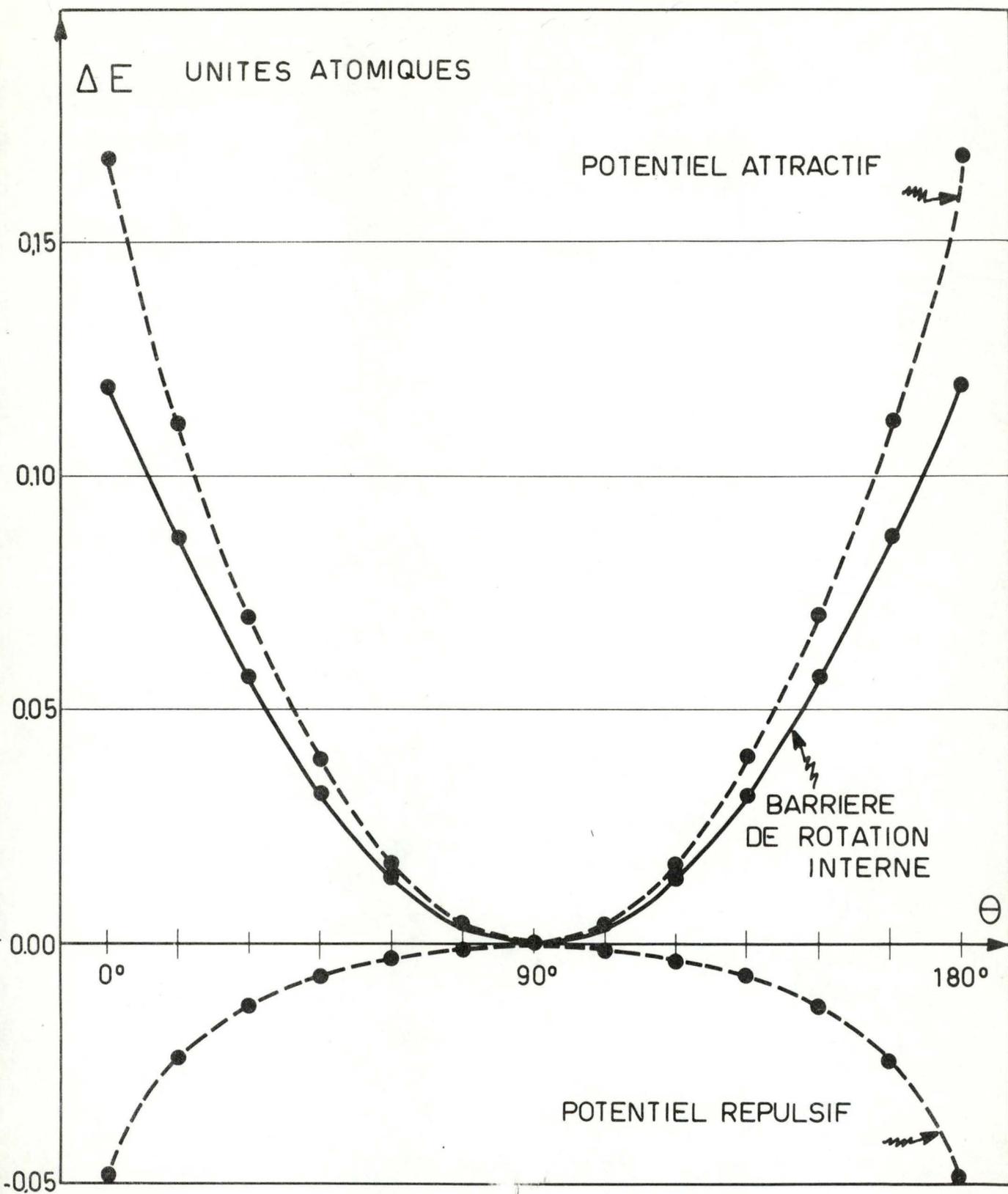


FIG. 3

Tableau I.9. Energies d'orbitales pour différentes conformations de la molécule d'allène.

Symétrie	Energies d'orbitales								Contribution		
	D_{2d}	D_2			D_{2h}						
Angle de torsion	90°	75°	60°	45°	30°	15°	0°	u.a.	kcal/ môle		
A_1	-11.47	A	-11.47	-11.47	-11.47	-11.49	-11.50	A_g	-11.55	-0.08	-50.24
A_1	-11.42	B_1	-11.42	-11.41	-11.41	-11.40	-11.39	B_{1u}	-11.36	+0.06	+37.68
A_1	-11.42	A	-11.42	-11.41	-11.41	-11.40	-11.39	A_g	-11.36	+0.06	+37.68
A_1	- 1.134	A	- 1.134	- 1.134	- 1.134	- 1.135	- 1.137	A_g	- 1.145	-0.011	- 6.91
A_1	- 1.021	B_1	- 1.021	- 1.021	- 1.020	- 1.020	- 1.021	B_{1u}	- 1.024	-0.003	- 1.88
A_1	- 0.774	A	- 0.774	- 0.773	- 0.772	- 0.770	- 0.768	A_g	- 0.762	+0.012	+ 7.85
A_1	- 0.700	B_1	- 0.700	- 0.700	- 0.698	- 0.698	- 0.697	B_{1u}	- 0.694	+0.006	+ 3.58
A_2	- 0.656	B_1	- 0.660	- 0.664	- 0.667	- 0.668	- 0.667	B_{1g}	- 0.663	-0.008	+ 4.77
A_2	- 0.656	A	- 0.650	- 0.643	- 0.636	- 0.628	- 0.619	A_u	- 0.605	+0.050	+31.65
A_2	- 0.459	A	- 0.476	- 0.492	- 0.507	- 0.522	- 0.537	A_u	- 0.562	-0.103	-64.50
A_2	- 0.459	B_1	-0.441	- 0.423	- 0.403	- 0.383	- 0.361	B_{1g}	- 0.338	+0.121	+76.06

Tableau I.10. Contributions à la hauteur de la barrière de rotation interne dans la molécule d'allène.

Angle de torsion	90°	75°	60°	45°	30°	15°	0°	contribution	
								u.a.	kcal/môle
Energie monoélectronique	-268.6649	-268.6641	-268.6622	-268.6584	-268.6522	-268.6410	-268.6156	+0.0493	+30.96
Energie biélectronique	+ 94.1614	+ 94.1641	+ 94.1727	+ 94.1864	+ 94.2043	+ 94.2232	+ 94.2290	+0.0676	+42.45
Energie de répulsion nucléaire	+ 59.1907	+ 59.1907	+ 59.1912	+ 59.1917	+ 59.1922	+ 59.1925	+ 59.1927	+0.0020	+ 1.26
Potentiel répulsif	+268.6648	+268.6639	+268.6628	+268.6584	+268.6521	+268.6411	+268.6156	-0.0492	-30.90
Potentiel attractif	-383.9776	-383.9732	-383.9604	-383.9387	-383.9078	-383.8664	-383.8095	+0.1681	+105.6
Energie totale	-115.3127	-115.3091	-115.2982	-115.2803	-115.2556	-115.2254	-115.1939	+0.1188	+74.61

Tableau I.11. Charges électroniques et populations de recouvrement dans différentes conformations de la molécule d'allylène.

Angle	90°	75°	60°	45°	30°	15°	0°
H	0.7759	0.7756	0.7754	0.7749	0.7738	0.7711	0.7610
C ₁ ou C ₃	6.4790	6.4804	6.4844	6.4923	6.5064	6.5334	6.6124
C ₂	5.9391	5.9369	5.9295	5.9155	5.8918	5.8486	5.7307
>C=C	0.6677	0.6661	0.6614	0.6535	0.6423	0.6278	0.6116
=C-H	0.4115	0.4111	0.4100	0.4080	0.4054	0.4021	0.3977

c. Densité électronique totale.

La densité électronique totale d'une molécule est une quantité intéressante facilement calculable en méthode de HARTREE-FOCK. Elle s'exprime aisément en termes d'orbitales moléculaires

$$\rho(M) = 2 \sum_j^{\text{occ.}} \phi_j^2(M) \quad (\text{I.35})$$

et peut ainsi, au contraire de l'énergie totale, être découpée en contributions relatives à chaque orbitale doublement occupée dans l'état fondamental.

On en déduit l'expression en fonction des orbitales atomiques et des coefficients LCAO :

$$\rho(M) = 2 \sum_j^{\text{occ.}} \sum_p \sum_q c_{jp} c_{jq} \chi_p^{(M)} \chi_q^{(M)} \quad (\text{I.36})$$

Notons qu'en principe, puisque l'on tient compte de tous les électrons, les densités théoriques calculées doivent être comparables aux densités de molécules isolées prises au zéro de l'échelle absolue des températures, exception faite des vibrations résiduelles.

Nous décrirons dans la suite de ce travail différents exemples de densités électroniques dans l'état fondamental et dans les premiers états excités.

d. Moments dipolaires.

Le moment dipolaire électronique est une grandeur liée directement à la forme de la densité électronique et dépendant très fortement de celle-ci. Elle peut également être développée en termes d'orbitales moléculaires :

$$\vec{\mu}_e = - 2 \sum_j \int \phi_j(\vec{r}) \vec{r} \phi_j(\vec{r}) dv_r \quad (\text{I.37})$$

ou en termes d'orbitales atomiques et de coefficients LCAO:

$$\vec{\mu}_e = - 2 \sum_j \sum_p \sum_q c_{jp} c_{jq} \int \chi_p(\vec{r}) \vec{r} \chi_q(\vec{r}) dv_r \quad (\text{I.38})$$

soit encore:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \sum_p \sum_q 2 \sum_j c_{jp} c_{jq} M_{pq}^x & ; & \quad M_{pq}^x = \int \chi_p(r) x \chi_q(r) dv_r \\ \mu_y &= \sum_p \sum_q 2 \sum_j c_{jp} c_{jq} M_{pq}^y & ; & \quad M_{pq}^y = \int \chi_p(r) y \chi_q(r) dv_r \\ \mu_z &= \sum_p \sum_q 2 \sum_j c_{jp} c_{jq} M_{pq}^z & ; & \quad M_{pq}^z = \int \chi_p(r) z \chi_q(r) dv_r \end{aligned} \quad (\text{I.39})$$

Les intégrales M_{pq}^x , M_{pq}^y et M_{pq}^z sont déterminées uniquement par la géométrie du système et par la base utilisée ; elles n'évoluent pas au cours des itérations du processus auto-cohérent. Seuls les coefficients c_{jp} modifient la valeur du moment dipolaire d'un tour d'itération à l'autre.

Le moment dipolaire s'obtient en ajoutant les contributions nucléaires ;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \sum_p Z_p \vec{r}_p \quad (\text{I.40})$$

Notons ici que seul le moment dipolaire total est invariant au choix des axes de référence.

Le tableau I.12 permet de comparer les moments dipolaires mesurés et calculés d'une série de molécule étudiées dans ce travail.

Il apparaît que les moments dipolaires de systèmes hydrocarbonés sont particulièrement bien calculés. L'erreur est en effet, de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Par contre, pour les systèmes hétéroatomiques l'accord est moins satisfaisant. Ce fait peut être expliqué par l'absence de fonctions de polarisation (orbitales d ou orbitales gaussiennes non contractées). Dans ces conditions, les polarités des liaisons chimiques sont souvent mal reproduites.

Signalons à ce sujet que l'utilisation d'une base gaussienne non contractée augmente le degré de liberté dans le processus SCF et améliore ainsi la qualité des fonctions d'onde obtenues. Un tel procédé ne nécessite pas de temps de calcul plus important pour les intégrales moléculaires mais alourdit le processus itératif.

Tableau I.12. Moments dipolaires (en Debyes).

Molécule	μ théorique	μ exp.
propane	0.06	0.08(1)
i-butane	0.11	0.13(1)
1,2 trans diméthylcyclopropane	0.11	-
cyclobutène	0.12	0.13(1)
méthylcyclopropane	0.14	0.14(2)
1,1' diméthylcyclopropane	0.17	-
1,2 cis diméthylcyclopropane	0.18	-
vinylcyclopropane	0.42	-
propène	0.45	0.37(1)
1-butène	0.47	0.34(1)
cyclopropène	0.58	0.45(3)
formaldéhyde	1.89	2.34(6)
diazométhane	1.99	1.50(5)
cyclobutanone	2.21	2.99(1)-2.89(10)
adénine	2.61	3.00(8)
anhydride malonique	2.78	-
cétène	2.90	1.41(4)
thymine	3.29	3.80(9)
amino-2 méthylène-4 oxétène	3.64	-
β -Propiolactone	3.71	4.18(7)
amino-2 méthylène-4 azétine	4.24	-
cytosine	6.40	-
guanine	6.94	-

- (1) NELSON, LIDE and MARYOTT, "Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the gaz Phase".
N.B.S.
- (2) R.G. FORD and R.A. BEAUDET, J.Chem.Phys., 48, 4671 (1968)
- (3) J.Chem.Phys., 30, 512 (1959)
- (4) H.R. JOHNSON and M.W.P. STRANDBERG, J.Chem.Phys., 20 687(1952)
- (5) A.P. COX, L.F. THOMAS and J.SHERIDAN, Spectrochimica Acta,
14, 542 (1959)
- (6) J.N. SHOOLEREY and A.H. SHARBAUGH, Phys.Rev., 82, 95 (1951)
- (7) N.KWAK, J.H. GOLDSTEIN and J.W. SIMMONS, J.Chem.Phys.,
25,1203 (1956)
- (8) H. DE VOE and I. TINOCO Jr., J.Mol.Biol., 4, 500 (1962)
- (9) B. MELY and B. PULLMAN, Theoret.Chim.Acta,13, 278 (1969)
- (10)R.C. BENSON and W.H. FLYGARE, J.Chem.Phys,53, 4470 (1970)

e. "Découpage" des grandeurs observables en indices théo-
riques.

Depuis les travaux de BOHR, la notion d'orbites (ou sa généralisation en termes d'orbitales) liée au modèle de particules indépendantes a dominé les concepts de la Chimie Quantique. A l'heure actuelle, de nombreuses interprétations semi-empiriques (ou semi-théoriques) utilisent des arguments liés à la nature des orbitales qui, théoriquement, ne sont que de simples intermédiaires de calcul. Notons ici, que l'énoncé de règles, telles les règles de HUCKEL ou de WOODWARD et HOFFMANN, est très utile mais possède généralement sa justification théorique à un niveau peu élevé.

Dans ce paragraphe, nous discuterons des "découpages" possibles en Chimie Quantique: découpage d'un ensemble d'électrons en un modèle de particules indépendantes, ou

encore, découpage de grandeurs énergétiques associées à la fonction d'onde en termes monoélectroniques relatifs aux orbitales moléculaires ou aux orbitales atomiques. Précisons que ces découpages ne reposent pas sur des bases théoriques et, vu le nombre de choix possibles, ne peuvent servir que comme une visualisation simple des phénomènes; on ne peut donc, en aucun cas, les considérer comme une interprétation de la réalité.

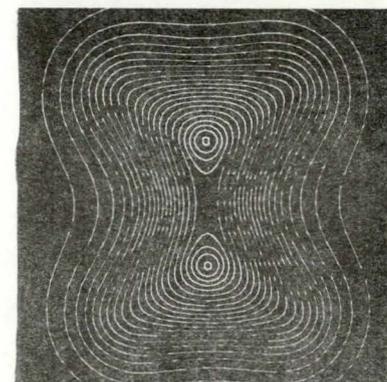
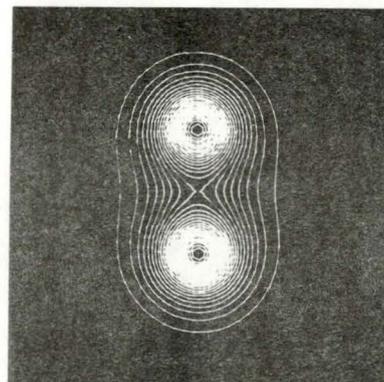
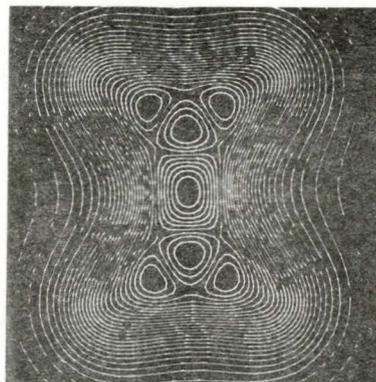
Le découpage en orbitales moléculaires repose sur l'approximation du modèle indépendant et la fonction d'onde est écrite comme un produit simple ou antisymétrisé de spin-orbitales moléculaires. L'énergie électronique totale n'est cependant pas une somme de termes monoélectroniques (ou énergies d'orbitales). On peut justifier partiellement cette approximation si l'on remarque que la densité électronique est une somme de contributions d'orbitales. Mais, toute transformation unitaire laisse invariante la densité électronique totale tout en modifiant les contributions monoélectroniques. Le choix des orbitales moléculaires n'est donc pas unique et permet la définition d'orbitales de différents types (orbitales moléculaires canoniques, orbitales localisées, équivalentes ou naturelles). Dans ce travail, nous n'envisagerons que les orbitales moléculaires canoniques solutions de l'équation monoélectronique de HARTREE-FOCK.

Les différentes orbitales peuvent être classées et groupées suivant leur comportement vis-à-vis des éléments de symétrie de la molécule. Ainsi, dans le cas de molécules planes, on définit une densité électronique liée aux électrons σ et une densité électronique liée aux électrons π présentant une valeur nulle dans le plan moléculaire. La figure 4 montre les densités électroniques σ , π et totales de la molécule d'éthylène dans 3 plans moléculaires.

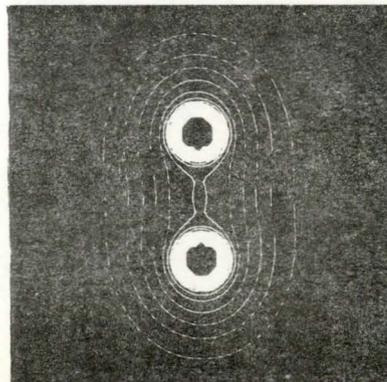
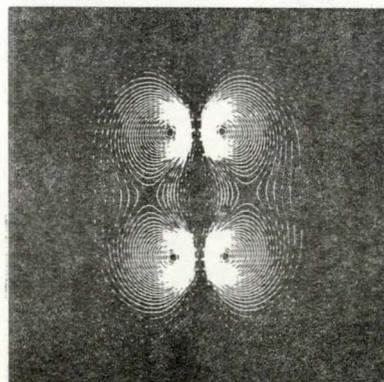
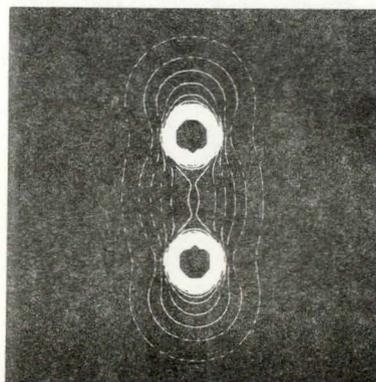
ρ_{σ} ρ_{π} ρ_{totale}

Plan de la molécule

Plan parallèle au plan
de la molécule
 $d = 1.0 \text{ u.a.}$
 $= 0.529 \text{ \AA}$



Plan perpendiculaire au
plan de la molécule



La densité électronique associée à une orbitale ou à un groupe d'orbitales peut être caractérisée par un ensemble d'indices statiques, relatifs aux densités électroniques sur les atomes (populations d'atomes) ou entre deux atomes (populations de recouvrement).

Ainsi, la population de l'orbitale moléculaire j (2 électrons) peut être décomposée en contributions d'orbitales atomiques N_p ou en contributions d'atomes N_A .

$$2 \int \phi_j^2 (1) dv = 2 \sum_p \sum_q c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (\text{I.41})$$

$$= \sum_p 2 c_{jp}^2 + 2 \sum_p \sum_q 2 c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (\text{I.42})$$

$$= \sum_p 2 c_{jp}^2 + \sum_p \sum_q 2 c_{jp} c_{jq} S_{pq} = \sum_p N_{pj} \quad (\text{I.43})$$

$$= \sum_A \sum_{p \in CA} 2 c_{jp}^2 + 2 \sum_p \sum_q 2 c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (\text{I.44})$$

$$= \sum_A \sum_{p \in CA} N_{pj} = \sum_A N_{Aj} \quad (\text{I.45})$$

Les charges σ, π ou totales s'obtiennent respectivement par les sommations sur les orbitales σ, π ou sur toutes les orbitales:

$$N_p^{\sigma \text{ ou } \pi} = \sum_j \sigma \text{ ou } \pi N_{pj} \quad (\text{I.46})$$

$$N_A^{\sigma \text{ ou } \pi} = \sum_j \sigma \text{ ou } \pi N_{Aj} = \sum_j \sigma \text{ ou } \pi \sum_{p \in CA} N_{pj} \quad (\text{I.47})$$

$$N_p = \sum_j^{\text{occ.}} N_{pj} \quad (\text{I.48})$$

$$N_A = \sum_j^{\text{occ.}} N_{Aj} = \sum_j \sum_{p \in CA} N_{pj} \quad (\text{I.49})$$

La population de recouvrement correspond aux termes non diagonaux de l'expression précédente et peut être définie en termes

- de population de recouvrement entre deux orbitales atomiques dans l'orbitale moléculaire j

$$n_{j,pq} = 4 c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (I.50)$$

- de population de recouvrement entre deux centres A et B dans l'orbitale moléculaire

$$n_{j,AB} = 4 \sum_{p \in CA} \sum_{q \in CB} c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (I.51)$$

- de population de recouvrement σ, π ou totales entre orbitales atomiques

$$n_{pq}^{\sigma \text{ ou } \pi} = \sum_{j \in \sigma \text{ ou } \pi} 4 c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (I.52)$$

$$n_{pq} = \sum_{j \in \text{occ}} 4 c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (I.53)$$

- de population de recouvrement σ, π ou totales entre deux atomes A et B

$$n_{A,B}^{\sigma \text{ ou } \pi} = 4 \sum_{j \in \sigma \text{ ou } \pi} \sum_{p \in CA} \sum_{q \in CB} c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (I.54)$$

$$n = 4 \sum_j \sum_{p \in CA} \sum_{q \in CB} c_{jp} c_{jq} S_{pq} \quad (I.55)$$

Les populations de recouvrement partielles $n_{j,pq}$ ou $n_{j,AB}$ peuvent avoir des valeurs positives ou négatives correspondant au caractère liant ou antiliant de l'orbitale moléculaire. Ces indices sont en relation directe avec la densité électronique entre les centres et, dès lors, avec les forces de liaison.

Le tableau I.13 groupe les énergies des orbitales moléculaires et leur symétrie. La figure 5 représente les coupes des densités électroniques des 8 orbitales dans trois plans moléculaires.

Les tableaux I.14, I.15 et I.16 donnent les charges des orbitales atomiques (I.14), les charges des atomes de carbone et d'hydrogène (I.15) et les populations de recouvrement correspondant aux liaisons chimiques (I.16) pour chacune des orbitales moléculaires.

Les deux premières orbitales, de basse énergie (-11.4 u.a. = -320 eV), décrivent les couches internes (1s) des deux atomes de carbone. Leur charge est unitaire et la contribution aux liaisons $>C=C<$ ou $-C-H$ est négligeable. L'orbitale moléculaire située à -1.09 u.a. correspond principalement à la liaison $>C=C<$ (population de recouvrement = 0.3) et est antiliante par rapport aux liaisons $-C-H$. Les quatre orbitales suivantes décrivent les quatre liaisons $-C-H$ et dans une moindre mesure la liaison $>C=C<$. Deux d'entre-elles ($2B_{2u}$ et $1B_{3g}$) sont antiliantes par rapport à la liaison $>C=C<$ comme le démontre clairement la valeur négative de la population de recouvrement $>C=C<$ et la densité nulle au centre de cette liaison dans les coupes de densités 4σ et 6σ . Enfin, la dernière orbitale occupée de symétrie π possède un plan nodal dans le plan moléculaire et contribue de façon importante à la force de la liaison $>C=C<$. Signalons que dans l'approximation utilisée, l'orbitale π ne peut contribuer aux liaisons $-C-H$, notre calcul n'introduisant pas de fonction de polarisation (de type p ou d, par exemple) sur les quatre atomes d'hydrogène; un tel calcul montrerait certainement une délocalisation sur les atomes d'hydrogène, mais qui peut être considérée comme négligeable.

Tableau I.13. Grandeurs énergétiques dans la molécule d'éthylène.

	D_{2h}	Energie
Energies d'orbitales	$1A_g = 1\sigma$	-11.409163
	$1B_{2u} = 2\sigma$	-11.407727
	$2A_g = 3\sigma$	- 1.093502
	$2B_{2u} = 4\sigma$	- 0.833770
	$1B_{1u} = 5\sigma$	- 0.694541
	$3A_g = 6\sigma$	- 0.643748
	$1B_{3g} = 7\sigma$	- 0.554462
	$1B_{3u} = 1\pi$	- 0.464745

Tableau I.14. Charges électroniques des orbitales atomiques dans la molécule d'éthylène.

	H(1s)	C(1s)	C(2s)	C(2p _x)	C(2p _y)	C(2p _z)
$1A_g$	0.0	0.99848	0.00156	0.00004	0.0	0.0
$1B_{2u}$	0.0	0.99873	0.00130	0.0	0.0	0.0
$2A_g$	0.07160	0.00130	0.74978	0.10570	0.0	0.0
$2B_{2u}$	0.18716	0.00063	0.39031	0.23471	0.0	0.0
$1B_{1u}$	0.16339	0.0	0.0	0.0	0.67325	0.0
$3A_g$	0.12475	0.0	0.00864	0.74185	0.0	0.0
$1B_{3g}$	0.25372	0.0	0.0	0.0	0.49256	0.0
$1B_{3u}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.00000
Total	0.80058	1.99915	1.15161	1.08228	1.16581	1.00000

FIG. 5

Courbes de densités totale et partielles dans la molécule d'éthylène.

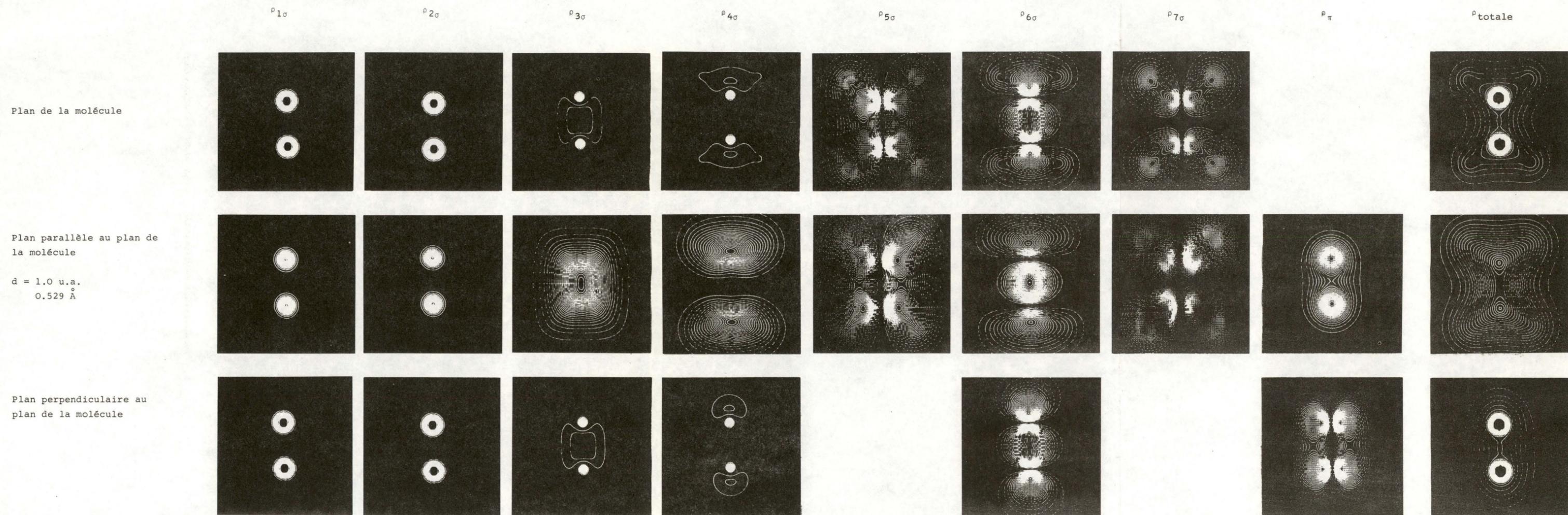


Tableau I.15. Charges atomiques dans la molécule d'éthylène.

Orbitales	Charge du carbone	Charge de l'hydrogène
$1A_g = 1\sigma$	1.0000	0.0
$1B_{2u} = 2\sigma$	1.0000	0.0
$2A_g = 3\sigma$	0.8568	0.0716
$2B_{2u} = 4\sigma$	0.6257	0.1872
$1B_{1u} = 5\sigma$	0.6732	0.1633
$3A_g = 6\sigma$	0.7505	0.1248
$1B_{3g} = 7\sigma$	0.4926	0.2537
$1B_{3u} = 1\pi$	1.0000	0.0
Total	6.3988	0.8006

Tableau I.16 Populations de recouvrement des liaisons -C-H et >C=C< dans la molécule d'éthylène.

Orbitale	Liaison -C-H	Liaison C=C
$1A_g = 1\sigma$	-0.000033	-0.000570
$1B_{2u} = 2\sigma$	-0.000012	-0.000628
$2A_g = 3\sigma$	-0.035523	0.299636
$2B_{2u} = 4\sigma$	0.111544	-0.002881
$1B_{1u} = 5\sigma$	0.076072	0.121852
$3A_g = 6\sigma$	0.064624	0.102825
$1B_{3g} = 7\sigma$	0.133622	-0.144500
$1B_{2u} = 1\pi$	0.0	0.250786
Total	0.421340	0.627658

Les populations d'orbitales peuvent être utilisées pour décrire l'hybridation d'un atome dans une molécule. Ainsi dans le cas d'atomes de carbone isolés, les hybridations sp , sp^2 , sp^3 associent aux orbitales s une charge unitaire et aux orbitales p , une charge égale à 1, 2 ou 3 électrons respectivement.

Dans un composé, l'hybridation d'un atome dont les orbitales s et p ont respectivement les populations a et b est définie par : $sp^{b/a}$.

Le tableau I.17 montre des exemples d'hybridation du carbone dans les molécules d'acétylène, d'éthylène et du méthane.

Tableau I.17 Hybridations théorique et calculée dans les molécules d'acétylène, d'éthylène et de méthane.

Molécule	Hybridation théorique dans l'atome libre.	Hybridation calculée dans la molécule.
Acétylène	sp	$s^{1.0403} p^{1.1982} = sp^{1.15}$
Ethylène	sp^2	$s^{1.1516} p^{2.2481} = sp^{1.95}$
Méthane	sp^3	$s^{1.2838} p^{3.5083} = sp^{2.73}$

L'apport électronique vers le carbone est dû aux différences entre les électronégativités des atomes de carbone et d'hydrogène. Les charges nettes du carbone sont respectivement $-0.24 e^-$, $-0.40 e^-$ et $-0.80 e^-$ dans l'acétylène, l'éthylène et le méthane respectivement.

On voit que le pourcentage s de la liaison $-CH$, parfois déterminé semi-empiriquement par des expériences de résonance magnétique nucléaire, est principalement lié à la charge nette de l'atome d'hydrogène. Le tableau I.18 met en parallèle les résultats expérimentaux et la charge électronique de l'atome d'hydrogène.

Tableau I.18. Corrélacion entre la charge nette des hydrogènes et la constante de couplage $J_{C_{13}-H}$

Molécule	$J_{C_{13}-H}$	% s = 0.20 $J_{C_{13}-H}$	Charge de l'atome d'hydrogène
CH_3-CH_3	125	25	0.811
$CH_2=CH_2$	156	31	0.801
 -H	162	32	0.788
H- 	220	44	0.774
$HC\equiv HC$	249	50	0.762

I.4.2. Propriétés des états excités.

Le principe des variations qui régit la détermination des orbitales auto-cohérentes n'est valable que pour l'état fondamental d'un système de particules. La tradition a imposé le théorème de KOOPMANS^[29] pour décrire les états excités à partir de combinaisons d'orbitales doublement occupées dans l'état fondamental et d'orbitales virtuelles. C'est ainsi qu'il est devenu courant d'assimiler le potentiel d'ionisation à la valeur absolue du dernier niveau occupé et de calculer les énergies de transition comme la différence énergétique entre deux niveaux monoélectroniques corrigée par des termes d'interaction électronique et d'échange dans ces deux états.

En principe, la méthode de HARTREE-FOCK peut être appliquée à certains types d'états excités. Ainsi, un ion moléculaire positif est un système caractérisé par un nombre d'électrons inférieur à celui de la molécule neutre, par

une multiplicité différente (doublet) et par une géométrie particulière. De même, le premier triplet (T) et le premier singulet (V) correspondent à des multiplicités de spins et des degrés d'occupations de couches ouvertes différentes de l'état fondamental. Ces systèmes peuvent ainsi être étudiés sans problème par la technique de ROOTHAAN. Par contre, certains états tels les états $Z\{(\pi)^2 \rightarrow (\pi^*)^2\}$ généralement de faible intensité et rarement observés, présentent des propriétés de spins et des degrés d'occupation similaires à ceux de l'état fondamental. Dans ce cas, des difficultés de convergence peuvent apparaître et si les solutions de départ sont trop éloignées des solutions SCF correctes pour l'état excité, le processus SCF peut converger vers l'état fondamental.

Dans les paragraphes suivants, nous étudierons deux types d'états excités: l'ion moléculaire positif du cyclopropène, l'état spectroscopique Z de l'éthylène et la transition $(n^2 \rightarrow \pi^*)^2$ du formol.

a. Potentiel d'ionisation.

Les ions moléculaires positifs peuvent être décrits par une configuration électronique où la dernière orbitale occupée dans l'état fondamental n'est utilisée qu'une fois pour représenter l'électron non apparié.

D'après le théorème de KOOPMANS, chaque orbitale moléculaire du système neutre est conservée dans l'ion positif. On montre à ce moment que les valeurs propres de l'opérateur monoélectronique sont identifiables aux potentiels d'ionisation dus à l'arrachement de l'électron décrit par la spin-orbitale correspondante. Dans ces conditions, la fonction d'onde utilisée pour décrire l'ion positif est moins bonne que celle de

l'état fondamental et on prévoit ainsi que les valeurs calculées par le théorème de KOOPMANS doivent surestimer la valeur expérimentale si on considère comme constants les effets de corrélation et relativistes. Le tableau I.19 compare les énergies d'orbitales moléculaires aux potentiels d'ionisation expérimentaux. On observe un bon accord qualitatif. Comme le montrent les règles de SLATER, le réarrangement électronique est plus important pour les couches internes et provoque, de ce fait, une erreur relative plus grande.

Le tableau I.20 permet de comparer les premiers potentiels d'ionisation expérimentaux aux valeurs calculées dans l'approximation de KOOPMANS, pour l'ensemble des molécules étudiées. On remarque que l'accord n'est pas quantitatif entre la théorie et l'expérience, mais, comme le montre la figure 6, il existe une bonne corrélation entre les deux séries de résultats. Le théorème de KOOPMANS apparaît ainsi comme un moyen utile pour obtenir de façon aisée une limite supérieure à la valeur expérimentale du potentiel d'ionisation.

Par contre, l'application de la technique de ROOTHAAN à l'ion positif permet d'optimiser la forme des orbitales moléculaires pour ce système et de minimiser l'énergie totale associée. On obtiendra ainsi une meilleure estimation des propriétés de l'état ionisé.

En particulier, la fonction d'onde de l'ion sera meilleure et, d'après la théorie des variations, le potentiel d'ionisation théorique sera inférieur à celui de la méthode de KOOPMANS. Dans le cas du cyclopropène, les états fondamentaux de la molécule neutre et de l'ion se situent respectivement à -115.27138 u.a. et à -114.84931 u.a.. Dans cette optique, le potentiel d'ionisation est évalué à 0.42207 u.a. ou 11.4 eV alors que le théorème de KOOPMANS fournit la valeur de 0.448023 u.a. ou 12.2 eV, la valeur expérimentale se situant à 9.95 eV.

Les différences entre les valeurs expérimentales et calculées du potentiel d'ionisation peuvent s'expliquer par trois termes. Le premier est lié au changement d'énergie de corrélation lors de l'ionisation que l'on peut décomposer en deux termes antagonistes. L'un correspond à la perte de corrélation lors du passage de la molécule neutre à l'état ionisé. Cet effet devrait augmenter le potentiel d'ionisation (l'état fondamental étant relativement plus abaissé que l'état excité) et ce en sens contraire de l'erreur observée. Par contre, la migration des charges observées dans l'ion positif correspond à un mouvement électronique provenant des orbitales $1s$ des hydrogènes vers les orbitales $2p$ des atomes de carbone et elle augmente ainsi la corrélation électronique de cet état. On peut estimer que cet effet est du même ordre de grandeur que le précédent et la contribution globale des effets de corrélation au potentiel d'ionisation est alors négligeable.

Le second terme est dû à la qualité de la base. La base utilisée est optimisée pour l'état fondamental ; dès lors, une optimisation de la base dans l'ion positif lui-même aurait abaissé son énergie d'une quantité non négligeable.

Enfin, le dernier terme est lié à la géométrie de l'état ionisé, considérée dans notre calcul comme identique à celle de l'état fondamental. L'ionisation provoque une distorsion moléculaire et, en conséquence, un abaissement de l'énergie électronique. Ces deux effets doivent être considérés comme responsables de l'erreur observée.

Dans les tableaux I.21 et I.22, nous donnons les charges associées à chaque atome et les populations de recouvrement dans la molécule neutre, dans l'ion théorique obtenu par l'approximation de KOOPMANS et dans l'ion positif. Ces résultats sont schématisés dans la figure 7.

Les charges nettes observées en méthode de KOOPMANS peuvent être considérées comme correspondant à une situation intermédiaire idéale où l'électron enlevé est décrit par la dernière orbitale occupée sans modification de la densité électronique. Il s'en suit un réarrangement du système électronique pour arriver à un nouvel équilibre. Le théorème de KOOPMANS prévoit que la charge positive est répartie principalement sur la liaison éthylénique ($0.76e^-$) et dans une moindre mesure sur le carbone ($-0.08e^-$) et les hydrogènes ($-0.07e^-$) méthyléniques. Le calcul montre que le réarrangement électronique accentue les charges positives des hydrogènes ($-0.155e^-$ et $-0.165e^-$), influence la liaison éthylénique ($-0.37e^-$) et permet un faible transfert de charge négative vers le carbone méthylénique ($+0.021e^-$).

L'analyse des populations de recouvrement confirme la perte d'électrons dans la liaison C=C et le gain dans les liaisons =C-C ; les liaisons C-H perdent également une partie de leurs électrons.

En conclusion, on voit que le théorème de KOOPMANS est, en première mesure, justifié du point de vue énergétique, mais reproduit mal les mouvements et les perturbations électroniques subies par la molécule sous l'effet de l'ionisation.

Tableau I.19. Potentiels d'ionisation et orbitales moléculaires de l'éthylène.

Orbitale moléculaire	Energie de l'orbitale moléculaire u.a.	Potentiels d'ionisation Théorème de Koopmans eV	Expérimental (a) eV	Δ eV
1A _g	- 11.409	310.4	-	-
1B _{2u}	- 11.407	310.3	-	-
2A _g	- 1.093	29.71	~ 23.0	~ 6.7
2B _{2u}	- 0.834	22.70	18.87	3.83
1B _{1u}	- 0.694	18.89	15.68	3.21
3A _g	- 0.644	17.51	14.47	3.04
1B _{3g}	- 0.554	15.08	12.38	2.70
1B _{3u}	- 0.465	12.64	10.51	2.13

(a) A.D. BAKER, C. BAKER, C.R. BRUNDLE, D.W. TURNER,
Int. J. Mass Spectr., 1, 285 (1968)

Tableau I.20. Potentiels d'ionisation théoriques et expérimentaux

Molécule	I _{exp.}		I _{théor.}
	P.I.	E.I.	
1 Méthane	12.99[1]	{ 15.2 [2] 13.01[3]	16.32
2 Ethane	11.65[1]	{ 11.83[4] 11.78[5]	14.74
3 Propane	{ 11.88[1] 11.08[6]	{ 11.4 [7] 11.21[8]	14.26
4 n-butane	10.63[6]	10.5 [9]	13.92
5 Isobutane	10.55[10]	10.79[11]	14.23
6 Cyclopropane	{ 10.06[12] 10.11[1]	10.23[5]	13.95
Méthylcyclopropane			13.30
1,1' diméthylcyclopropane			12.94
1,2 cis diméthylcyclopropane			13.03
1,2 trans diméthylcyclopropane			12.95
Vinylcyclopropane cis			11.64
gauche			12.04
trans			11.64
7 Ethylène	{ 10.52[6] 10.57[1]	10.68[5]	12.64
8 Propène	9.73[1]	9.81[13]	11.97
9 Butène-1	9.58[1]	9.76[11]	12.00
10 Butène-2	9.13[10]	9.27[11]	11.61
11 Cyclopropène		9.95[11]	12.19
12 Cyclobutène	8.94[14]	8.9 [15]	11.94
13 Acétylène	11.41[1]	11.42[16]	13.27
14 Allène		10.16[17]	12.50
15 Cétène	{ 10.88[18] 9.6 [1]		11.52
16 Diazométhane		9.0 [19]	10.15
17 Formaldéhyde	10.87[1]	10.8 [20]	13.01

Tableau I.20. (suite)

Cyclobutanone			12.61
Anhydride malonique			13.85
Amino-2 méthylène-4 azétine			9.80
Amino-2 méthylène-4 oxétène			10.68
β-propiolactone	9.70[23]		13.16
18 Adénine	*7.80[22]	8.91[21]	8
19 Guanine	*7.65[22]		9.10
20 Thymine	*7.98[22]	9.43[21]	10.53
21 Cytosine	*8.25[22]	8.90[21]	9.83

- [1] L.D.ISAACS, W.C.PRICE, R.G.RIDLEY, "Vacuum Ultraviolet Spectra and Molecular Ionization Potentials" in the Threshold of Space edited by M.Zelikoff, Pergamon Press Ltd., London, 1957. pp.143-151
- [2] R.KAUFMAN, Trans. N.Y. Acad. Sci., 15, 131 (1953)
- [3] H.NEUERT, H.CLASEN, Z. Naturforsch., 7A, 410 (1952)
- [4] B.C.COX, Ph.D. Thesis, Univ. of Liverpool, 1953 reported by J.D.CRAGGS and H.S.W.MASSEY, Handbuch der Physik, 37, 314 (1959)
- [5] F.H.FIELD, J. Chem. Phys., 21, 1506 (1953)
- [6] K.WATANABE, J. Chem. Phys., 26, 542 (1957)
- [7] R.E.FOX, A.LANGER, J. Chem. Phys., 18, 460 (1950)
- [8] R.E.HONIG, J. Chem. Phys., 16, 105 (1948)
- [9] D.C.FROST, C.A.Mc DOWELL, Can. J. Chem., 36, 39 (1958)
- [10] K.WATANABE, Private communication to Collin and Lossing (cf. Ref. 11)
- [11] J.COLLIN, F.P.LOSSING, J. Am. Chem. Soc., 81, 2064 (1959)
- [12] W.C.PRICE, R.BRALSFORD, P.V.HARRIS, R.G.RIDLEY, Spectrochim. Acta, 14, 45 (1959)
- [13] C.J.WARSEL, F.A.MORRELL, F.E.RESNIK, W.A.POWELL, Anal. Chem., 32, 182 (1960)
- [14] K.WATANABE, Private Communication to K.HIGASI
- [15] J.HISSEL, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 21, 457 (1952)
- [16] A.G.HARRISON and F.P.LOSSING, J. Am. Chem. Soc., 82, 519 (1960)

- [17] F.H.FIELD and J.L.FRANKLIN, J. Chem. Phys.,
22, 1895 (1954)
 - [18] A.D.WALSH, Trans. Faraday Soc., 42, 56 (1946)
 - [19] A.J.MERER, Canad. J. Phys., 42, 1242 (1964)
 - [20] T.M.SUGDEN and W.C.PRICE, Trans. Faraday Soc.,
44, 116 (1948)
 - [21] C.LIFSCHITZ, E.D.BERGMANN and B.PULLMAN, Tetrahedron
Letters, 46, 4583 (1967)
 - [22] A.FULTON and L.E.LYONS, Australian J. Chem.,
21, 419 (1968)
 - [23] K.WATANABE, T.NAKAYAMA and J.MOTTL, J. Quant. Spectrosc.
Radiat. Transfer., Vol.2 pp 369-382, Pergamon Press Ltd.
- * Potentiels estimés par transfert de charge.

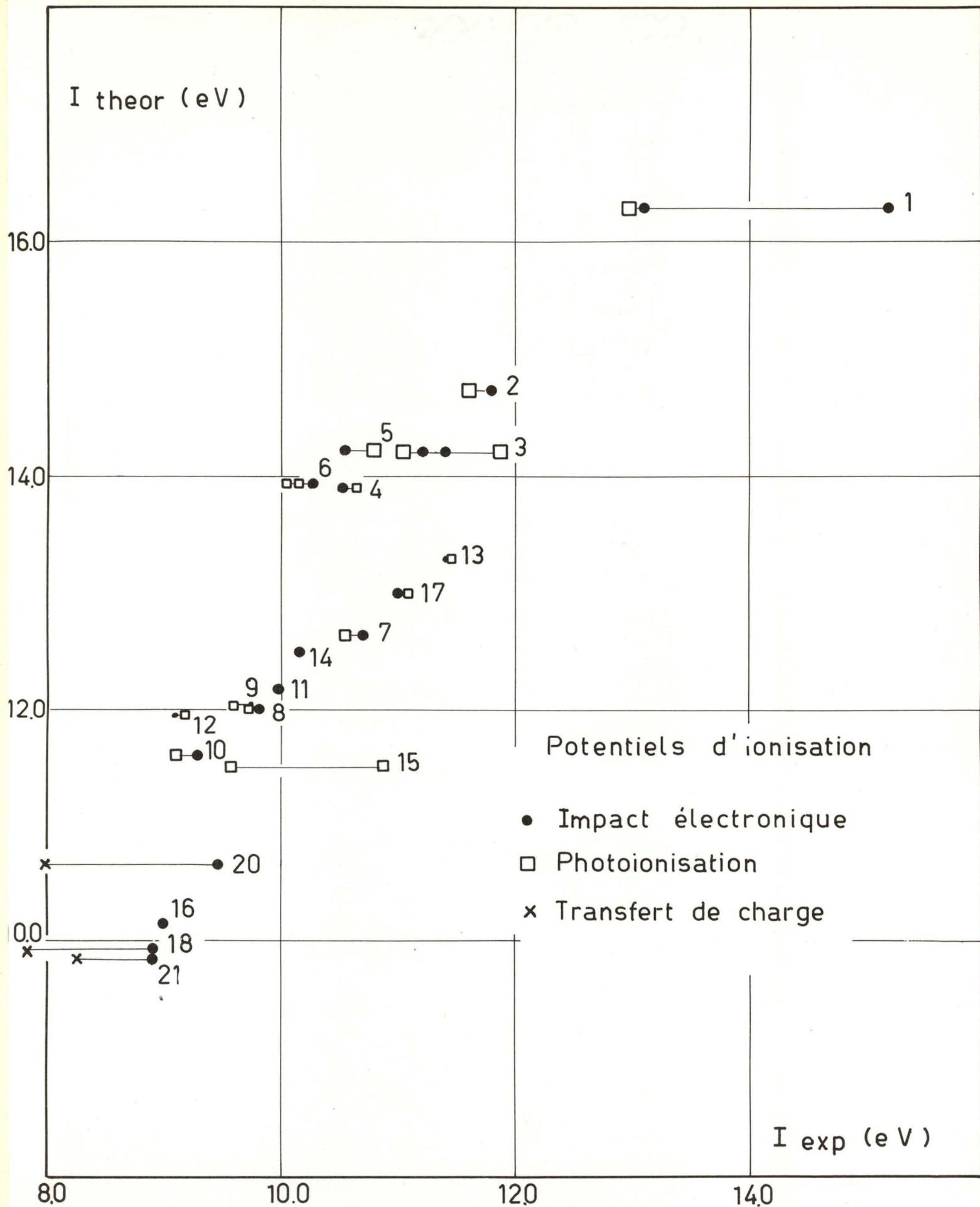
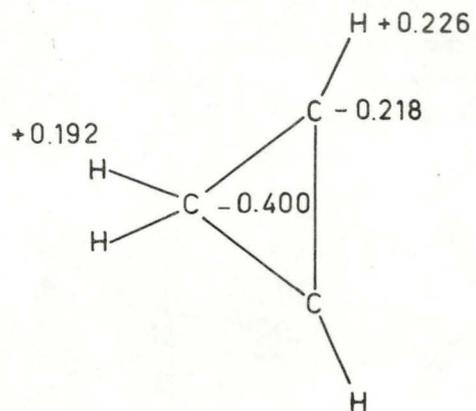
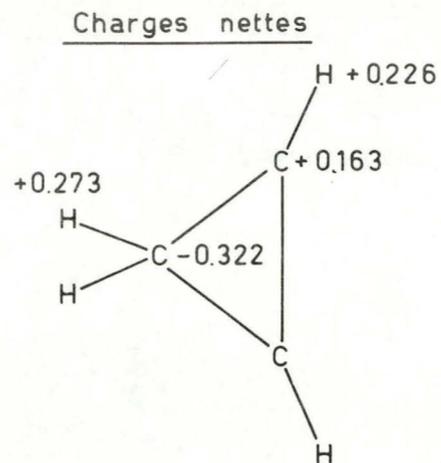


FIG. 7

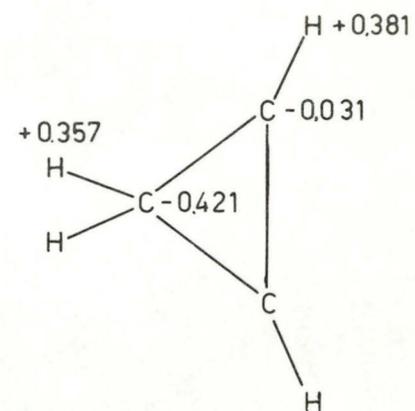
FIG. 7



Molécule neutre
Méthode de Roothaan

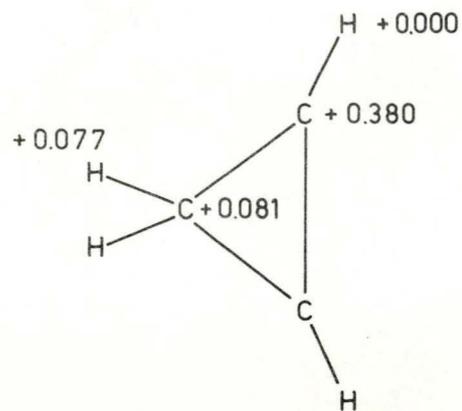


Ion positif
Méthode de Koopmans

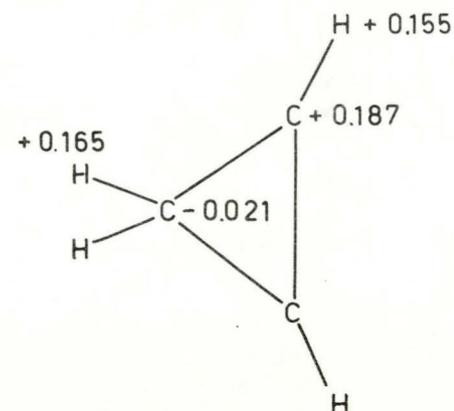


Ion positif
Méthode de Roothaan

Répartition de la charge positive



Méthode de Koopmans



Méthode de Roothaan

Tableau I.21. Charges atomiques du cyclopropène dans son état fondamental a et dans son état ionisé d'après le théorème de Koopmans b et d'après le calcul rigoureux c.

	H_a (ou $H_{a'}$)	H_b (ou $H_{b'}$)	C_a (ou $C_{a'}$)	C_b (ou $C_{b'}$)
1 σ	a 0.0	0.0	0.9999	0.0001
	b 0.0	0.0	0.9999	0.0001
	c 0.0001	0.0	0.9999	0.0
2 σ	a 0.0	0.0	1.0000	0.0
	b 0.0	0.0	1.0000	0.0
	c 0.0	0.0	1.0000	0.0
3 σ	a 0.0	0.0	0.0	2.0000
	b 0.0	0.0	0.0	2.0000
	c 0.0	0.0	0.0	2.0000
4 σ	a 0.0354	0.0176	0.7076	0.4788
	b 0.0354	0.0176	0.7076	0.4788
	c 0.0309	0.0105	0.7479	0.4213
5 σ	a 0.0517	0.2091	0.3334	0.8115
	b 0.0517	0.291	0.3334	0.8115
	c 0.0396	0.1591	0.3975	0.8074
6 σ	a 0.2955	0.0	0.6330	0.1431
	b 0.2955	0.0	0.6330	0.1431
	c 0.2300	0.0	0.7001	0.1398
7 σ	a 0.2547	0.0600	0.5709	0.2289
	b 0.2547	0.0600	0.5709	0.2289
	c 0.1959	0.0551	0.6277	0.2426
8 σ	a 0.0	0.2605	0.2175	1.0439
	b 0.0	0.2605	0.2175	1.0439
	c 0.0	0.2516	0.1326	1.2315
9 σ	a 0.0307	0.0987	0.6072	0.5267
	b 0.0307	0.0987	0.6072	0.527
	c 0.0265	0.1165	0.5472	0.6194
10 σ	a 0.1061	0.0	0.3877	1.0124
	b 0.1061	0.0	0.3877	1.0124
	c 0.0928	0.0	0.4534	0.9077
11 σ	a 0.0	0.1623	0.7604	0.1547
	b 0.0	0.0811	0.3802	0.0505
	c 0.0	0.0537	0.4244	0.0505

Tableau I.21 (suite)

Charges	a 0.7743	0.8081	6.2176	6.3998
totales	b 0.7743	0.7270	5.8374	6.3225
	c 0.6158	0.6434	6.0307	6.4201

Tableau I.22. Populations de recouvrements

	$C_a - H_a$	$C_b - H_b$	$C_a - C_{a'}$	$C_a - C_b$
1	a 0.0	0.0	0.0009	-0.0001
	b 0.0	0.0	0.0009	-0.0001
	c 0.0	0.0	0.0009	-0.0001
2	a 0.0	0.0	-0.0011	0.0
	b 0.0	0.0	-0.0011	0.0
	c 0.0	0.0	-0.0013	0.0
3	a 0.0	0.0	0.0	-0.0001
	b 0.0	0.0	0.0	-0.0001
	c 0.0	0.0	0.0	-0.0001
4	a 0.0075	0.0065	0.2321	0.1388
	b 0.00751	0.0065	0.2321	0.1388
	c 0.0051	0.0036	0.2554	0.1308
5	a 0.0299	0.1292	0.1253	-0.0279
	b 0.0299	0.1292	0.1253	-0.0279
	c 0.0257	0.1054	0.1478	-0.0275
6	a 0.1672	0.0	0.0100	0.0349
	b 0.1672	0.0	0.0100	0.0349
	c 0.1487	0.0	-0.0010	0.0371
7	a 0.1554	0.0374	-0.0054	-0.0039
	b 0.1554	0.0374	-0.0054	-0.0039
	c 0.1363	0.0384	-0.0022	-0.0164
8	a 0.0	0.1321	0.0351	0.0658
	b 0.0	0.1321	0.0351	0.0658
	c 0.0	0.1419	0.0177	0.0531
9	a 0.0151	0.0424	0.1544	-0.0102
	b 0.0151	0.0424	0.1544	-0.0102
	c 0.0163	0.0644	0.1201	-0.0092

Tableau I.22 (suite)

10	a	0.0312	0.0	-0.1696	0.1212
	b	0.0312	0.0	-0.1696	0.1212
	c	0.0367	0.0	-0.2097	0.1203
11	a	0.0	0.0787	0.2412	-0.0902
	b'	0.0	0.0393	0.1206	-0.0451
	c	0.0	0.0297	0.1309	-0.0447
Populations de recouvre- ment totales	a	0.4065	0.4266	0.6232	0.2283
	b	0.4065	0.3873	0.5026	0.2734
	c	0.3692	0.3834	0.4392	0.2433

b. Energies de transition.

Le calcul des états de transition spectroscopiques peut se faire dans le cadre de l'approximation de KOOPMANS ou par la résolution rigoureuse de l'équation de HARTREE-FOCK pour l'état excité.

L'approximation de KOOPMANS présente dans les états excités les mêmes défauts que dans les états ionisés; la discussion du paragraphe précédent est donc valable ici.

Comme exemples, nous avons choisi deux états spectroscopiques particuliers: l'état Z de la molécule d'éthylène ($\pi^2 \rightarrow \pi^* 2$) et la transition ($n^2 \rightarrow \pi^* 2$) du formol. Ces deux états sont difficilement observables expérimentalement et n'ont jamais été étudiés théoriquement, au contraire des premiers états excités de l'éthylène et du formol.

L'éthylène présente dans l'état fondamental (N) la configuration ($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 \pi^2$). Les premiers états excités singulet (V - $^1B_{1u}$) et triplet (T - $^3B_{1u}$) ont la configuration électronique ($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 \pi\pi^x$). L'état singulet Z correspond à la double excitation des électrons décrits par l'orbitale π liante dans l'orbitale π^x antiliante. Nous ne décrivons pas en détail les états V et T abondamment étudiés dans la littérature.

La transition verticale donnant naissance à l'état Z est évaluée à - 77.07335 u.a., soit 0.5641 (15.4eV) au-dessus de l'état fondamental. Les estimations expérimentales vont de 10 à 20 eV [30]. Cet état n'est pas stable mais se dissocie régulièrement en carbène singulets d'énergie égale à 14.6eV. Ce fait se reflète dans la population de recouvrement de la liaison C=C qui passe de +0.62 dans l'état fondamental à la valeur négative -0.13 dans l'état Z. Les liaisons C-H ne sont pas modifiées. Cet indice théorique démontre que la liaison C=C est antiliante dans l'état Z et que la liaison n'est pas stable.

Le tableau I.23 montre l'évolution des charges électroniques sous l'effet de l'excitation. Il en ressort que l'on observe pas de changement important sauf une légère migration des charges électroniques vers les atomes d'hydrogène.

Tableau I.23. Charges d'orbitales dans les états N et Z de l'éthylène.

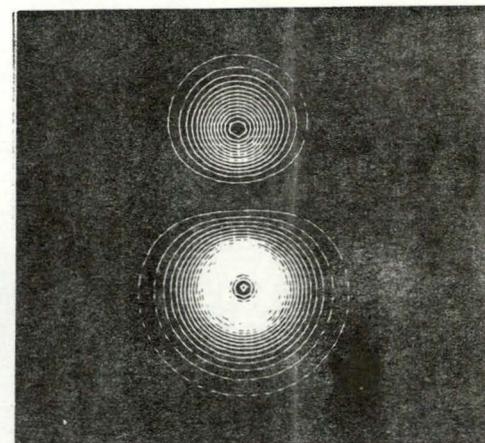
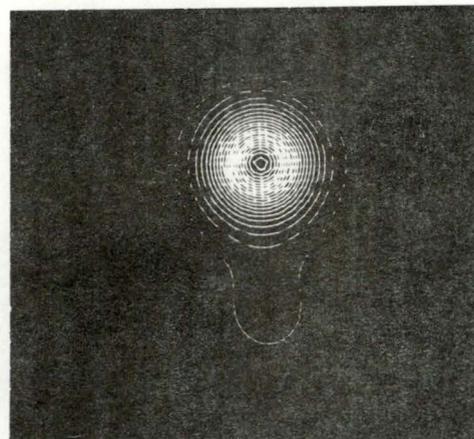
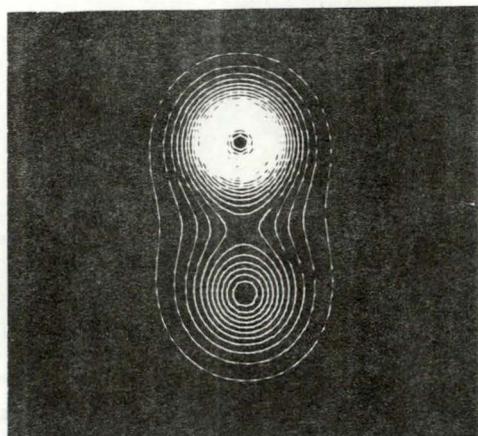
		1s _C	2s _C	2p _x C	2p _y C	2p _z C	1s _H	C
1A _g	N	0.9985	0.0015	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000
	Z	0.9985	0.0017	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000
1B _{2u}	N	0.9988	0.0012	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000
	Z	0.9980	0.0020	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000
2A _g	N	0.0013	0.7492	0.1082	0.0	0.0	0.0706	0.8587
	Z	0.0014	0.7217	0.1309	0.0	0.0	0.0729	0.8540
2B _{2u}	N	0.0006	0.3911	0.2335	0.0	0.0	0.1874	0.6252
	Z	0.0007	0.4038	0.2044	0.0	0.0	0.1955	0.6089
1B _{1u}	N	0.0	0.0	0.0	0.6727	0.0	0.1636	0.6727
	Z	0.0	0.0	0.0	0.6731	0.0	0.1634	0.6731
3A _g	N	0.0	0.0091	0.7383	0.0	0.0	0.1263	0.7474
	Z	0.0	0.0102	0.7077	0.0	0.0	0.1410	0.7179
1B _{3g}	N	0.0	0.0	0.0	0.4908	0.0	0.2546	0.4908
	Z	0.0	0.0	0.0	0.4827	0.0	0.2586	0.4827
1B _{3u}	N	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0	1.0000
	Z	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0	1.0000
q _{total}	N	1.9991	1.1523	1.0799	1.1636	1.0000	0.8034	6.3949
	Z	1.9986	1.1395	1.0428	1.1558	1.0000	0.8316	6.3367

La transition $n^2 \rightarrow \pi^*$ du formaldéhyde est située dans notre calcul à 0.3625 u.a. (9.86eV) au-dessus de l'état fondamental. Au contraire de l'état Z de l'éthylène cet état doublement excité est stable et ne se dissocie pas. La figure 8 compare les densités des orbitales π et π^* occupées dans l'état fondamental et dans l'état excité considéré.

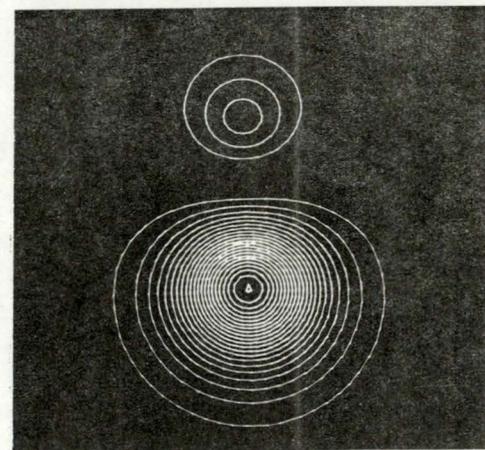
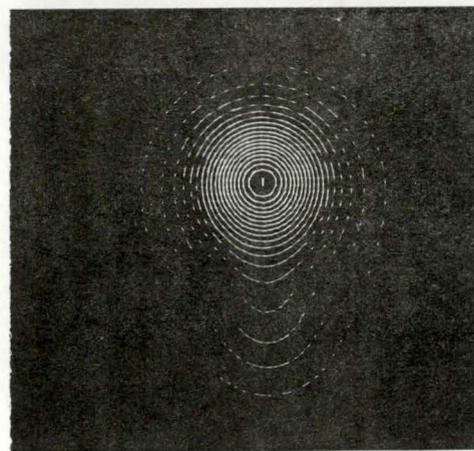
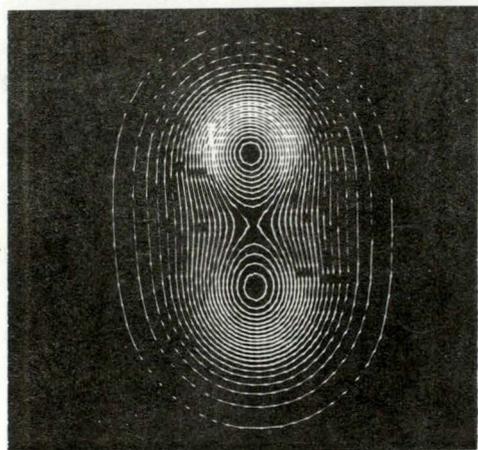
Dans l'état fondamental, l'orbitale π présente une charge négative sur l'oxygène (-0.09 e⁻). Dans l'état excité, cette orbitale est complètement perturbée et porte -0.74 e⁻ sur l'oxygène tandis que l'orbitale π^* contrebalance cet effet.

ρ_{π} fond. ρ_{π} exc. ρ_{π}^* exc.

$d = 0.7$ u.a.
 $= 0.370 \text{ \AA}$



$d = 1.4$ u.a.
 $= 0.741 \text{ \AA}$



Plan perpendiculaire
 au plan de la molécule

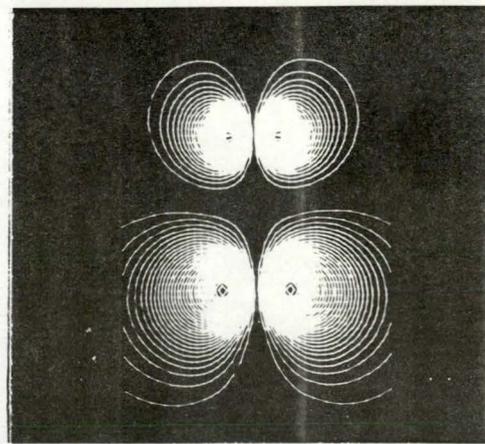
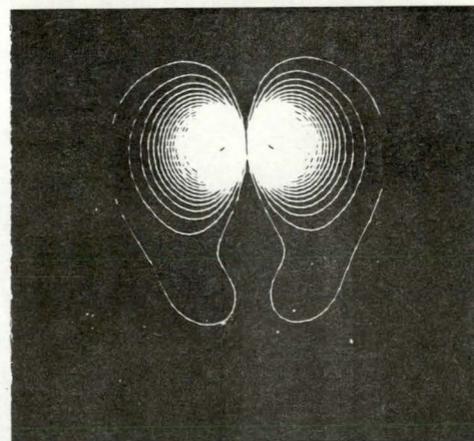
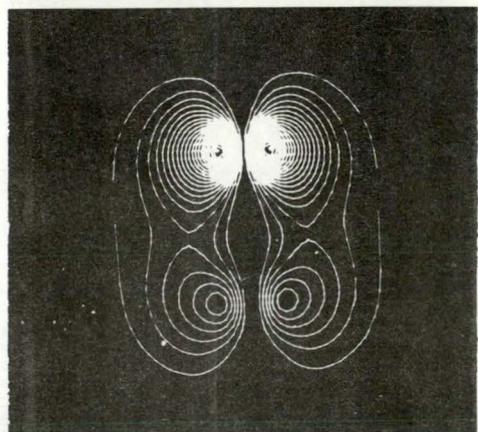


Fig.9

Formaldéhyde

Etat fondamental

Etat excité ($n \rightarrow \pi^*$)

ρ_{totale}

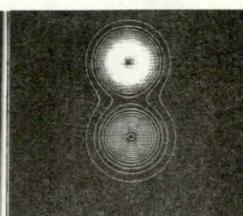
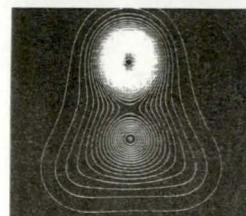
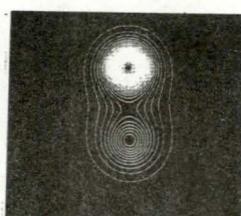
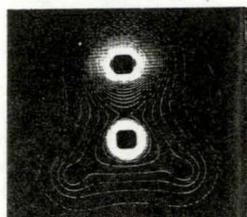
ρ_{σ}

ρ_{π}

ρ_{totale}

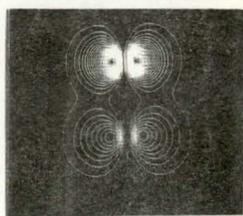
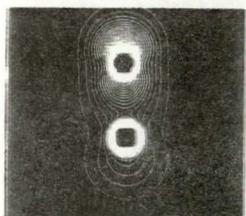
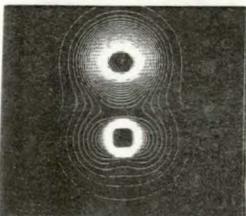
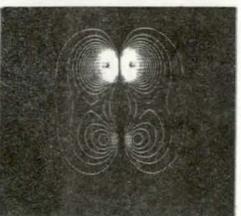
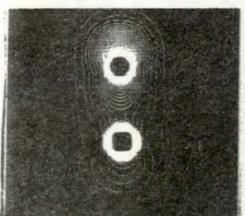
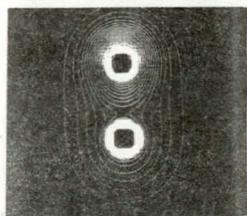
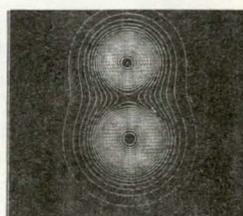
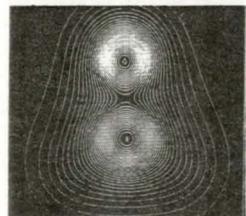
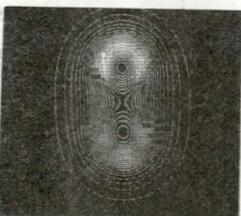
ρ_{σ}

ρ_{π}



$d = 0.7 \text{ u.a.}$
 $= 0.370 \text{ \AA}$

$d = 1.4 \text{ u.a.}$
 $= 0.741 \text{ \AA}$



Plan de la molécule

Plans parallèles au plan de la molécule

Plan perpendiculaire
au plan de la molécule
et passant par les
atomes de carbone et
d'oxygène

Les résultats globaux (densités σ, π et totales), ne sont guère modifiés, comme le montre la figure 9.

Les indices théoriques permettent de prédire les variations de géométrie dans l'état excité. Ainsi, la diminution des populations de recouvrement CO (0.49 \rightarrow 0.17) et CH (0.39 \rightarrow 0.35) montre un allongement de ces distances dans l'état excité. Enfin, l'augmentation de la densité électronique entre les atomes d'hydrogène (-0.05 \rightarrow +0.007) favorisera la diminution de l'angle de valence H-C-H.

I.5. Conclusions.

En conclusion, l'analyse critique de la méthode de ROOTHAAN montre que ce procédé est très satisfaisant dans l'étude des énergies et des propriétés électroniques de l'état fondamental. L'énergie électronique totale, la géométrie, et les moments dipolaires sont bien reproduits. De plus, le découpage des propriétés en orbitales moléculaires permet de préciser un ensemble de notions, très utiles pour interpréter la réactivité chimique de certaines molécules.

Par contre, l'étude des états excités dans l'approximation des orbitales virtuelles doit être exclue, principalement pour la détermination des indices théoriques du système excité. Il apparaît que le processus SCF complet doit être effectué pour tous les états aussi bien fondamentaux qu'excités.

Dans la seconde partie de ce travail, la méthode de ROOTHAAN sera appliquée à l'étude de la structure électronique de systèmes contenant des petits cycles à trois et quatre pièces.

II. ETUDE THEORIQUE DE QUELQUES CYCLES A TROIS ET QUATRE PIECES.

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous appliquerons la méthode de ROOZTHAAN à l'étude de la structure électronique de quelques cycles à trois et quatre pièces qui, comme on le sait, possèdent des propriétés physiques et chimiques particulières.

Nous nous proposons de préciser les relations entre la structure électronique, de ces composés et leur stabilité ou leur réactivité chimique.

La fonction d'onde de l'état fondamental de chaque système a été calculée par la méthode du champ auto-cohérent *ab initio* en tenant compte de tous les électrons. Nous avons utilisé un ensemble de fonctions gaussiennes contractées comme base atomique dans la méthode LCAO-SCF-MO. Nous insistons sur le fait que toutes les intégrales électroniques caractéristiques de ce formalisme sont calculées rigoureusement et qu'aucun paramètre semi-empirique n'est introduit.

Afin d'obtenir des résultats significatifs, nous avons utilisé une base de fonctions atomiques relativement étendue. En conséquence, le temps de calcul est important et certains aspects pratiques et financiers, nous ont forcés à limiter le nombre des dérivés étudiés. Nous avons adopté le plan suivant:

- Groupe I. Le cyclopropane et ses dérivés méthylés, diméthylés (1-1', 1-2 *cis*, 1-2 *trans*) et vinyliques.
- Groupe II. Le cyclopropène et le cyclobutène où la comparaison avec l'éthylène permet d'étudier le comportement de la liaison éthylénique et sa

conjugaison éventuelle avec les groupes méthyléniques.

- Groupe III. Certains dérivés hétéroatomiques à quatre pièces : La cyclobutanone, la β -propiolactone, l'anhydride malonique, l'amino-2-méthylène-4-azétine.

Le tableau II.1 réunit les petits cycles dont la structure électronique a été décrite dans la littérature par une méthode "ab initio" tenant compte de tous les électrons. Dans ce tableau, le critère du "meilleur" calcul est celui de l'énergie. La meilleure fonction d'onde correspondant à l'énergie la plus basse. Dans cette liste, les résultats de CLARK^[31] doivent être considérés avec prudence, car la base utilisée est trop petite. Par contre, comme le montre le tableau II.2, nos calculs se comparent valablement avec les résultats proches de la limite HARTREE-FOCK obtenus par KOCHANSKI et al.^[32], PEYERIMHOFF et al.^[33] et BASCH et al.^[34] pour le cyclopropane et par KOCHANSKI et al.^[32] et BASCH et al. pour le cyclopropène^[35]. Nos résultats sont généralement très voisins de ceux de KOCHANSKI et LEHN obtenus avec une base plus étendue. A titre indicatif, si les résultats de CLARK exigent environ 5 fois moins de temps machine que les nôtres, ceux de KOCHANSKI et LEHN en demandent environ 4 fois plus pour conduire à des populations analogues aux nôtres et à un abaissement d'énergie de l'ordre de 0.3 %. Dans le paragraphe suivant, nous résumons les résultats théoriques obtenus pour les trois groupes définis plus haut.

Tableau II.1. Calculs "ab initio" de la structure électronique de petits cycles à trois et quatre pièces.

I. Cyclopropène et dérivés.

Molécule	Auteur	Base	Energie (u.a.)	Réf.
Cyclopropène	Clark	41 GTF	-114.7725	[31]
	Ce travail	60 GTF	-115.2713	
	Bonaccorsi	19 STF	-115.4973	[36]
	Kochanski	86 GTF	-115.6651	[32]
	Peyerimhoff	95 GTF	-115.7635	[37]
Basch	91 GTF	-115.7655	[35]	
Oxirène	Clark	37 GTF	-150.1090	[31]
2 Azirène	Clark	39 GTF	-130.5478	[31]
Thiirène	Clark	37 GTF	-454.8095	[31]
1 Azirène	Clark	39 GTF	-130.5935	[31]
Diazirine	Bonaccorsi	17 STF	-147.3772	[36]
	Kochanski	80 GTF	-147.6529	[32]
	Basch	83 GTF	-147.7287	[35]
Difluoro-diazirine	Basch	125 GTF	-345.3999	[35]

II. Cyclopropane et dérivés.

Molécule	Auteur	Base	Energie (u.a.)	Réf.
Cyclopropane	Clark	45 GTF	-115.9978	[31]
	Preuss	60 GTF	-116.0153	[38]
	Ce travail	66 GTF	-116.4726	
	Bonaccorsi	21 STF	-116.7516	[36]
	Buenker	105 GTF	-116.9164	[33]
	Kochanski	96 GTF	-116.9918	[32]
	Basch	99 GTF	-117.0099	[34]
Méthyl- cyclopropane	Ce travail	88 GTF	-155.3391	
1,1' diméthyl- cyclopropane	Ce travail	110 GTF	-194.2082	
1,2 cis- diméthyl- cyclopropane	Ce travail	110 GTF	-194.2020	
1,2 trans- diméthyl- cyclopropane	Ce travail	110 GTF	-194.2053	
Vinyl- cyclopropane	Ce travail	104 GTF	-193.0146 (cis) -193.0113 (gauche) -193.0166 (trans)	

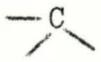
II. Cyclopropane et dérivés (suite).

Molécule	Auteur	Base	Energie (u.a.)	Réf.
Oxirane	Clark	41 GTF	-151.3951	[31]
	Bonaccorsi	19 STF	-152.3688	[36]
	Basch	91 GTF	-152.8012	[34]
Aziridine	Clark	43 GTF	-131.8049	[31]
	Bonaccorsi	20 STF	-132.6582	[36]
	Munsch	92 GTF	-132.9491	[39]
	Basch	95 GTF	-132.9726	[34]
Diaziridine	Basch	91 GTF	-148.8430	[34]
Oxaziridine	Munsch	84 GTF	-168.6982	[39]
Thiirane	Clark	41 GTF	-456.0016	[31]
	Bonaccorsi	19 STF	-474.4759	[36]
	Bonaccorsi	24 STF	-474.5159	[36]

III. Cyclobutane, Cyclobutène et dérivés.

Molécule	Auteur	Base	Energie (u.a.)	Réf.
Cyclobutène	Ce travail	82 GTF	-154.187840	
Cyclobutanone	Ce travail	98 GTF	-228.78258	
β -propio- lactone	Ce travail	92 GTF	-337.95342	
Anhydride malonique	Ce travail	102 GTF	-264.51430	
Amino-2 méthylène-4 oxétène	Ce travail	111 GTF	-282.36337	
Amino-2 méthylène-4 azétine	Ce travail	114 GTF	-262.58986	

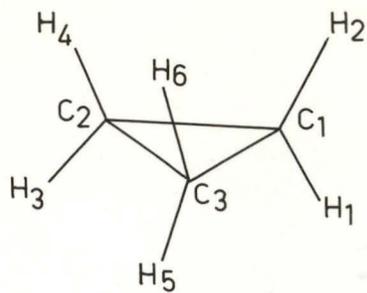
Tableau II.2 Comparaison des charges nettes du cyclopropane et du cyclopropène dans différents calculs.

Cyclopropène	CLARK [31]	Ce travail	KOCHANSKI et al. [52]	BASCH et al. [34-35]
	-0.412	-0.399	-0.389	-0.358
	-0.326	-0.217	-0.274	-0.223
	+0.234	+0.191	+0.207	+0.171
	+0.298	+0.225	+0.261	+0.232
<hr/>				
Cyclopropane				
C	-0.484	-0.723	-0.438	-0.370
H	+0.242	+0.211	+0.219	+0.185

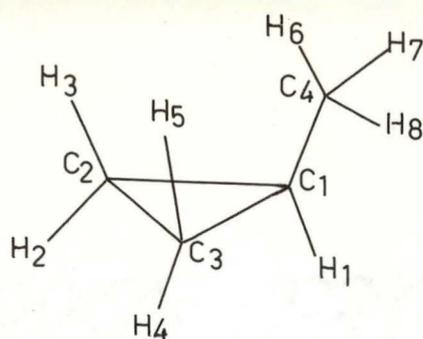
II.2 Résultats

Les énergies totales et les énergies d'atomisation des différents systèmes étudiés sont reprises dans le tableau II.3. Le tableau II.4 groupe les énergies monoélectroniques qui peuvent être assimilées à des potentiels d'ionisation par le théorème de KOOPMANS. Signalons ici que ces quantités sont comparables aux résultats de spectroscopie ESCA.

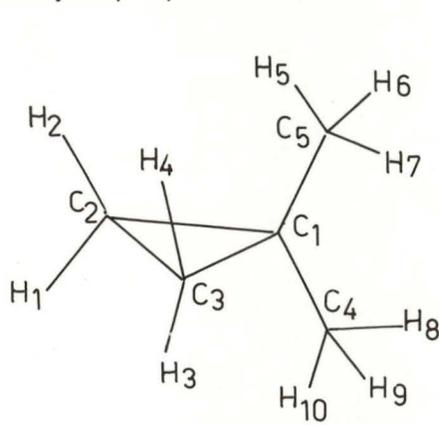
Le tableau II.5 présente les moments dipolaires, les premiers potentiels d'ionisation et les électroaffinités. Le tableau II.6 résume les analyses de population (charges d'orbitales). La numérotation utilisée est schématisée dans la figure 10. Il faut remarquer que les résultats relatifs aux orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ ne sont pas invariants vis-à-vis de la rotation des axes de références. En conséquence, nous avons donné dans les cycles cyclopropaniques les charges relatives à la somme $2p_x + 2p_y$. La figure 11 schématise les populations de recouvrement des liaisons chimiques.



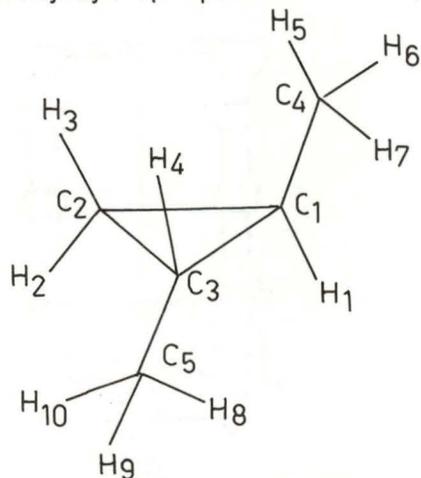
Cyclopropane



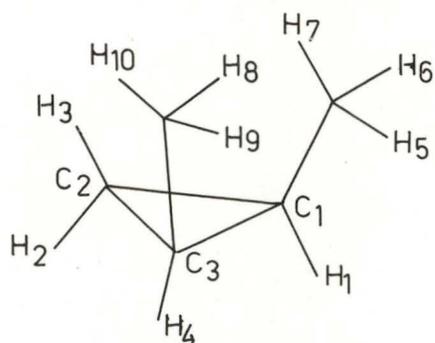
Méthylcyclopropane



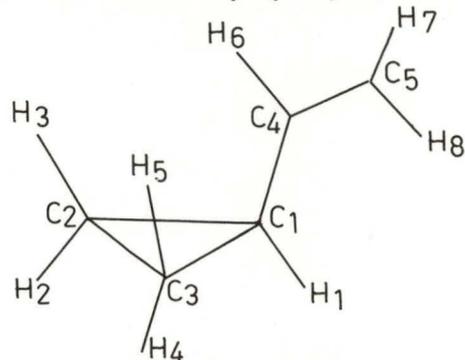
1,1' Diméthylcyclopropane



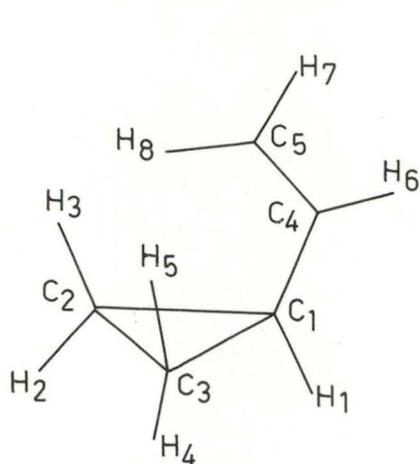
1,2 Trans Diméthylcyclopropane



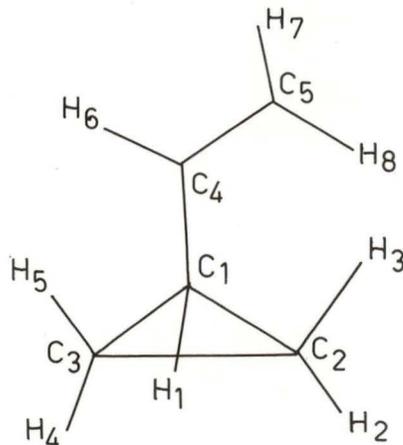
1,2 Cis Diméthylcyclopropane



Trans Vinylcyclopropane

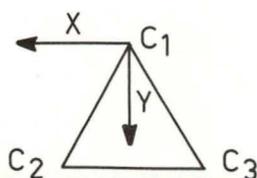


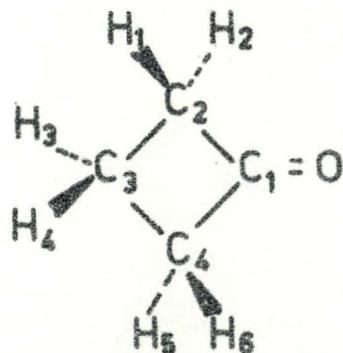
Cis Vinylcyclopropane



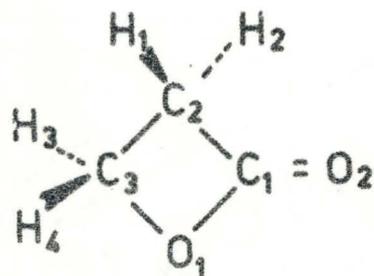
Gauche Vinylcyclopropane

Axes Droitiers

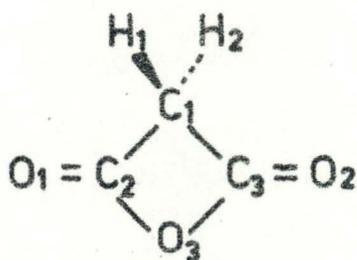




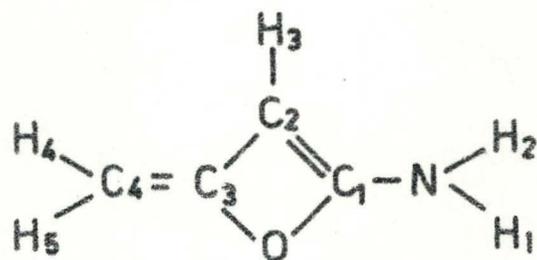
CYCLOBUTANONE



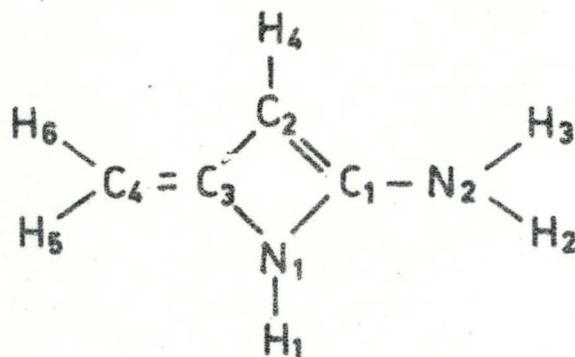
β PROPIOLACTONE



ANHYDRIDE MALONIQUE



AMINO-2-METHYLENE - 4 -
OXETENE



AMINO-2 - METHYLENE - 4 - AZETINE

Tableau II.3. Energies totales et énergies d'atomisation.

Molécule	E (u.a.)	$\Delta E_{at.}$ (u.a.)	$\Delta E_{at.}$ (kcal/môle)
Cyclopropène	-115.2714	-0.5133	321.9
Cyclopropane	-116.4726	-0.7206	451.8
Méthylcyclopropane	-155.3391	-1.0031	629.0
1,1' diméthylcyclopropane	-194.2082	-1.2882	807.8
1,2 trans diméthylcyclopropane	-194.2053	-1.2853	806.0
1,2 cis diméthylcyclopropane	-194.2020	-1.2820	803.9
Vinylcyclopropane (α)-cis	-193.0146	-1.0886	682.6
(β)-gauche	-193.0113	-1.0853	680.5
(γ)-trans	-193.0166	-1.0906	683.9
Cyclobutène	-154.1878	-0.8457	530.3
Cyclobutanone	-228.7826	-0.8433	528.8
β -propiolactone	-264.5143	-0.5617	352.2
Anhydride malonique	-337.9534	-0.3975	249.2
Amino-2 méthylène-4 azétine	-262.5899	-0.7598	476.4
Amino-2 méthylène-4 oxétène	-282.3634	-0.6770	424.5

Tableau II.4. Energies totales, composantes énergétiques et énergies d'orbitales (u.a.)

I. Systèmes hydrocarbonés.

	Cyclo- propène	Cyclo- propane	Méthyl- cyclo- propane	1,1' di méthyl- cyclo- propane	1,2 cis diméthyl- cyclo- propane	1,2 trans diméthyl- cyclo- propane	vinyl- cyclo- propane cis	vinyl- cyclo- propane gauche	vinyl- cyclo- propane trans	cyclo- butène
Energie Totale	-115.271	-116.473	-155.339	-194.208	-194.202	-194.205	-193.015	-193.011	-193.017	-154.188
Energie mono- électronique	-277.681	-302.512	-449.372	-618.821	-617.774	-611.759	-583.913	-579.859	-576.825	-428.102
Energie bi- électronique	+ 98.681	+110.467	+170.374	+241.566	+241.045	+238.054	+224.627	+222.641	+221.083	+160.472
Energie de répul- sion nucléaire	+ 63.729	+ 75.572	+123.659	+183.047	+182.527	+179.500	+166.271	+164.207	+162.725	+113.442
Energies d'orbitales	-11.4431	-11.4079	-11.4144	-11.4216	-11.4085	-11.4080	-11.4244	-11.4207	-11.4257	-11.3986
	-11.4409	-11.4071	-11.4006	-11.3954	-11.4079	-11.4074	-11.4181	-11.4133	-11.4185	-11.3970
	-11.4155	-11.4071	-11.4000	-11.3950	-11.3938	-11.3936	-11.4095	-11.4063	-11.4098	-11.3962
			-11.3860	-11.3833	-11.3834	-11.3839	-11.4090	-11.4056	-11.4093	-11.3957
				-11.3833	-11.3834	-11.3839	-11.3904	-11.3958	-11.3922	
	- 1.2582	- 1.2217	- 1.2300	- 1.2397	- 1.2391	- 1.2372	- 1.2437	- 1.2387	- 1.2422	- 1.2392
	- 0.8761	- 0.8738	- 1.0171	- 1.0389	- 1.0308	- 1.0385	- 1.0955	- 1.0957	- 1.0963	- 0.9647
	- 0.8081	- 0.8738	- 0.8735	- 0.9902	- 1.0039	- 0.9900	- 0.9187	- 0.9112	- 0.9074	- 0.9302
	- 0.7307	- 0.7358	- 0.8317	- 0.8744	- 0.8540	- 0.8466	- 0.8794	- 0.8777	- 0.8796	- 0.7405
	- 0.6681	- 0.6900	- 0.7307	- 0.7921	- 0.8021	- 0.8256	- 0.7876	- 0.7983	- 0.8151	- 0.7247
	- 0.5720	- 0.5732	- 0.6791	- 0.7179	- 0.7397	- 0.7078	- 0.7572	- 0.7349	- 0.7260	- 0.7079
	- 0.4990	- 0.5732	- 0.6236	- 0.6794	- 0.6662	- 0.6874	- 0.6984	- 0.7033	- 0.7130	- 0.6007
	- 0.4480	- 0.5128	- 0.6033	- 0.6448	- 0.6388	- 0.6285	- 0.6604	- 0.6663	- 0.6483	- 0.5793
		- 0.5128	- 0.5700	- 0.6164	- 0.6219	- 0.6150	- 0.5968	- 0.6137	- 0.6166	- 0.5532
			- 0.5597	- 0.5989	- 0.6039	- 0.5983	- 0.5815	- 0.5737	- 0.5793	- 0.5117
			- 0.5032	- 0.5888	- 0.5887	- 0.5950	- 0.5713	- 0.5599	- 0.5547	- 0.4389
			- 0.4890	- 0.5632	- 0.5654	- 0.5588	- 0.5492	- 0.5281	- 0.5518	
				- 0.5469	- 0.5447	- 0.5552	- 0.5096	- 0.5024	- 0.5148	
				- 0.4985	- 0.4866	- 0.4885	- 0.4284	- 0.4424	- 0.4278	
				- 0.4757	- 0.4790	- 0.4761	-			

II. Systèmes hétéroatomiques.

	Cyclobutanone	β-propiolactone	Anhydride malonique	Amino-2 méthylène-4 oxétène	Amino-2 méthylène-4 azétine
Energie totale	-228.783	-264.514	-337.953	-282.363	-262.589
Energie monoélectronique	-641.499	-696.618	-891.930	-806.313	-782.431
Energie biélectronique	+243.568	+261.120	+335.278	+308.596	+302.060
Energie de répulsion nucléaire	+169.148	+170.983	+218.699	+215.354	+217.780
Energies d'orbitales	-20.6155	-20.6129	-20.6712	-20.5882	
		-20.6121	-20.6606		
			-20.6606		
				-15.6974	-15.6817
	-11.5227	-11.5983	-11.6356	-11.5456	-15.6354
	-11.4022	-11.4766	-11.6355	-11.4833	-11.5187
	-11.4020	-11.4413	-11.4803	-11.3861	-11.4494
	-11.4015			-11.3681	-11.3597
	- 1.4443	- 1.5211	- 1.6010	- 1.4746	-11.3351
	- 1.2386	- 1.4204	- 1.4876	- 1.2607	- 1.3653
	- 1.0001	- 1.1285	- 1.4486	- 1.0959	- 1.2392
	- 0.9177	- 0.9679	- 1.1702	- 1.0499	- 1.0524
	- 0.7595	- 0.7847	- 0.9253	- 0.9028	- 1.0205
	- 0.7569	- 0.7845	- 0.8161	- 0.7807	- 0.8854
	- 0.6886	- 0.7358	- 0.8015	- 0.7506	- 0.7685
	- 0.6881	- 0.7027	- 0.7952	- 0.7132	- 0.7587
	- 0.6439	- 0.6413	- 0.7233	- 0.6819	- 0.7335
	- 0.6050	- 0.6234	- 0.6656	- 0.6766	- 0.6575
	- 0.5584	- 0.5967	- 0.6641	- 0.6638	- 0.6520
	- 0.5498	- 0.5650	- 0.6574	- 0.5737	- 0.6481
	- 0.5226	- 0.4902	- 0.6217	- 0.5602	- 0.5708
	- 0.4636	- 0.4836	- 0.5434	- 0.4915	- 0.5390
			- 0.5131	- 0.4552	- 0.5372
			- 0.5092	- 0.3603	- 0.4089
					- 0.3379

Tableau II.5. Moments dipolaires, premiers potentiels d'ionisation et électroaffinités.

Molécule	Moment dipolaire		Premier potentiel d'ionisation		Electroaffinité
	(Debye)		(eV)		(eV)
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
Cyclopropène	0.58	0.45	12.19	9.95	3.55
Cyclopropane	0.0	0.0	13.95	10.06-10.23	8.14
Méthylcyclopropane	0.14	0.14	13.30	-	8.12
1,1' diméthylcyclopropane	0.17	-	12.94	-	7.98
1,2 trans diméthylcyclopropane	0.11	-	12.95	-	8.10
1,2 cis diméthylcyclopropane	0.18	-	13.03	-	8.11
Vinylcyclopropane cis	0.42	-	11.64	-	3.10
gauche	0.19	-	12.04	-	3.30
trans	0.38	-	11.64	-	3.28
Cyclobutène	0.12	0.13	13.94	8.9	3.84
Cyclobutanone	2.21	2.89	12.61	-	2.95
β-propiolactone	3.71	4.18	13.16	9.7	3.24
Anhydride malonique	2.78	-	13.85	-	2.12
Amino-2 méthylène-4 azétine	4.24	-	9.80	-	2.06
Amino-2 méthylène-4 oxétène	3.64	-	10.68	-	2.65

Tableau II.6. Charges électroniques.

Cyclopropène

C_1 ou C_2

1s = 1.9991	1s = 1.9991	1s = 1.9991	$\delta(\sigma) = -0.2397$
2s = 1.0645	2s = 1.0645	2s = 1.0645	$\delta(\pi) = +0.0221$
2p _x = 1.1485	2p _{σ} = 2.1761	2p = 3.1540.	$\delta = -0.2176$
2p _x ^y = 1.0276	2p _{π} = 0.9779		
2p _z ^y = 0.9779.			

C_3

1s = 1.99896	1s = 1.99896	$\delta = -0.39993$
2s = 1.14837	2s = 1.14837	
2p _x = 1.15542	2p = 3.25249	
2p _x ^y = 0.89852		
2p _z ^y = 1.19855		

H_1 ou H_2

1s = 0.77433	$\delta = +0.22567$
--------------	---------------------

H_3 ou H_4

1s = 0.80809	$\delta = +0.19191$
--------------	---------------------

Cyclopropane

C_1, C_2 ou C_3

1s = 1.9989	1s = 1.9989	$\delta = -0.4233$
2s = 1.1485	2s = 1.1485	
2p _{x+y} = 2.0721	2p = 3.2759	
2p _z ^{x+y} = 1.2038		

H_1, H_2, H_3, H_4, H_5 ou H_6

1s = 0.7883	$\delta = +0.2117$
-------------	--------------------

Tableau II.6. (suite)

Méthylcyclopropane

C₁

1s	= 1.9990	1s	= 1.9990	δ	= -0.2165
2s	= 1.0882	2s	= 1.0882		
2p _{x+y}	= 2.0242	2p	= 3.1293		
2p _z	= 1.1051				

C₂ ou C₃

1s	= 1.9989	1s	= 1.9989	δ	= -0.4199
2s	= 1.1446	2s	= 1.1446		
2p _{x+y}	= 2.0759	2p	= 3.2764		
2p _z	= 1.2005				

C₄

1s	= 1.9990	1s	= 1.9990	δ	= -0.5549
2s	= 1.2195	2s	= 1.2195		
2p _{x+y}	= 2.2900	2p	= 3.3364		
2p _z	= 1.0464				

H₁

1s	= 0.7917	δ	= +0.2083
----	----------	---	-----------

H₂ ou H₄

1s	= 0.7915	δ	= +0.2085
----	----------	---	-----------

H₃ ou H₅

1s	= 0.7946	δ	= +0.2054
----	----------	---	-----------

H₆

1s	= 0.8149	δ	= +0.1851
----	----------	---	-----------

H₇ ou H₈

1s	= 0.8050	δ	= +0.1950
----	----------	---	-----------

Tableau II.6. (suite)

1,1' diméthylcyclopropane

C₁

1s	= 1.9990	1s	= 1.9990	δ	= -0.0179
2s	= 1.0297	2s	= 1.0297		
2p _{x+y}	= 1.9797	2p	= 2.9892		
2p _z	= 1.0095				

C₂ ou C₃

1s	= 1.9989	1s	= 1.9989	δ	= -0.4161
2s	= 1.1412	2s	= 1.1412		
2p _{x+y}	= 2.0777	2p	= 3.2760		
2p _z	= 1.1983				

C₄ ou C₅

1s	= 1.9990	1s	= 1.9990	δ	= -0.5490
2s	= 1.2166	2s	= 1.2166		
2p _{x+y}	= 2.2839	2p	= 3.3333		
2p _z	= 1.0495				

H₁, H₂, H₃ ou H₄

1s	= 0.7968	δ	= +0.2032
----	----------	---	-----------

H₅ ou H₈

1s	= 0.8152	δ	= +0.1848
----	----------	---	-----------

H₆, H₇, H₉ ou H₁₀

1s	= 0.8086	δ	= +0.1914
----	----------	---	-----------

Tableau II.6. (suite)

1,2 trans diméthylcyclopropane

C₁ ou C₃

1s	= 1.9989	1s	= 1.9989	δ	= -0.2131
2s	= 1.0848	2s	= 1.0848		
2p ^{x+y}	= 2.0275	2p	= 3.1294		
2p _z	= 1.1019				

C₂

1s	= 1.9989	1s	= 1.9989	δ	= -0.4169
2s	= 1.1409	2s	= 1.1409		
2p ^{x+y}	= 2.0797	2p	= 3.2771		
2p _z	= 1.1974				

C₄ ou C₅

1s	= 1.9990	1s	= 1.9990	δ	= -0.5547
2s	= 1.2190	2s	= 1.2190		
2p ^{x+y}	= 2.2881	2p	= 3.3367		
2p _z	= 1.0486				

H₁ ou H₄

1s	= 0.7977			δ	= +0.2023
----	----------	--	--	---	-----------

H₂ ou H₃

1s	= 0.7975			δ	= +0.2025
----	----------	--	--	---	-----------

H₅ ou H₈

1s	= 0.8154			δ	= +0.1846
----	----------	--	--	---	-----------

H₆ ou H₁₀

1s	= 0.8069			δ	= +0.1931
----	----------	--	--	---	-----------

H₇ ou H₉

1s	= 0.8061			δ	= +0.1939
----	----------	--	--	---	-----------

Tableau II.6. (suite)

1,2 cis diméthylcyclopropane

C₁ ou C₃

1s	= 1.9990	1s	= 1.9990	δ	= -0.2173
2s	= 1.0852	2s	= 1.0852		
2p ^{x+y}	= 2.0294	2p	= 3.1331		
2p _z	= 1.1037				

C₂

1s	= 1.9989	1s	= 1.9989	δ	= -0.4181
2s	= 1.1410	2s	= 1.1410		
2p ^{x+y}	= 2.0807	2p	= 3.2782		
2p _z	= 1.1975				

C₄ ou C₅

1s	= 1.9990	1s	= 1.9990	δ	= -0.5465
2s	= 1.2134	2s	= 1.2134		
2p ^{x+y}	= 2.2877	2p	= 3.3343		
2p _z	= 1.0466				

H₁ ou H₄

1s	= 0.7938			δ	= +0.2062
----	----------	--	--	---	-----------

H₂

1s	= 0.7941			δ	= +0.2059
----	----------	--	--	---	-----------

H₃

1s	= 0.8006			δ	= +0.1994
----	----------	--	--	---	-----------

H₅ ou H₈

1s	= 0.8237			δ	= +0.1763
----	----------	--	--	---	-----------

H₆ ou H₁₀

1s	= 0.8071			δ	= +0.1929
----	----------	--	--	---	-----------

H₇ ou H₉

1s	= 0.8049			δ	= +0.1951
----	----------	--	--	---	-----------

Tableau II.6. (suite)

Vinylcyclopropane cis

C ₁	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.2476
	2s = 1.0789	2s = 1.0789	
	2p _{x+y} = 2.0534	2p = 3.1698	
	2p _z = 1.1164		
C ₂	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.4092
	2s = 1.1464	2s = 1.1464	
	2p _{x+y} = 2.0558	2p = 3.2639	
	2p _z = 1.2081		
C ₃	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.4092
	2s = 1.1464	2s = 1.1464	
	2p _{x+y} = 2.0558	2p = 3.2639	
	2p _z = 1.2081		
C ₄	1s = 1.9992	1s = 1.9992	δ = -0.1806
	2s = 1.0770	2s = 1.0770	
	2p _x = 0.9691	2p = 3.1044	
	2p _y = 1.1206		
	2p _z = 1.0197		
C ₅	1s = 1.9991	1s = 1.9991	δ = -0.4058
	2s = 1.1357	2s = 1.1358	
	2p _x = 1.0482	2p = 3.2710	
	2p _y = 1.1419		
	2p _z = 1.0809		
H ₁	1s = 0.7808		δ = +0.2192
H ₂	1s = 0.7862		δ = +0.2138
H ₃	1s = 0.7875		δ = +0.2125
H ₄	1s = 0.7863		δ = +0.2137
H ₅	1s = 0.7874		δ = +0.2126
H ₆	1s = 0.7948		δ = +0.2052
H ₇	1s = 0.8022		δ = +0.1978
H ₈	1s = 0.8214		δ = +0.1786

Tableau II.6. (suite)

Vinylcyclopropane gauche

C ₁	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.2444
	2s = 1.0788	2s = 1.0788	
	2p ^{x+y} = 2.0505	2p = 3.1667	
	2p _z = 1.1162		
C ₂	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.4152
	2s = 1.1463	2s = 1.1463	
	2p ^{x+y} = 2.0663	2p = 3.2700	
	2p _z = 1.2037		
C ₃	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.4131
	2s = 1.1467	2s = 1.1467	
	2p ^{x+y} = 2.0625	2p = 3.2675	
	2p _z = 1.2050		
C ₄	1s = 1.9992	1s = 1.9992	δ = -0.1877
	2s = 1.0783	2s = 1.0783	
	2p _x = 1.1121	2p = 3.1102	
	2p _y = 0.9961		
	2p _z = 1.0020		
C ₅	1s = 1.9991	1s = 1.9991	δ = -0.3990
	2s = 1.1475	2s = 1.1475	
	2p _x = 1.0989	2p = 3.2524	
	2p _y = 1.0525		
	2p _z = 1.1015		
H ₁	1s = 0.7781		δ = +0.2219
H ₂	1s = 0.7890		δ = +0.2160
H ₃	1s = 0.7894		δ = +0.2106
H ₄	1s = 0.7899		δ = +0.2101
H ₅	1s = 0.7864		δ = +0.2136
H ₆	1s = 0.8008		δ = +0.1992
H ₇	1s = 0.8031		δ = +0.1969
H ₈	1s = 0.8039		δ = +0.1961

Tableau II.6. (suite)

Vinylcyclopropane trans

C ₁	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.2395
	2s = 1.0800	2s = 1.0800	
	2p ^{x+y} = 2.0483	2p = 3.1606	
	2p _z = 1.1123		
C ₂	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.4152
	2s = 1.1465	2s = 1.1465	
	2p ^{x+y} = 2.0633	2p = 3.2698	
	2p _z = 1.2065		
C ₃	1s = 1.9989	1s = 1.9989	δ = -0.4152
	2s = 1.1465	2s = 1.1465	
	2p ^{x+y} = 2.0633	2p = 3.2698	
	2p _z = 1.2065		
C ₄	1s = 1.9992	1s = 1.9992	δ = -0.1763
	2s = 1.0768	2s = 1.0768	
	2p _x = 0.9745	2p = 3.1003	
	2p _y = 1.0592		
	2p _z = 1.0666		
C ₅	1s = 1.9991	1s = 1.9991	δ = -0.4046
	2s = 1.1417	2s = 1.1417	
	2p _x = 1.0392	2p = 3.2638	
	2p _y = 1.0592		
	2p _z = 1.1654		
H ₁	1s = 0.7821		δ = +0.2179
H ₂	1s = 0.7852		δ = +0.2148
H ₃	1s = 0.7884		δ = +0.2116
H ₄	1s = 0.7852		δ = +0.2148
H ₅	1s = 0.7884		δ = +0.2116
H ₆	1s = 0.8055		δ = +0.1945
H ₇	1s = 0.8042		δ = +0.1958
H ₈	1s = 0.8093		δ = +0.1907

Tableau II.6. (suite)

Cyclobutène

C_1 ou C_2

1s = 1.9991	1s = 1.9991	1s = 1.9991	$\delta(\sigma) = -0.1955$
2s = 1.0958	2s = 1.0958	2s = 1.0958	$\delta(\pi) = -0.0022$
2p _x = 1.0716	2p _{σ} = 2.1005	2p = 3.1027	$\delta = -0.1976$
2p _y = 1.0289	2p _{π} = 1.0022		
2p _z = 1.0022			

C_3 ou C_4

1s = 1.9990		1s = 1.9990	$\delta = -0.3913$
2s = 1.1746		2s = 1.1746	
2p _x = 1.0161		2p = 3.2178	
2p _y = 1.0119			
2p _z = 1.1898			

H_1, H_2, H_3 ou H_4

1s = 0.7981			$\delta = +0.2013$
-------------	--	--	--------------------

H_5 ou H_6

1s = 0.8137			$\delta = +0.1863$
-------------	--	--	--------------------

Tableau II.6. (suite)

Cyclobutanone

O

1s = 1.9977	1s = 1.9977	1s = 1.9977	$\delta(\sigma) = -0.1567$
2s = 1.7657	2s = 1.7657	2s = 1.7657	$\delta(\pi) = -0.1404$
2p _x = 1.8934	2p _{σ} = 3.3633	2p = 4.5037	$\delta = -0.2971$
2p _y = 1.4699	2p _{π} = 1.1404		
2p _z = 1.1404			

C₁

1s = 1.9995	1s = 1.9995	1s = 1.9995	$\delta(\sigma) = +0.1727$
2s = 0.9973	2s = 0.9973	2s = 0.9973	$\delta(\pi) = +0.1088$
2p _x = 0.9803	2p _{σ} = 1.8305	2p = 2.7217	$\delta = +0.2815$
2p _y = 0.8502	2p _{π} = 0.8912		
2p _z = 0.8912			

C₂ ou C₄

1s = 1.9989		1s = 1.9989	$\delta = -0.4336$
2s = 1.1733		2s = 1.1733	
2p _x = 1.0681		2p = 3.2614	
2p _y = 0.9867			
2p _z = 1.2066			

C₃

1s = 1.9989		1s = 1.9989	$\delta = -0.3743$
2s = 1.1665		2s = 1.1665	
2p _x = 0.9614		2p = 3.2089	
2p _y = 1.0466			
2p _z = 1.2009			

H₁, H₂, H₅ ou H₆

1s = 0.7853			$\delta = +0.2147$
-------------	--	--	--------------------

H₃ ou H₄

1s = 0.8009			$\delta = +0.1991$
-------------	--	--	--------------------

Tableau II.6. (suite)

β -propiolactone

O_1	1s = 1.9979	1s = 1.9979	1s = 1.9979	$\delta(\sigma) = -0.4989$
	2s = 1.7876	2s = 1.7876	2s = 1.7876	$\delta(\pi) = +0.1499$
	2p _x = 1.5729	2p σ = 2.7134	2p = 4.5635	$\delta = -0.3490$
	2p _y = 1.1405	2p π = 1.8501		
	2p _z = 1.8501			
O_2	1s = 1.9977	1s = 1.9977	1s = 1.9977	$\delta(\sigma) = -0.0859$
	2s = 1.7954	2s = 1.7954	2s = 1.7954	$\delta(\pi) = -0.2445$
	2p _x = 1.8582	2p σ = 3.2928	2p = 4.5373	$\delta = -0.3304$
	2p _y = 1.4346	2p π = 1.2445		
	2p _z = 1.2445			
C_1	1s = 1.9996	1s = 1.9996	1s = 1.9996	$\delta(\sigma) = +0.3502$
	2s = 0.9638	2s = 0.9638	2s = 0.9638	$\delta(\pi) = +0.1010$
	2p _x = 0.8373	2p σ = 1.6864	2p = 2.5854	$\delta = +0.4512$
	2p _y = 0.8491	2p π = 0.8990		
	2p _z = 0.8990			
C_2	1s = 1.9989		1s = 1.9989	$\delta = -0.4599$
	2s = 1.1870		2s = 1.1870	
	2p _x = 1.0799		2p = 3.2740	
	2p _y = 0.9621			
	2p _z = 1.2320			
C_3	1s = 1.9991		1s = 1.9991	$\delta = -0.2283$
	2s = 1.1767		2s = 1.1767	
	2p _x = 0.8847		2p = 3.0525	
	2p _y = 0.9440			
	2p _z = 1.2238			
H_1 ou H_2	1s = 0.7633			$\delta = +0.2367$
H_3 ou H_4	1s = 0.7785			$\delta = +0.2215$

Tableau II.6. (suite)

Anhydride malonique

O₁ ou O₂

1s = 1.9977	1s = 1.9977	1s = 1.9977	δ(σ) = -0.0878
2s = 1.7987	2s = 1.7987	2s = 1.7987	δ(π) = -0.2118
2p _x = 1.4473	2p _σ = 3.2914	2p = 4.5032	δ = -0.2996
2p _y = 1.8441	2p _π = 1.2118		
2p _z = 1.2118			

O₃

1s = 1.9977	1s = 1.9977	1s = 1.9977	δ(σ) = -0.5740
2s = 1.7717	2s = 1.7717	2s = 1.7717	δ(π) = +0.2208
2p _x = 1.1717	2p _σ = 2.8046	2p = 4.5838	δ = -0.3532
2p _y = 1.6329	2p _π = 1.7792		
2p _z = 1.2701			

C₁

1s = 1.9989		1s = 1.9989	δ = -0.5127
2s = 1.1937		2s = 1.1937	
2p _x = 0.9485		2p = 3.3201	
2p _y = 1.1015			
2p _z = 1.2701			

C₂ ou C₃

1s = 1.9996	1s = 1.9996	1s = 1.9996	δ(σ) = +0.3722
2s = 0.9484	2s = 0.9484	2s = 0.9484	δ(π) = +0.0888
2p _x = 0.8154	2p _σ = 1.6798	2p = 2.5910	δ = +0.4610
2p _y = 0.8644	2p _π = 0.9112		
2p _z = 0.9112			

H₁ ou H₂

1s = 0.7284			δ = +0.2716
-------------	--	--	-------------

Tableau II.6. (suite)

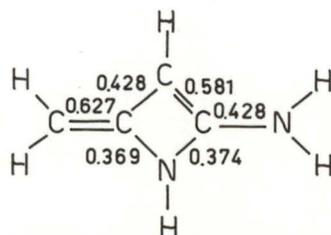
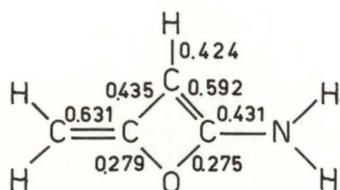
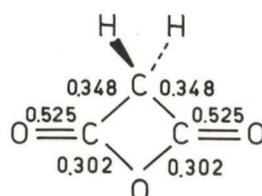
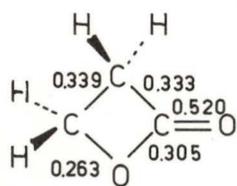
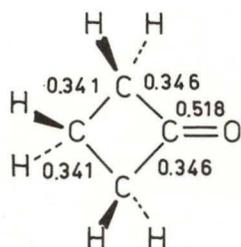
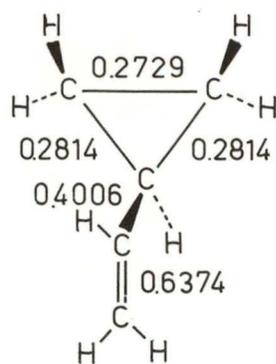
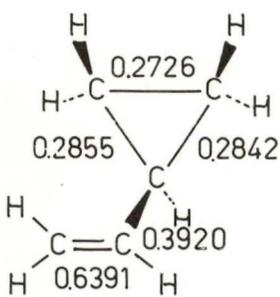
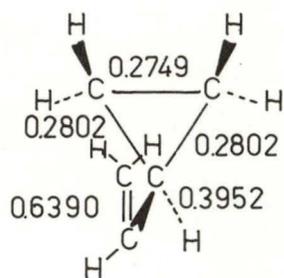
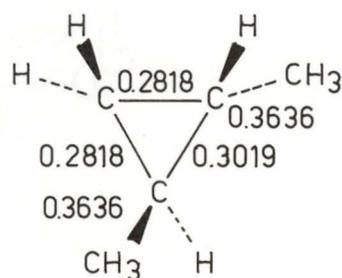
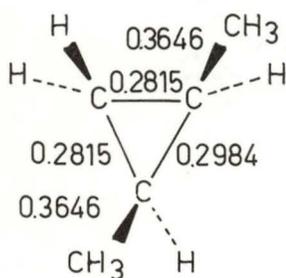
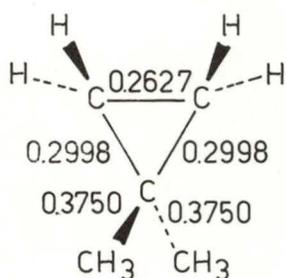
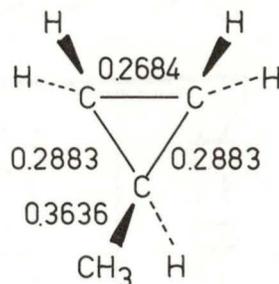
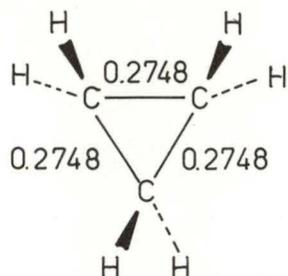
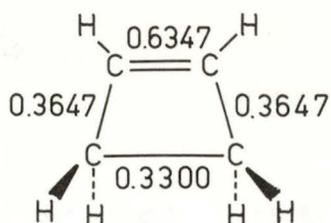
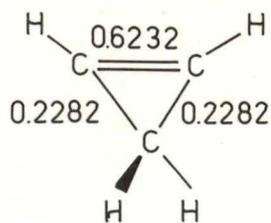
Amino-2 méthylène-4 azétine

N ₁	1s = 1.9974	1s = 1.9974	1s = 1.9974	δ(σ) = -0.5619
	2s = 1.3467	2s = 1.3467	2s = 1.3467	δ(π) = +0.1207
	2p _x = 1.0466	2p _σ = 2.2178	2p = 4.0971	δ = -0.4412
	2p _x ^y = 1.1712	2p _π = 1.8793		
	2p _z ^y = 1.8793			
N ₂	1s = 1.9973	1s = 1.9973	1s = 1.9973	δ(σ) = -0.7851
	2s = 1.3693	2s = 1.3693	2s = 1.3693	δ(π) = +0.1737
	2p _x = 1.1609	2p _σ = 2.4185	2p = 4.2448	δ = -0.6114
	2p _x ^y = 1.2576	2p _π = 1.8263		
	2p _z ^y = 1.8263			
C ₁	1s = 1.9995	1s = 1.9995	1s = 1.9995	δ(σ) = +0.1179
	2s = 0.9745	2s = 0.9745	2s = 0.9745	δ(π) = +0.1401
	2p _x = 0.9226	2p _σ = 1.9081	2p = 2.7680	δ = +0.2580
	2p _x ^y = 0.9855	2p _π = 0.8599		
	2p _z ^y = 0.8599			
C ₂	1s = 1.9987	1s = 1.9987	1s = 1.9987	δ(σ) = -0.0019
	2s = 0.9934	2s = 0.9934	2s = 0.9934	δ(π) = -0.3379
	2p _x = 0.9051	2p _σ = 2.0098	2p = 3.3477	δ = -0.3398
	2p _x ^y = 1.1047	2p _π = 1.3379		
	2p _z ^y = 1.3379			
C ₃	1s = 1.9993	1s = 1.9993	1s = 1.9993	δ(σ) = +0.0512
	2s = 0.9562	2s = 0.9562	2s = 0.9562	δ(π) = +0.0452
	2p _x = 1.0694	2p _σ = 1.9933	2p = 2.9481	δ = +0.0964
	2p _x ^y = 0.9239	2p _π = 0.9548		
	2p _z ^y = 0.9548			
C ₄	1s = 1.9990	1s = 1.9990	1s = 1.9990	δ(σ) = -0.2995
	2s = 1.1025	2s = 1.1025	2s = 1.1025	δ(π) = -0.1418
	2p _x = 1.0545	2p _σ = 2.1980	2p = 3.3398	δ = -0.4413
	2p _x ^y = 1.1435	2p _π = 1.1418		
	2p _z ^y = 1.1418			
H ₁	1s = 0.6979			δ = +0.3021
H ₂	1s = 0.6812			δ = +0.3188
H ₃	1s = 0.6682			δ = +0.3318
H ₄	1s = 0.8399			δ = +0.1601
H ₅	1s = 0.8108			δ = +0.1892
H ₆	1s = 0.8226			δ = +0.1774

Tableau II.6. (suite)

Amino-2 méthylène-4 oxétène

O	1s = 1.9980	1s = 1.9980	1s = 1.9980	$\delta(\sigma) = -0.4056$
	2s = 1.7980	2s = 1.7980	2s = 1.7980	$\delta(\pi) = +0.0809$
	2p _x = 1.0584	2p _{σ} = 2.6096	2p = 4.5287	$\delta = -0.3247$
	2p _x ^y = 1.5512	2p π = 1.9191		
	2p _z ^y = 1.9191			
N ₁	1s = 1.9973	1s = 1.9973	1s = 1.9973	$\delta(\sigma) = -0.7953$
	2s = 1.3718	2s = 1.3718	2s = 1.3718	$\delta(\pi) = +0.1806$
	2p _x = 1.1558	2p _{σ} = 2.4262	2p = 4.2456	$\delta = -0.6147$
	2p _x ^y = 1.2704	2p π = 1.8194		
	2p _z ^y = 1.8194			
C ₁	1s = 1.9995	1s = 1.9995	1s = 1.9995	$\delta(\sigma) = +0.1882$
	2s = 0.9797	2s = 0.9797	2s = 0.9797	$\delta(\pi) = +0.1283$
	2p _x = 0.9117	2p _{σ} = 1.8326	2p = 2.7043	$\delta = +0.3165$
	2p _x ^y = 0.9209	2p π = 0.8717		
	2p _z ^y = 0.8717			
C ₂	1s = 1.9988	1s = 1.9988	1s = 1.9988	$\delta(\sigma) = -0.0475$
	2s = 1.0086	2s = 1.0086	2s = 1.0086	$\delta(\pi) = -0.2954$
	2p _x = 0.9147	2p _{σ} = 2.0401	2p = 3.3355	$\delta = -0.3429$
	2p _x ^y = 1.1254	2p π = 1.2954		
	2p _z ^y = 1.2954			
C ₃	1s = 1.9994	1s = 1.9994	1s = 1.9994	$\delta(\sigma) = +0.1397$
	2s = 0.9645	2s = 0.9645	2s = 0.9645	$\delta(\pi) = +0.0178$
	2p _x = 1.0468	2p _{σ} = 1.8964	2p = 2.8786	$\delta = +0.1575$
	2p _x ^y = 0.8496	2p π = 0.9822		
	2p _z ^y = 0.9822			
C ₄	1s = 1.9991	1s = 1.9991	1s = 1.9991	$\delta(\sigma) = -0.3295$
	2s = 1.1104	2s = 1.1104	2s = 1.1104	$\delta(\pi) = -0.1120$
	2p _x = 1.0554	2p _{σ} = 2.2200	2p = 3.3320	$\delta = -0.4415$
	2p _x ^y = 1.1646	2p π = 1.1120		
	2p _z ^y = 1.1120			
H ₁	1s = 0.6658			$\delta = +0.3342$
H ₂	1s = 0.6589			$\delta = +0.3411$
H ₃	1s = 0.8336			$\delta = +0.1665$
H ₄	1s = 0.7939			$\delta = +0.2061$
H ₅	1s = 0.7977			$\delta = +0.2023$



II.3. Discussion des résultats.

II.3.1. Configurations et propriétés électroniques des petits cycles hydrocarbonés à 3 et 4 pièces.

II.3.1.1. Le cyclopropane

L'énergie totale du cyclopropane est évaluée à -116.4726 unités atomiques (u.a.), soit 1.2 u.a. au-dessus de la valeur expérimentale. Ce calcul en méthode de ROTHMAN rend compte de 99.54 % de l'énergie totale de HARTREE-FOCK estimée d'après le calcul de BÄSCH et ses collaborateurs et de 98.91 % de la valeur expérimentale. L'énergie de corrélation par électron est ainsi de 0.05040 u.a. et est caractéristique des systèmes contenant une liaison éthylénique. En effet, d'après le tableau I.5, cette énergie est de 0.04650 u.a. pour les systèmes saturés, de 0.05050 u.a. pour les systèmes contenant une liaison éthylénique et de 0.05250 u.a. pour ceux renfermant deux liaisons éthyléniques non conjuguées comme l'allène et l'acétylène.

L'énergie d'atomisation théorique est égale à 0.72 u.a. et doit être comparée à la valeur expérimentale de 1.07 u.a. L'erreur (0.35 u.a.) peut être attribuée à deux causes principales: la troncature de la base et la corrélation électronique. L'extension de la base abaisse l'énergie moléculaire d'environ 0.54 u.a. et dans une moindre mesure les énergies atomiques (0.10 u.a. pour le carbone et 0.003 u.a. pour l'hydrogène). En conséquence, on peut estimer que la troncature de la base est responsable de 70 % de l'erreur observée soit 0.22 u.a. L'erreur de corrélation serait ainsi d'environ 0.13 u.a..

Le calcul montre également que le cyclopropane est moins stable que son isomère aliphatique, le propène. La chaleur d'atomisation théorique est -11.98 kcal/mole comparée à une valeur expérimentale de -7.0 à $-7.86^{[40]}$ kcal/mole à 25°C . L'accord peut être considéré comme satisfaisant si l'on se rappelle que le calcul théorique fournit une différence d'énergie de molécules isolées au zéro absolu et néglige les vibrations résiduelles, les effets de base atomique et de corrélation électronique. Les valeurs expérimentales, par contre, sont des différences d'enthalpies mesurées à 25°C et elles tiennent compte des vibrations, des rotations et des interactions entre les molécules du système.

Les énergies de liaison théoriques $-\text{CH}$ (0.096335 u.a.) et $-\text{C}-\text{C}-$ (0.081976 u.a.) obtenues en prenant comme molécules de référence le méthane et l'éthane permettent de définir une tension de cycle de l'ordre de 0.10327 u.a. (66 kcal/mole).

L'analyse critique donnée dans le premier chapitre de ce travail permet de tirer des valeurs semi-empiriques d'énergies de formation et d'atomisation. En effet, l'excellente corrélation entre énergies d'atomisation théoriques et enthalpies d'atomisation expérimentales pour un grand nombre de système fournit la relation :

$$\Delta H^{\text{S.E.}} \text{ (kcal/mole)} = 57.9854 + 834.7990 \Delta E^{\text{Th.}} \text{ (u.a.)}$$

L'avantage de cette relation est de fournir une meilleure estimation des propriétés thermodynamiques de systèmes inconnus que les résultats purement théoriques. Dans le cas du cyclopropane, ce procédé précise une chaleur d'atomisation de 659.5 kcal/mole, une chaleur d'isomérisation en propène de 15.7 kcal/mole et une tension de cycle de 28.1 kcal/mole.

Tableau II.7. Interprétation du spectre photoélectronique du cyclopropane.

I _{exp.} (eV) [44]	1ère hypothèse			2ème hypothèse			3ème hypothèse		
	Transition	I _{calc.} (eV)		Transition	I _{calc.} (eV)		Transition	I _{calc.} (eV)	
		a	b		a	b		a	b
10.53	$^1A_1 \rightarrow ^2E'$	13.95	11.71	$^1A_1 \rightarrow ^2E'$	13.95	11.71	$^1A_1 \rightarrow ^2E'$		
								13.95	11.7
11.3				$^1A_1 \rightarrow ^2E''$	15.59	13.09	$^1A_1 \rightarrow ^2E'$		
13.2	$^1A_1 \rightarrow ^2E''$	15.59	13.09	$^1A_1 \rightarrow ^2A_1'$	18.70	15.70	$^1A_1 \rightarrow ^2E''$	15.59	13.09
15.7	$^1A_1 \rightarrow ^2A_1'$	18.70	15.7	$^1A_1 \rightarrow ^2A_2''$	20.01	16.80	$^1A_1 \rightarrow ^2A_1'$	18.70	15.7
18									
18.8	$^1A_1 \rightarrow ^2A_2''$	20.01	16.8	$^1A_1 \rightarrow ^2E'$	23.77	19.97	$^1A_1 \rightarrow ^2A_2''$	20.01	16.8

a. Valeur théorique.

b. Valeur empirique obtenue par la correction de 16% appliquée à la valeur théorique.

Les estimations expérimentales (par ailleurs, peu précises) sont respectivement 675.0 kcal/mole ^[41], 7.8 kcal/mole ^[40] et 27.5 kcal/mole ^[42]. La tension de cycle estimée d'après la chaleur d'isomérisation en propène, est de 25 kcal/mole ^[43]

Les énergies d'orbitales peuvent être corrélées aux potentiels d'ionisation. Le spectre photoélectronique du cyclopropane présente des pics à 10.53, 11.3, 13.2 et 15.7 eV ^[44]. D'autres mesures fournissent respectivement les valeurs de 9.96, 11.05, 12.27, 15.17, 16.17, 16.52 et 18.8 eV. ^[45] Les énergies d'orbitales se situent à 13.95 ($3e'$), 15.59 ($1e''$), 18.70 ($3a_1'$), 20.01 ($1a_2''$) et à 23.77 ($2e'$). Les niveaux $3e'$, $1e''$ et $2e'$ sont doublement dégénérés. Trois interprétations plausibles peuvent être tirées de ce spectre photoélectronique. On sait que les potentiels d'ionisation calculés dans l'approximation de KOOPMANS sont surestimés : d'environ 16 %. En appliquant cette correction, nous obtenons la première hypothèse du tableau II.7. Dans cette hypothèse, on n'interprète pas la transition à 11.3 eV. Une seconde hypothèse revient à admettre que les résultats théoriques sont peu précis et que le pic à 11.3 eV correspond à la seconde transition ($^1A_1 \rightarrow ^2E_1$). Une troisième possibilité implique que les ions positifs ($^2E'$, $^2E''$) présentent un effet JAHN-TELLER. Dans ces conditions, les pics observés à 10.53 eV et 11.3 eV seraient les résultantes de la levée de dégénérescence par distorsion moléculaire de l'ion positif. Le manque de résolution du spectre ne permet pas d'observer ce phénomène pour la seconde transition ($^1A_1 \rightarrow ^2E_1$). La troisième est la plus probable ; en effet, il est difficile de négliger l'effet JAHN-TELLER dans un ion très symétrique. De plus, elle fournit un excellent accord avec les données expérimentales.

Les relations entre la configuration électronique et les loges de liaison du cyclopropane sont obtenues par l'étude de ses orbitales moléculaires. On trouve :

- 3 orbitales ($1a_1'$, le' dégénéré) de basse énergie (~ 310 eV) qui décrivent à raison de 99.98 % les loges K associées aux couches internes des atomes de carbone.

- 3 orbitales relatives aux liaisons -C-C- (l'orbitale de valence $2a_1'$ d'énergie la plus basse et la dernière orbitale occupée doublement dégénérée $3d'$). Ces orbitales ne contribuent qu'à raison de 8 % aux liaisons -C-H.

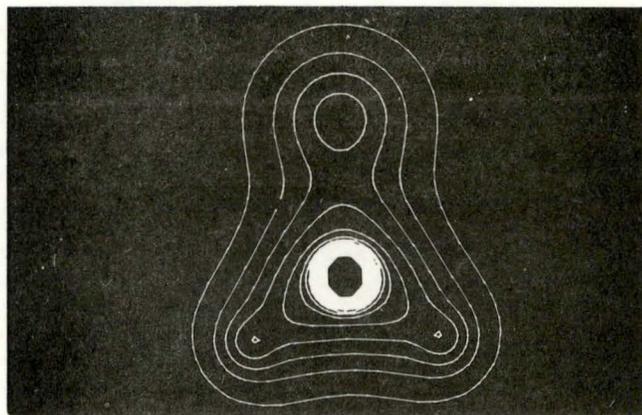
- 6 orbitales (les orbitales $1a_2''$, $3a_1'$ et 2 orbitales doublement dégénérées $2e'$, $1e''$) qui décrivent les liaisons -C-H. Ces orbitales donnent lieu à une charge négative ($0.42e^-$) sur l'atome de carbone et une charge positive sur chaque hydrogène ($-0.21e^-$). A titre de comparaison, la charge du carbone est $0.40e^-$ dans l'éthylène et $0.56e^-$ dans l'éthane. L'hybridation est $sp^{2.85}$ à comparer à $sp^{1.95}$ dans l'éthylène et $sp^{2.74}$ dans l'éthane. Les populations de recouvrement des liaisons -C-C- sont plus basses dans le cyclopropane (0.2748) que dans l'éthane (0.3390) et dans l'éthylène (0.6276) en parfait accord avec la faiblesse de ces liaisons due aux tensions du cycle cyclopropanique et avec les valeurs estimées des énergies de liaison (respectivement 66.7, 85.4 et 117.8 kcal/mole) [46].

Différentes coupes dans la densité électronique du cyclopropane sont représentées dans la figure 12. Elles laissent apparaître un "trou" de densité électronique au centre du cycle et une légère augmentation en dehors de la ligne joignant les atomes de carbone. Il n'existe pas de détermination expérimentale de la densité électronique du cyclopropane. Seules des études de différences de densité pour le cis 1,2,3 tricyanocyclopropane ont été décrites dans la littérature [47,48]. Elles présentent trois pics situés à l'extérieur du cycle. Il faut, cependant, insister sur le fait que les courbes de différences de densité ne sont pas comparables à celles de densités

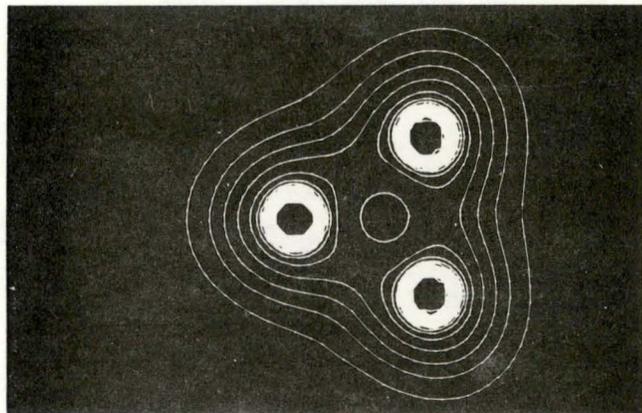
totales. En particulier, les positions des maxima ne sont pas les mêmes. Ils sont, comme le montre la théorie et le confirment nos résultats, plus proches de la liaison -C-C- pour les densités totales.

Cyclopropane

Plan bissecteur perpendiculaire
au plan de la molécule.

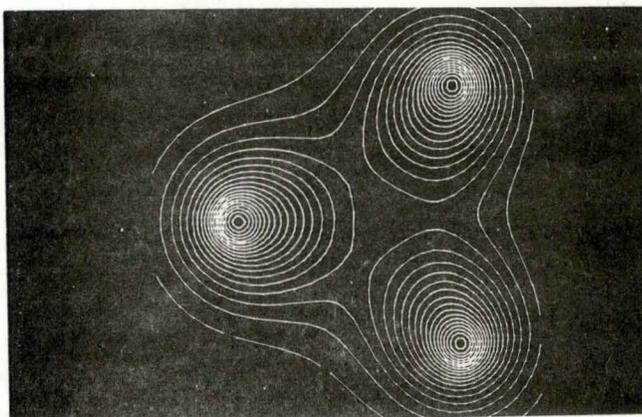


Plan de la molécule.



Plan parallèle au plan de la
molécule

$$d = 1.71 \text{ u.a.} = 0.905 \text{ \AA}$$



II.3.1.2. Les alkyl- et vinyl-cyclopropanes.

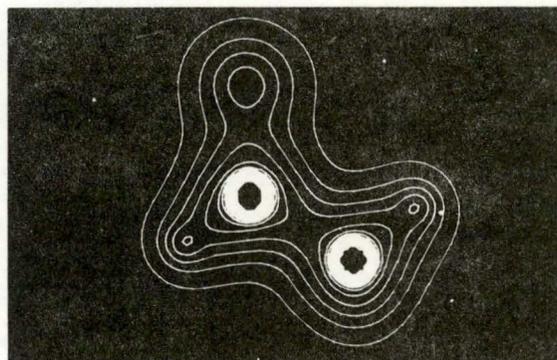
Le tableau II.8 groupe les énergies totales, les énergies d'atomisation théoriques, semi-empiriques et expérimentales des composés étudiés. Le 1-1' diméthylcyclopropane est plus stable que les dérivés substitués en 1-2. Le dérivé 1-2 trans est, lui-même, plus stable d'environ 2 kcal/mole que le dérivé cis. Il n'existe pas d'évidence expérimentale de ce fait, mais la différence de stabilité est du même ordre de grandeur que celle observée pour le 1-2 diméthyl 3-3' dichlorocyclopropane [49].

On remarque que l'attachement des groupes méthyles diminue régulièrement la tension du cycle. L'ordre de grandeur de l'effet est 5 kcal/mole d'après le calcul théorique et 6.5 kcal/mole d'après la relation semi-empirique du paragraphe II.3.1.1. Il apparaît, en outre, que cet effet est additif (~ 15 kcal/mole pour le 1-1' diméthylcyclopropane et ~ 13 kcal/mole pour le 1-2 trans diméthylcyclopropane). Le désaccord pour le 1-2 cis diméthylcyclopropane (~ 10 kcal/mole) est dû à la proximité des groupes méthyles en cis du plan cyclopropanique.

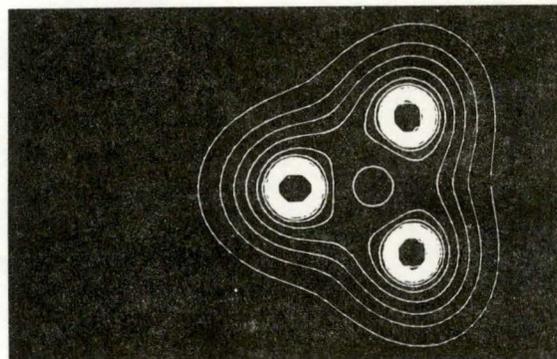
Le gain de stabilité est plus important pour le groupe vinyle que pour le groupe méthyle. Il est, en effet, de 10 kcal/mole lorsque les conditions propices à la conjugaison du vinyle et du cyclopropane sont remplies, comme nous le discutons dans la dernière partie de ce paragraphe.

Les moments dipolaires calculés sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales connues comme le montre le tableau II.5. Certaines coupes de densités électroniques sont représentées dans les figures 13 et 14.

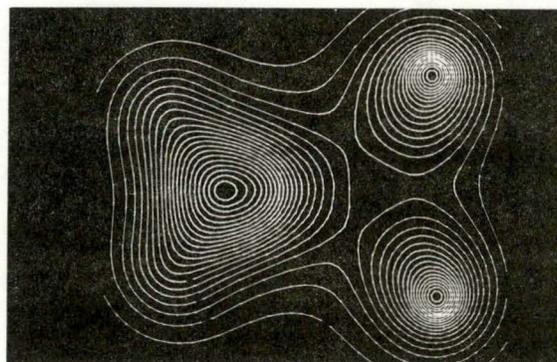
Plan bissecteur perpendiculaire au plan de la molécule et passant par le carbone du groupe méthyl.



$$d = 0$$

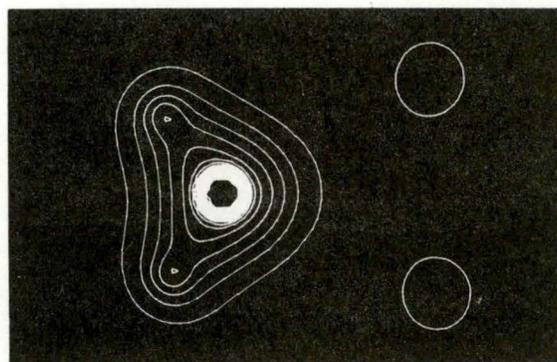


$$d = 1.71 \text{ u.a.} \\ = 0.905 \text{ \AA}$$



Plans parallèles au plan de la molécule

$$d = 2.45 \text{ u.a.} \\ = 1.296 \text{ \AA}$$

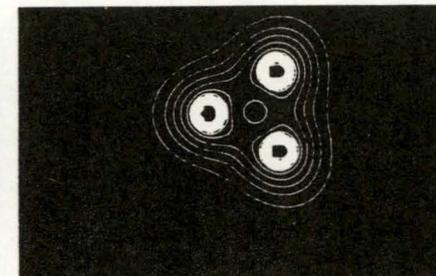
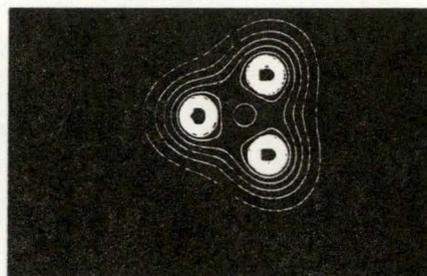
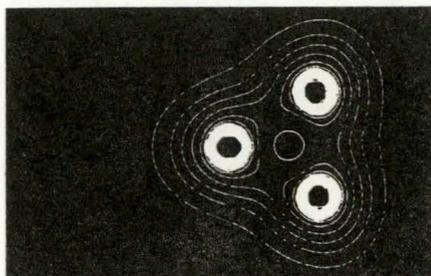


1,1' diméthylcyclopropane

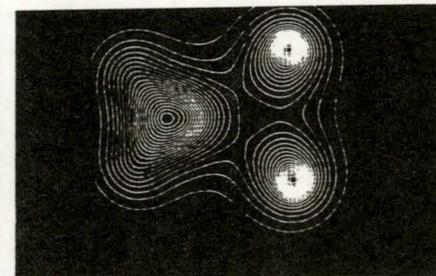
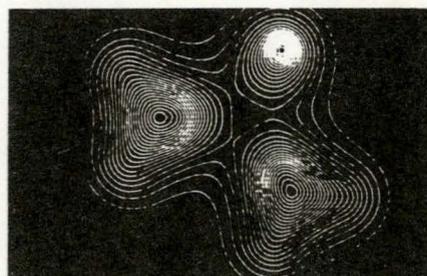
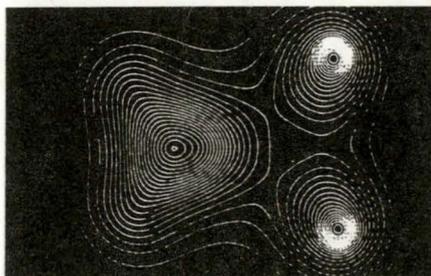
1,2 cis diméthylcyclopropane

1,2 trans diméthylcyclopropane

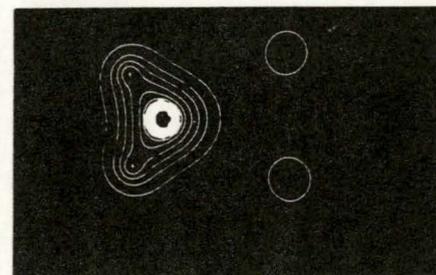
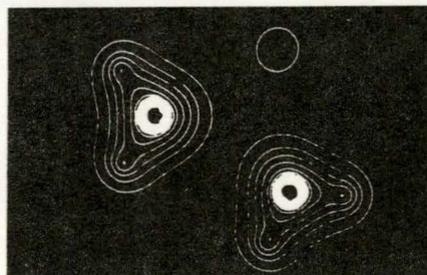
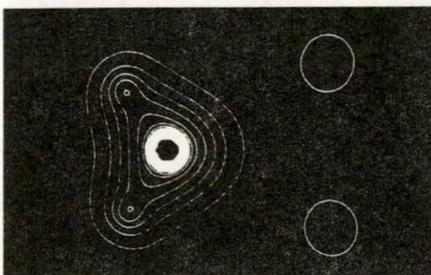
$d = 0$



$d = 1.71 \text{ u.a.}$
 $= 0.905 \text{ \AA}$



$d = 2.45 \text{ u.a.}$
 $= 1.296 \text{ \AA}$



Plans parallèles au plan de la molécule

Tableau II.8. Energies d'atomisation et tensions de cycles théoriques, semi-empiriques et expérimentaux.

	énergie totale u.a.	énergie d'atomisation				tension de cycle			
		théorique		semi- empirique	exp.	théorique		semi- empirique	exp.
		u.a.	kcal/m	kcal/m	kcal/m	u.a.	kcal/m	kcal/m	kcal/m
Cyclopropane	-116.4726	0.7206	451.8	659.5	675.0	0.1032	64.7	28.1	27.5
Méthyl- cyclopropane	-155.3391	1.0031	628.9	895.4	-	0.0953	59.7	21.5	-
1,1'diméthyl- cyclopropane	-194.2082	1.2882	807.7	1133.4	-	0.0848	53.2	12.7	-
1,2 cis diméthyl- cyclopropane	-194.2020	1.2521	803.8	1128.2	-	0.0910	57.1	17.9	-
1,2 trans dimé- thyl cyclopropane	-194.2053	1.2853	805.9	1130.9	-	0.0877	55.0	15.3	-
cis vinyl- cyclopropane	-193.0146	1.0886	682.6	966.7	-	0.0940	58.9	20.5	-
gauche vinyl- cyclopropane	-193.0113	1.0813	680.5	963.9	-	0.0970	60.8	23.3	-
trans vinyl- cyclopropane	-193.0166	1.0906	683.8	968.4	-	0.0920	57.7	18.8	-

On y observe une légère augmentation de densité au voisinage des carbones cyclopropaniques substitués. Parallèlement, on remarque un accroissement des populations de recouvrement adjacentes (cyclopropane=0.2748, méthylcyclopropane=0.2883, 1,1-diméthylcyclopropane=0.2998, 1-2 cis diméthylcyclopropane=0.2984, 1-2 trans diméthylcyclopropane=0.3019, cis vinylcyclopropane=0.2802, gauche vinylcyclopropane=0.2855 (ou 0.2842) trans vinylcyclopropane=0.2824).

Les liaisons -C-C- entre le cycle et les groupes méthyles sont semblables à celles des systèmes saturés (0.3636 à 0.3750 pour la liaison $C_{\text{cycle}}-C_{\text{Méthyle}}$, 0.3694 dans le n-butane^[24]). La liaison $C_{\text{cycle}}-C_{\text{vinyle}}$ est plus forte que dans les composés aliphatiques (0.3920 à 0.4006 pour les vinylcyclopropanes, 0.3724 pour la liaison -C-C= dans le propène). Cet effet est dû à la conjugaison importante des groupes vinyle et cyclopropyle.

Le vinylcyclopropane a été étudié dans trois conformations différentes. De récentes déterminations expérimentales^[50] admettent un équilibre entre la forme trans (180°) et une forme gauche (60°) moins stable de 1.1 kcal/mole. Notre résultat démontre la stabilité du trans vinylcyclopropane et prédit, de plus, que la forme gauche étudiée (90°) est moins stable que le cis vinylcyclopropane (0°). Notons que ce résultat n'exclut pas la possibilité d'existence d'une forme gauche plus stable que la forme cis. En effet, l'étude du phénomène de délocalisation électronique montre son origine complexe. Ainsi, la délocalisation des électrons π dans les systèmes insaturés peut être mise en évidence par l'étude de certaines caractéristiques de ces composés: en particulier, leur énergie totale, leurs premiers potentiels d'ionisation et leurs transferts de charges intramoléculaires. La valeur de ces quantités est reprise dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Caractéristiques des conformations du cyclopropane.

Forme	Energie totale (u.a.)	Potentiel d'ionisation (u.a.)	Charge nette totale du groupe vinyl	Charge nette π du groupe vinyl
Cis (0°)	-193.0146	-0.4280	-0.0048	+0.4813
Gauche (90°)	-193.0113	-0.4424	+0.0055	+0.3180
Trans (180°)	-193.0166	-0.4278	+0.0001	+0.4910

La délocalisation a pour effet d'abaisser l'énergie totale et le premier potentiel d'ionisation. On observe ainsi que le potentiel d'ionisation de l'orbitale π du groupe vinyle passe de 0.4647 u.a. dans l'éthylène à 0.4424 u.a. dans la forme gauche et à 0.4280 u.a. et 0.4278 u.a. dans les formes cis et trans où la conjugaison est théoriquement possible. Cette diminution est parallèle à un effet électrocapteur des électrons π de la dernière orbitale occupée du vinyle par le groupe cyclopropanique. La charge vinylique passe en effet de 2.0 dans l'éthylène à 1.6819 dans la forme gauche et à 1.5187 et 1.5082 dans les formes cis et trans. Par contre, l'étude de la charge totale du vinyle montre que l'effet du cyclopropane est électrodonneur ($-0.0048 e^-$) dans la forme cis, neutre dans la forme trans ($+0.0001 e^-$) et électrocapteur dans la forme gauche ($+0.0055 e^-$).

Il apparaît ainsi que parallèlement à l'effet de délocalisation des électrons π du vinyle vers le cycle, on observe un effet de délocalisation des électrons σ dont le sens dépend de la conformation et des possibilités de recouvrement des orbitales. On peut ainsi expliquer la présence d'une forme gauche aux environs de 60° où les effets de délocalisation des électrons σ et π se contrebalancent.

II.3.1.3. Le cyclopropène et le cyclobutène

Dans ce paragraphe, nous décrivons la structure électronique du cyclopropène et du cyclobutène afin d'étudier le comportement de la liaison éthylénique dans ces composés et les possibilités de délocalisation avec les groupes méthylènes.

L'énergie moléculaire du cyclopropène est de -115.2713 u.a. soit 0.49 u.a. au-dessus de la limite HARTREE-FOCK estimée d'après les résultats de BASOH et de ses collaborateurs [35] et 1.16 u.a. au-dessus de la valeur expérimentale. L'énergie d'atomisation est ainsi calculée égale à 0.51 u.a., à comparer à la valeur expérimentale, 0.82 u.a. L'erreur est due aux effets de base et de corrélation dans un rapport identique à celui du cyclopropane. Le calcul théorique prédit une tension de cycle de 75 kcal/mole. Le procédé semi-empirique décrit précédemment fournit la valeur de 43 kcal/mole, en bon accord avec les estimations expérimentales (~ 52 kcal/mole) [42].

L'énergie moléculaire du cyclobutène est -154.1878 u.a. On ne dispose pas de valeurs théoriques en méthode de HARTREE-FOCK pour préciser exactement la part des erreurs dues aux effets de base et de corrélation.

Les moments dipolaires sont bien calculés, 0.58 Debyes pour le cyclopropène et 0.12 Debyes pour le cyclobutène. Les valeurs expérimentales sont respectivement 0.45 [51] et 0.13 [52] Debyes. Le sens du moment dipolaire va de la double liaison (extrémité positive) vers le groupe méthylène (extrémité négative) dans le cyclopropène et en sens inverse dans le cyclobutène.

L'intérêt de ces composés est de posséder une liaison π de caractère éthylénique qui peut se conjuguer avec les groupes méthylènes adjacents. En effet, chaque méthylène fournit deux "pseudo"-électrons π au système électronique π , dans le sens où ces électrons π sont décrits par des orbitales antisymétriques vis-à-vis du plan formé par les atomes de carbone. Le tableau II.6 montre que le groupement méthylène est accepteur π dans le cyclopropène et donneur π dans le cyclobutène. En effet, les orbitales des carbones éthyléniques présentent une charge positive ($-0.022e^-$) dans le cyclopropène et une charge négative ($+0.002e^-$) dans le cyclobutène.

Il n'existe pas de preuve expérimentale directe de cette interaction entre les électrons π et les groupes méthylènes. Il faut cependant signaler qu'elle se présente comme un argument en la faveur des effets de conjugaison du groupement cyclopropyle avec les groupements insaturés, comme on l'observe dans le trans-diphénylcyclopropane. Il apparaît ici que cette conjugaison serait due essentiellement aux méthylènes qui interagissent avec le système insaturé par leurs orbitales $2p_z$ et les combinaisons antisymétriques des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène. Ajoutons également que le cyclopropène polymérise facilement au contraire du tétrafluorocyclopropène. Notre calcul interprète ce fait par la délocalisation électronique. Les électrons π sont relativement délocalisés et libres dans le cyclopropène mais fortement localisés par l'effet électrocapteur du fluor dans le tétrafluorocyclopropène. Il faut également remarquer que les niveaux monoélectroniques associés à ces "pseudo"-orbitales π présentent les caractéristiques des niveaux électroniques π . Ils s'étendent de -0.569 u.a. à -0.448 u.a. pour le cyclopropène, de -0.708 u.a. à -0.439 u.a. dans le cyclobutène. A titre d'exemple, le domaine π couvre la région s'étendant de -0.602 u.a. à -0.361 u.a. dans la cytosine [27]

Ce fait est facilement interprété; l'électron π évoluant, en moyenne, à une plus grande distance du squelette moléculaire, le champ est créé principalement par les autres électrons π et est très semblable d'une molécule à l'autre.

Les indices théoriques sont en bon accord avec les mesures expérimentales. En effet, comme le postulent les procédés semi-empiriques et comme le démontre le tableau II.10 la population de recouvrement est anticorrélée à la longueur de liaison. La corrélation directe entre les populations de recouvrement σ et les longueurs de liaison s'interprète par les répulsions importantes subies par les électrons localisés. Dans ce sens, le raccourcissement de la liaison -C-C- dans le cyclopropène (1.515 Å) par rapport au cyclopropane (1.524 Å) est parallèle aux populations de recouvrement (0.2882 et 0.2748, respectivement). Il apparaît ainsi que les contributions σ et π agissent de façon opposée sur la force de la liaison dans le cyclopropène et le cyclobutène.

Tableau II.10. Relation entre populations de recouvrement et longueurs de liaison.

Molécule	Longueur de liaison (Å)	Population de recouvrement		
		σ	π	totales
Cyclopropène	1.28 ± 0.04	0.3467	0.2764	0.6232
Cyclobutène	1.33 ± 0.04	0.3724	0.2623	0.6347
Ethylène	1.35 ± 0.01	0.3768	0.2508	0.6276

II.3.2. Configurations et Propriétés électroniques de systèmes hétéroatomiques contenant un cycle à quatre pièces.

Dans ce paragraphe, nous étudierons les relations entre la structure électronique, la stabilité et la réactivité chimique de 5 molécules contenant un cycle à 4 pièces : la cyclobutanone, la β -propiolactone, l'anhydride malonique, l'amino-2-méthylène-4-oxétène et l'amino-2-méthylène-4-azétine.

II.3.2.1. Les configurations électroniques et les énergies d'orbitales

La cyclobutanone et la β -propiolactone sont des systèmes isoélectroniques. Il en va de même pour l'anhydride malonique, l'amino-2-méthylène-4-oxétène et l'amino-2-méthylène-4-azétine.

Il est donc aisé de comparer les énergies d'orbitales dans chacun de ces deux groupes.

Nous donnons, ci-dessous, les configurations électroniques des cinq composés.

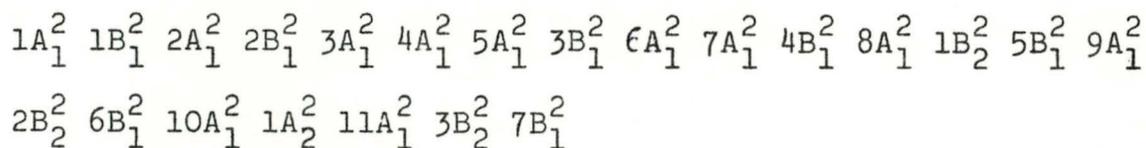
Cyclobutanone, symétrie C_{2v} .

$1A_1^2$ $2A_1^2$ $3A_1^2$ $1B_1^2$ $4A_1^2$ $5A_1^2$ $6A_1^2$ $2B_1^2$ $7A_1^2$ $8A_1^2$ $1A_2^2$ $3B_1^2$ $9A_1^2$ $1B_2^2$ $2A_2^2$
 $4B_1^2$ $10A_1^2$ $3A_2^2$ $5B_1^2$

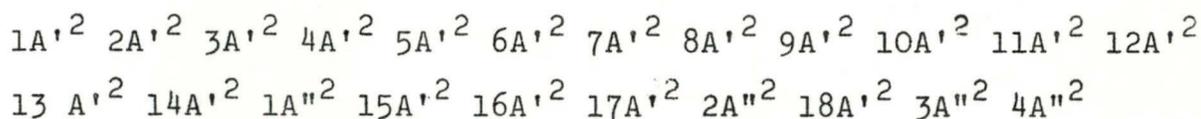
β -propiolactone, symétrie C_s .

$1A'^2$ $2A'^2$ $3A'^2$ $4A'^2$ $5A'^2$ $6A'^2$ $7A'^2$ $8A'^2$ $9A'^2$ $1A''^2$ $10A'^2$ $11A'^2$
 $12A'^2$ $13A'^2$ $2A''^2$ $3A''^2$ $14A'^2$ $15A'^2$ $16A'^2$

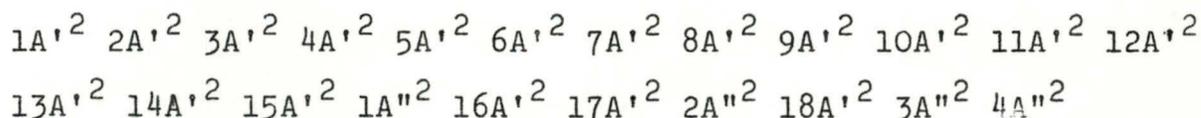
Anhydride malonique, symétrie C_{2v} .



Amino-2-méthylène-4-oxétène, symétrie C_s .



Amino-2-méthylène-4-azétine, symétrie C_s .



Dans le premier groupe, les cinq premières orbitales correspondent aux couches internes des atomes de carbone et d'oxygène (loges $1s$), en première approximation non perturbées par la liaison chimique. Ces orbitales ont pratiquement la même énergie que les orbitales correspondantes dans les atomes isolés.

De même, les six premières orbitales des molécules du second groupe correspondent aux loges $1s$ des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Les orbitales suivantes ne peuvent être identifiées à des loges de liaison. En première approximation, cependant, chaque orbitale moléculaire peut être associée plus particulièrement à une loge de liaison partagée (liaisons C-O, C-C, C-N, C-H), non partagée (paires libres de l'oxygène) ou à une loge de liaison π .

Contrairement à l'opinion généralement admise, les orbitales qui décrivent les électrons π ou les paires libres se mélangent aux orbitales de liaison dans l'échelle énergétique.

Notons cependant que la dernière orbitale occupée décrit toujours, soit des électrons π complètement délocalisés, soit une paire libre partiellement délocalisée sur la molécule. Ainsi, dans la cyclobutanone et l'anhydride malonique, l'ionisation arrache un électron participant respectivement à raison de 46 % et de 72 % aux paires libres de l'oxygène exocyclique de ces composés. Dans les autres molécules le potentiel d'ionisation s'identifie à l'énergie d'une orbitale π (ou pseudo- π pour la β -propiolactone). Notons encore que, dans la β -propiolactone, on calcule un second potentiel d'ionisation de caractère n égal à 13.3 eV, soit très voisin du premier potentiel situé à 13.16 eV.

II.3.2.2. La densité électronique et les indices statiques.

Les fonctions d'onde obtenues par la méthode de ROOTHAAAN permettent de calculer la densité électronique des molécules étudiées en tout point de l'espace.

Nous présentons dans la figure 15 trois coupes de densité électronique pour chaque composé, respectivement calculées dans le plan moléculaire et dans deux plans parallèles au premier et situés à 0.529 et 0.942 Å.

La charge totale correspondant à la densité électronique peut être découpée en charges d'atomes et de liaison par la technique de MULLIKEN. Nous schématisons dans la figure 16 les résultats de l'analyse de population.

Les moments dipolaires sont en bon accord avec les valeurs expérimentales connues. Les distributions de charges permettent également de rendre compte de la réactivité des composés comme nous le montrerons dans le paragraphe suivant.

Plans parallèles au plan de la molécule

Cyclobutanone

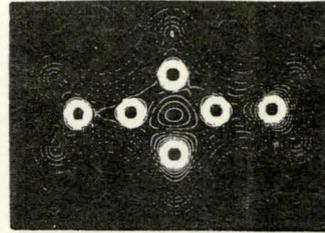
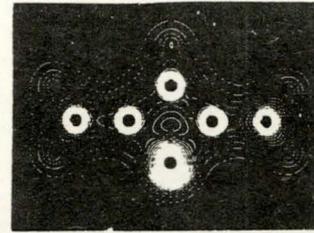
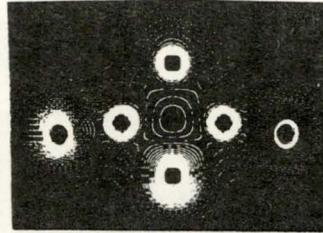
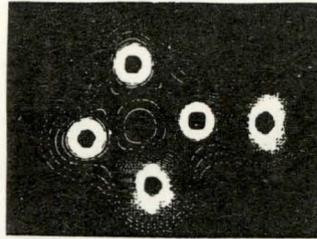
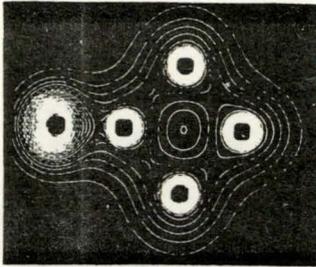
β propiolactone

Anhydride malonique

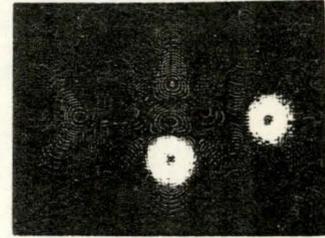
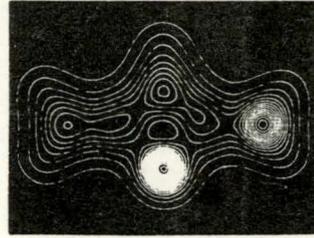
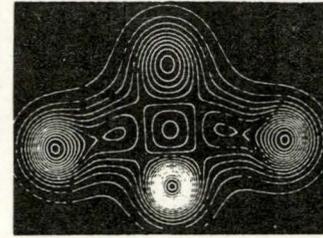
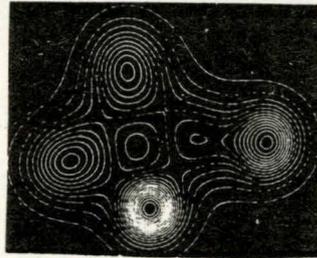
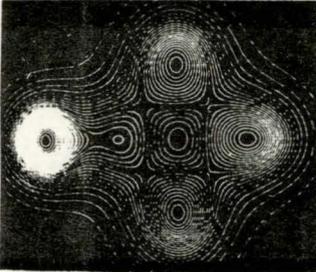
Amino-2 méthylène-4 oxétène

Amino-2 méthylène-4 azétine

$d=0$



$d=1.0$ u.a.
 $=0.529 \text{ \AA}$



$d=1.78$ u.a.
 $=0.942 \text{ \AA}$

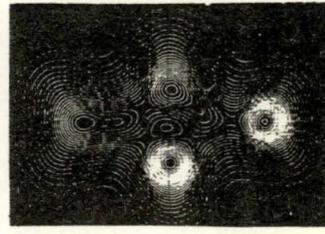
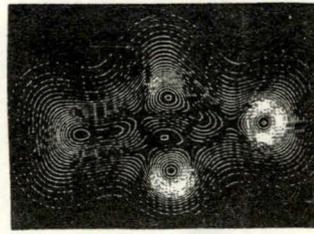
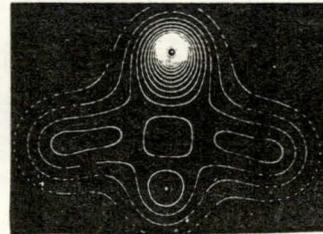
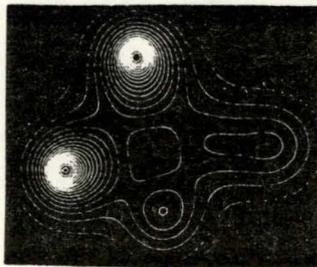
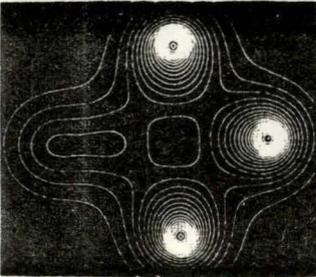
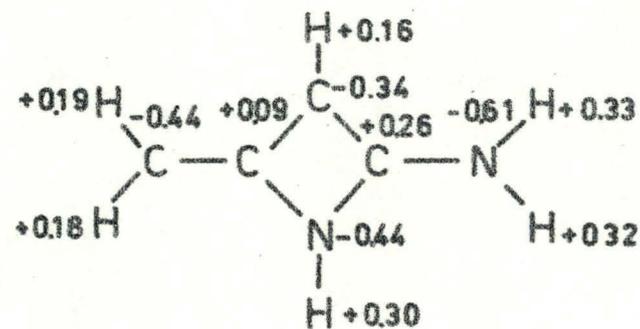
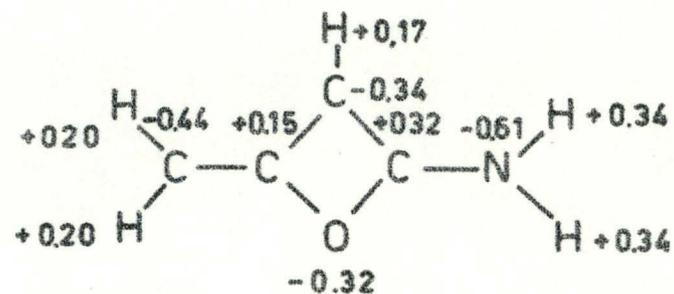
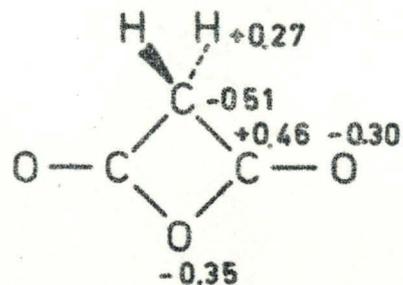
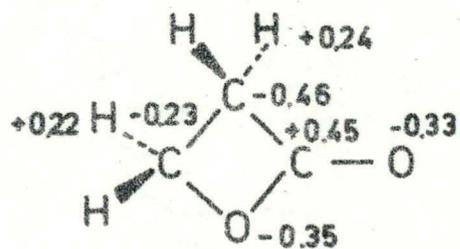
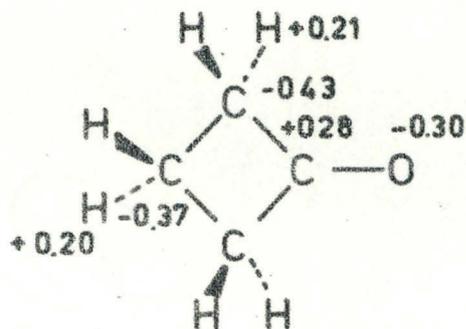


FIG. 15

FIG. 16

charges nettes



D'autre part, les populations de recouvrement sont liées aux forces de liaison et peuvent être corrélées aux longueurs de liaison et aux fréquences caractéristiques de vibration.

De plus, elles permettent d'obtenir des renseignements sur les modes d'ouverture du cycle à quatre pièces.

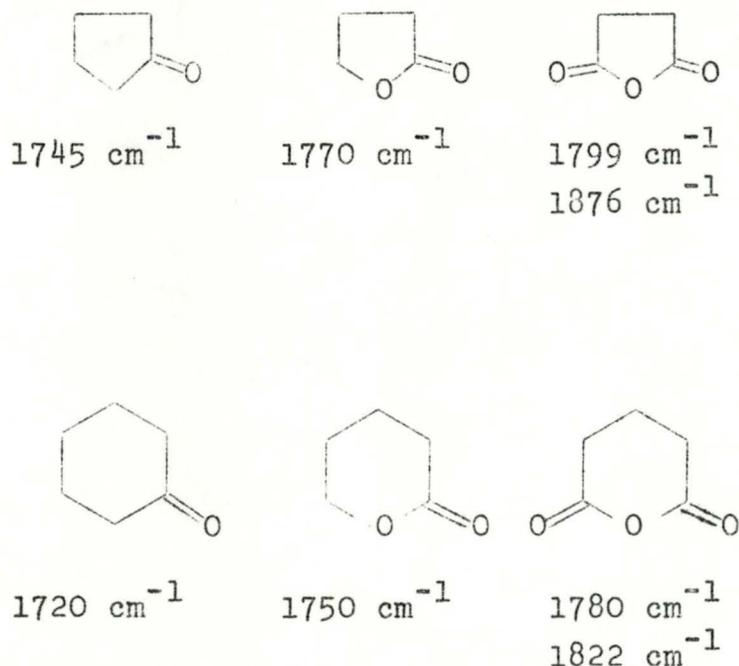
Il faut noter ici que ces effets sont trop faibles pour permettre de prévoir la réactivité des molécules étudiées mais qu'ils peuvent cependant être utilisés pour interpréter leur comportement chimique.

On connaît avec précision la géométrie de la molécule de cyclobutanone^[53]. La différence entre les longueurs de la liaison C_1C_2 et C_2C_3 se retrouve dans les populations de recouvrement. De plus, la diminution de la densité électronique entre les carbones C_2 et C_3 est à mettre en relation avec le mouvement du groupe $-CH_2$ en dehors du plan formé par les atomes de carbone, mis en évidence expérimentalement. Enfin, la fréquence de vibration du groupe carbonyle évolue parallèlement aux populations de recouvrement comme le montrent les exemples ci-dessous :

Cyclobutanone	[55] $\nu_{C=O}$	= $1775 \pm 8.5 \text{ cm}^{-1}$
	Population de Recouvrement	= 0.518
β -propiolactone	[56] $\nu_{C=O}$	= 1841 cm^{-1}
	Population de Recouvrement	= 0.520

La population de recouvrement d'un groupe $C=O$ de l'anhydride malonique vaut 0.525. On doit donc s'attendre à une augmentation parallèle de la fréquence caractéristique ce que laissent

supposer les résultats expérimentaux obtenus sur des cycles semblables à cinq et à six pièces.

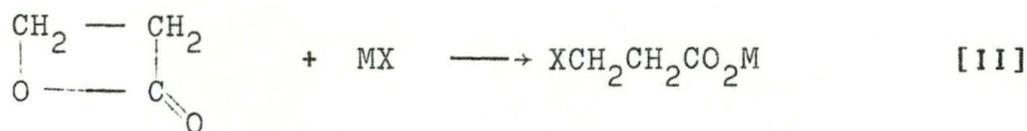


II.3.2.3. Corrélation entre la structure électronique et la réactivité.

L'anhydride malonique, non isolé à l'heure actuelle est le moins stable des composés étudiés. Son énergie d'atomisation est égale à 249.6 kcal/mole alors que celles de la β -propiolactone et de la cyclobutanone valent respectivement 352.6 et 529.4 kcal/mole.

L'amino-2-méthylène-4-oxétène et l'amino-2-méthylène-4-azétine dont on admet l'existence comme intermédiaires de réaction [57,58] ont des chaleurs d'atomisation respectivement égales à 425.0 et 476.9 kcal/mole.

Les indices statiques définis dans le premier chapitre peuvent être reliés à la réaction des molécules étudiées.



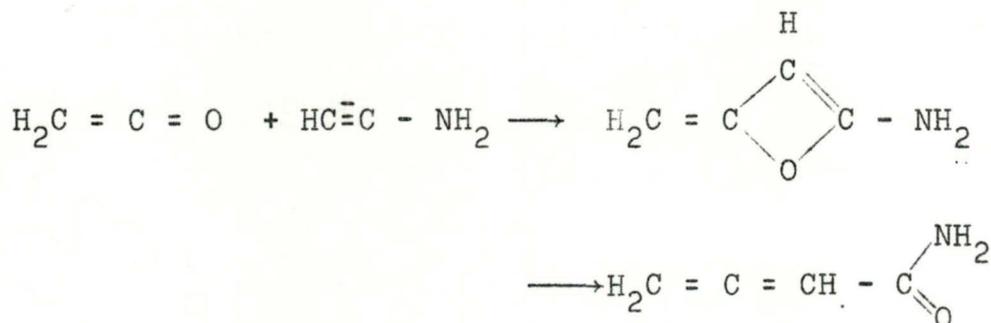
Le calcul théorique des populations de recouvrement montre que l'ouverture de cycle au niveau de la liaison oxygène-carbonyle (indice = 0.305)(réaction I) est légèrement défavorisée par rapport à une rupture de la liaison oxygène-alkyle (indice = 0.263), mais beaucoup plus probable que des réactions au niveau des liaisons C_1C_2 (indice = 0.333) et C_2C_3 (0.339).

Dans une réaction de type II, si le réactif MX réagit sous forme ionique (M^+X^-), la répartition des charges électroniques permet de prévoir l'attachement de l'anion au carbone β (charges des groupement $\text{CH}_2 = +0.19|e^-|$ en β et $+0.02|e^-|$ en γ).

C'est ce que l'on observe dans les réactions de la β -propiolactone avec les sels d'acides organiques ou inorganiques et avec les sels de phénols, thiophénols et mercaptans. L'hydrolyse et l'alcoolyse en solution neutre se passe dans les mêmes conditions. [63].

Dans une réaction de type I, on prédit que le groupement de caractère positif (M) se fixera sur l'oxygène cyclique relativement plus négatif que l'oxygène carbonyle, en accord avec les données expérimentales sur les réactions des acides carboxyliques chlorés et du chlorure de thionyle.

L'amino-2-méthylène-4-oxétène n'a jamais été isolé mais est supposé intervenir comme intermédiaire dans la réaction des cétènes avec les ynamines où il s'isomérise en un dérivé de l'allène: [58].



Ce résultat s'interprète aisément par la faible valeur de la population de recouvrement au niveau de la liaison C_3O . Dans cette hypothèse, une ouverture au niveau de la liaison C_1O peut également se produire.

Dans la molécule d'amino-2-méthylène-4-azétine, la valeur plus importante de la population de recouvrement de la liaison N_1C_3 (indice = 0.369) rend peu probable une isomérisation analogue. De plus, l'énergie d'atomisation relativement importante (476.9 kcal/mole) permet d'espérer la synthèse de ce composé, du moins si l'on ne considère que le point de vue thermodynamique.

CONCLUSIONS.

La première partie de ce travail a démontré que la méthode de ROOHTHAAN présente un grand intérêt dans l'étude des structures électroniques. Même en l'absence de toute adaptation semi-empirique, elle fournit des résultats corrects pour les grandeurs de structure: géométries, charges et densités électroniques. Par contre, l'erreur de corrélation inhérente au type de fonction d'onde utilisée est du même ordre de grandeur que les mesures expérimentales et empêche ainsi de reproduire quantitativement les grandeurs énergétiques. On obtient, cependant, d'excellentes corrélations qui permettent d'accéder de façon simple aux propriétés de systèmes encore inconnus ou trop peu stables.

Dans la seconde partie, la méthode de ROOHTHAAN est appliquée à la détermination de la structure électronique de quelques cycles à trois et quatre pièces. L'accord avec les données expérimentales s'avère très satisfaisant. Reposant sur des bases rigoureuses, ce procédé fournit directement les grandeurs observables telles les densités électroniques qui justifient les modèles qualitatifs généralement proposés dans l'étude des petits cycles. Les tensions de cycle sont estimées correctement et l'effet de stabilisation des substituants du cyclopropane est reproduit et facilement interprété. L'utilisation de certains indices statiques, comme les charges électroniques et les populations de recouvrement permet de dégager des renseignements utiles sur la réactivité chimique de ces composés; en particulier, les modes d'ouverture de cycle et les règles d'orientation sont expliquées et confirmées par les données expérimentales connues.

Nous en concluons que l'étude non-empirique de systèmes contenant un nombre moyen de noyaux (10 à 20) est possible à l'heure actuelle. Certains aspects pratiques nous amènent à croire qu'elle se poursuivra au cours des prochaines années. En effet, les difficultés mathématiques liées au calcul de fonctions d'onde correctes introduisant les effets de corrélation électronique sont énormes et rendent ces calculs prohibitifs pour des systèmes de plus de deux électrons. La méthode de ROOTHAAN reste ainsi la seule qui permette d'étudier les molécules en tenant compte de tous les électrons et qui fournisse des résultats comparables à ceux de l'expérience.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] W.KOLOS, C.C.J.ROOTHAAN, Revs. Mod. Phys., 32, 205 (1960).
- [2] W.KOLOS, L.WOLNIEWICZ, J. Chem. Phys., 43, 2429 (1965).
- [3] L.WOLNIEWICZ, J. Chem. Phys., 45, 515 (1965).
- [4] W.KOLOS, L.WOLNIEWICZ, Phys. Rev. Letters, 20, 243 (1968).
- [5] D.R.HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89 (1928).
- [6] J.C.SLATER, Phys. Rev., 35, 210 (1930).
- [7] V.FOCK, Zs. Phys., 61, 126 (1930).
- [8] R.S.MULLIKEN, C.RIEKE, S.BROWN, J. Am. Chem. Soc., 63, 41 (1941).
- [9] C.C.J.ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- [10] C.C.J.ROOTHAAN, P.S.BAGUS, Methods in Computational Physics, Vol.2, pp47-94, Academic Press, N.Y. 1963.
- [11] E.CLEMENTI, J. Chem. Phys., 38, 996 (1963).
- [12] D.R.HARTREE, "The Calculation of Atomic Structures" John Wiley & Sons, Inc. N.Y. 1957.
- [13] J.C.SLATER, Phys. Rev., 36, 57 (1930).
- [14] S.F.BOYS, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A200, 542 (1950).
- [15] R.K.NESBET, J. Chem. Phys., 32, 1114 (1960).
- [16] J.M.SCHULMAN, J.W.MOSKOWITZ, C.HOLLISTER, J. Chem. Phys., 46, 2759 (1967).
- [17] E.CLEMENTI, H.CLEMENTI, D.R.DAVIS, J. Chem. Phys., 46, 4725 (1967).
- [18] R.PARMENTER, Phys. Rev., 86, 552 (1952).
- [19] R.C.CHANEY, T.K.TUNG, C.C.LIN, J. Chem. Phys., 52, 361 (1970).
- [20] J.M.ANDRE, G.LEROY, Chem. Phys. Letters, 5, 71 (1970).
- [21] E.CLEMENTI, D.R.DAVIS, J. Comput. Phys., 1, 233 (1966).
- [22] A.VEILLARD, IBMOL, Special Technical Report, IBM Research Laboratory, San José (1968).
- [23] B.ROOS, C.SALEZ, A.VEILLARD, E.CLEMENTI, A general Program for Calculation of Atomic SCF Orbitals by the Expansion Method. Special Technical Report, IBM San José Research Laboratory, California 95114.

- [24] J.M.ANDRE, Ph.DEGAND, G.LEROY, en cours de publication dans le Bulletin des Sociétés Chimiques Belges.
- [25] E.CLEMENTI, J. Chem. Phys., 46, 4731 (1967).
- [26] E.CLEMENTI, J. Chem. Phys., 46, 4737 (1967).
- [27] E.CLEMENTI, J.M.ANDRE, M.Cl.ANDRE, D.KLINT, D.HAHN, Acta Physica Acad. Sci. Hung., 27, 493 (1969).
- [28] D.R.EATON, H.W.THOMPSON, Proc. Roy. Soc., A250, 39 (1959).
- [29] T.KOOPMANS, Physica, 1, 104 (1934).
- [30] R.S.MULLIKEN, Chem. Rev., 639 (1969).
- [31] D.T.CLARK, Theoret. Chim. Acta, 15, 225 (1969).
- [32] E.KOCHANSKI, J.M.LEHN, Theoret. Chim. Acta, 14, 281 (1969).
- [33] R.J.BUENKER, S.D.PEYERIMHOFF, J. Phys. Chem., 73, 1299 (1969).
- [34] H.BASCH, M.B.ROBIN, N.A.KUEBLER, C.BAKER, D.W.TURNER, J. Chem. Phys., 51, 52 (1969).
- [35] M.B.ROBIN, H.BASCH, N.A.KUEBLER, K.B.WIBERG, G.B.ELLISON, J. Chem. Phys., 51, 45 (1969).
- [36] R.BONACCORSI, E.SCROCCO, J.TOMASI, J. Chem. Phys., 52, 5270 (1970).
- [37] S.D.PEYERIMHOFF, R.J.BUENKER, Theoret. Chim. Acta, 14, 305 (1969).
- [38] H.PREUSS, G.DIERCKSEN, Internat. J. Quantum Chem., 1, 361 (1967).
- [39] J.M.LEHN, B.MUNSCH, Ph. MILLIE, A.VEILLARD, Theoret. Chim. Acta, 13, 313 (1969).
- [40] J.W.KNOWLTON, F.D.ROSSINI, J. Res. Ntl. Bur. Standards, 43, 113 (1949).
- [41] K.B.WIBERG, R.A.FENOGLIO, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3395 (1968).
- [42] L.N.FERGUSON, J. Chem. Educ., 47, 46 (1970).
- [43] F.H.SEUBOLD, J. Chem. Phys., 21, 1616 (1953).
- [44] H.BASCH, M.B.ROBIN, N.A.KUEBLER, J. Chem. J. Chem. Phys., 49, 5007 (1968).
- [45] K.WATANABE, J. Chem. Phys., 26, 542 (1957).
- [46] J.C.BOURMANNE, Thèse de doctorat, Louvain (1970).
- [47] C.J.FRITCHIE, Acta Crystallogr. 20, 27 (1966).

- [48] A.HARTMAN, F.L.HIRSHFELD, Acta Crystallogr., 20, 30 (1966).
- [49] E.M.TOMARA, V.P.KOLESOV, O.M.MEFEDOV, S.M.SKURATOV, Russian J. Phys. Chem., 42, 1379 (1968).
- [50] A. de MEIJERE, W.LÜTTKE, Tetrahedron, 25, 2047 (1969).
- [51] R.G.FORO, R.A.BEAUDET, J. Chem. Phys., 30, 512 (1959).
- [52] NELSON, LIDE, MARYOTT, Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules, National Bureau of Standards.
- [53] L.H.SCHARPEN, V.W.LAURIE, J. Chem. Phys., 49, 221 (1968).
- [54] H.L.TIGELAAR, W.H.FLYGARE, J. Chem. Phys., 53, 3943 (1970).
- [55] J.M.CONIA, J.GORE, Bull. Soc. Chim. France, 726 (1963).
- [56] L.J.BELLAMY, Advances in Infrared Group Frequencies, p. 163 Methuen (1968).
- [57] M.DELAUNOIS, L.GHOSEZ, Angew. Chem., 81 33 (1969).
- [58] L.GHOSEZ, Communication personnelle.
- [59] N.C.YANG, M.NUSSIM, D.R.COULSON, Tetrahedron Letters, 1525 (1965).
- [60] M.N.DAS, F.KERN, T.D.COYLE, W.D.WALTHERS, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6271 (1954).
- [61] J.M.ANDRE, M.C1.ANDRE, G.LEROY, Bull. Soc. Chim. Belges, 78, 539 (1969).
- [62] J.M.ANDRE, M.C1.ANDRE, G.LEROY, J.WEILER, Internat. J. Quantum Chem., 3, 1013 (1969).
- [63] H.ZAUGG, Organic Reactions, 8, 205 (1954).

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE QUANTIQUE

LES ORDINATEURS ET LA CHIMIE

Thèse Annexe

M. CI. ANDRE-ROELAND

LOUVAIN 1971

INTRODUCTION.

A l'heure actuelle, l'ordinateur est introduit dans toutes les disciplines scientifiques et est ainsi naturellement engagé dans les tâches de recherches. L'informatique est donc appelé à avoir une influence de plus en plus marquée sur la recherche chimique.

Il apparaît, cependant, que les chercheurs ne sont pas spécialisés et considèrent l'ordinateur comme une "boîte noire" utile pour effectuer certains calculs longs et fastidieux à partir de quelques cartes perforées. Parfois, à un niveau plus élevé, le chercheur universitaire cumule certains aspects des fonctions d'analyste et de programmeur mais ignore la plupart des possibilités offertes par les ordinateurs modernes.

Le présent travail voudrait résumer, dans une première partie, les moyens que l'informatique met à la disposition du chimiste et, dans une seconde partie, les avantages que l'on peut en tirer dans différentes spécialités.

I. Structure de l'ordinateur, le "hardware" et le "software".

La conception d'un centre de calcul nécessite deux aspects complémentaires: un équipement en machines électroniques ("hardware") et un support logique permettant l'utilisation de l'équipement ("software").

I.1. Le "hardware".

Un ordinateur se présente comme un ensemble d'armoires métalliques reliées entr'elles par un réseau de câbles. Le nombre d'éléments varie selon le type de la machine, la nature des travaux et l'importance des besoins.

Il existe toujours une unité centrale qui assure les fonctions arithmétiques et logiques de l'ensemble; une mémoire y est le plus souvent intégrée. Le pupitre de commande, poste de mise en route et de surveillance, peut constituer un élément séparé ou être attaché à l'unité centrale.

Les unités d'entrée des données à traiter peuvent être des lecteurs de bandes ou de cartes perforées, des unités de bandes magnétiques, un clavier de machine à écrire, etc...

Les mémoires sont constituées par des tambours magnétiques, des ferrites, des disques, des cellules ou des bandes magnétiques.

Les unités de sortie des résultats sont des imprimantes, des perforatrices de cartes, des bandes magnétiques, des écrans cathodiques, des unités de réponse verbale, des machines à écrire, etc...

Les unités de traitement se composent de circuits de calcul et de logique et d'une mémoire à ferrites dont la capacité varie de 4096 à 1.048.576 bytes (octets). Un nombre exprimé en simple précision exige 4 bytes dans la série IBM/360 & 370. Il en nécessite 8 en double précision. La capacité de la mémoire peut être augmentée par l'adjonction d'une ou plusieurs mémoires à ferrites de 1.048.576 ou de 2.097.152 octets.

Le cycle de base peut varier de quelques microsecondes à quelques nanosecondes. Ainsi, le système IBM 360/91 a un cycle de base de 60 nanosecondes et peut effectuer jusqu'à 16,6 millions d'opérations par seconde.

Les lecteurs-perforateurs de cartes lisent de 400 à 1.000 cartes à la minute et en perforent de 120 à 550 par minute. On se rend aisément compte que ce sont ces unités annexes qui posent d'importantes limitations aux vitesses de traitement sur ordinateurs électroniques.

Les bandes magnétiques contiennent des capacités allant jusqu'à 50.000.000 de bytes. Elles ont une longueur de 550 mètres et une densité d'enregistrement de 594 ou 1.189 octets par centimètre. Certaines unités lisent et écrivent les bandes à la vitesse de 170.000 à 340.000 octets à la seconde. La limite inférieure correspond à des critères standards.

Les disques magnétiques ont une capacité de 7.000.000 à 29.000.000 de bytes. La vitesse de transmission varie de 156.000 à 312.000 bytes par seconde.

I.2. Le "software".

Le "software" constitue l'ensemble du support logique qui permet de traiter un problème. Il comprend l'ensemble des langages qui font la transposition des formules mathématiques

en une série d'instructions et le système d'exploitation qui rend ces instructions compréhensibles et exécutables par la machine.

I.2.a. Les langages.

Lorsqu'il exécute un programme, l'ordinateur obéit à une série d'instructions écrites en langage binaire, c'est-à-dire suivant une combinaison de "1" ou de "0", détectées par des impulsions ou des manques d'impulsion dans différentes parties de la machine.

Ces instructions chargent des registres, font des branchements, commandent des opérations arithmétiques et des opérations logiques, des mouvements de données avec les unités d'entrée-sortie (input-output). Ce langage est le langage machine.

La rédaction par l'homme de telles instructions faites de "1" et de "0" devient rapidement fastidieuse et incompatible avec la rentabilité de l'utilisation d'un ordinateur, vu la charge énorme causée par un tel effort de programmation.

Une première amélioration est fournie par le langage d'assemblage (Assembler, langage symbolique ou autocodeur). Avec ce langage, le programmeur écrit les instructions une par une, comme elles sont traitées par l'ordinateur, mais les codes opérations sont exprimés non plus en binaire mais en appellations mnémoniques et les positions de mémoire portent des appellations symboliques.

Pour traduire ce programme en langage machine, tout constructeur procure à l'utilisateur un programme dit "assembleur". L'assembleur accepte en entrée le programme symbolique et fournit en sortie le programme en langage binaire. Il a

converti, lors du passage en machine, le code opération symbolique en son équivalent binaire et, après avoir effectué les calculs d'adresse, a attribué aux valeurs symboliques un emplacement déterminé dans la mémoire.

Ce langage symbolique nécessite cependant de la part du programmeur une connaissance approfondie de l'ensemble des fonctions d'une machine donnée.

Dès lors, les constructeurs ont élaboré des langages évolués se rapprochant du langage humain, bien qu'avec un vocabulaire plus réduit, mais, en contre partie, avec une structure formelle plus poussée. Les langages évolués sont le FORTRAN, l'ALGOL, le COBOL, le PL/1 et l'APL. Pour opérer leur traduction, les constructeurs d'ordinateurs fournissent un programme plus complexe que l'assembleur, appelé "compilateur", qui va les traduire en langage machine en passant ou non par l'intermédiaire du langage d'assemblage.

Les premiers langages évolués furent d'abord conçus en fonction de certains types d'applications qui déterminaient a priori leurs expressions idiomatiques et leurs notations particulières, les rendant par là moins propres à servir pour d'autres applications. Ils connurent ainsi une vocation différenciée.

Le FORTRAN et l'ALGOL furent développés en fonction des applications techniques et scientifiques et, comme tels, sont conçus pour effectuer des calculs longs et complexes. Le COBOL est orienté vers les applications de gestion. Il offre notamment de grandes possibilités pour résoudre les problèmes d'entrée-sortie et le traitement de lourds fichiers. Le PL/1 se veut polyvalent, tandis que l'APL est un langage réellement adapté aux exigences du temps partagé (Time Sharing) par ses possibilités de dialogue avec l'ordinateur au niveau de chaque instruction.

I.2.a.1. Le FORTRAN.

Le FORTRAN est un langage évolué qui permet de programmer des problèmes d'ordre scientifique ou technique. L'utilisateur du FORTRAN n'a pas besoin de connaître le fonctionnement de l'ordinateur pour écrire un programme. Il peut par ce langage exposer la procédure de calcul dans un style très proche du langage mathématique. Le FORTRAN est ainsi un exemple de langage à procédure orientée. Cela signifie qu'il permet d'écrire un programme en rapport étroit avec la méthode adoptée pour résoudre le problème posé.

L'utilisation d'un langage tel que le FORTRAN ne diminue cependant pas le travail d'analyse préparatrice. Il ne fait que simplifier le travail de programmation. De plus, les instructions de procédure sont, dans une large mesure, indépendantes de la machine sur laquelle le programme sera exécuté, ce qui constitue un important avantage supplémentaire.

En conclusion, le FORTRAN se caractérise par le fait qu'il est très séduisant aussi bien pour le débutant que pour l'expert. Au débutant, il offre l'avantage d'être assimilé aisément et d'apporter une solution rapide à des problèmes simples. A l'expert, il offre une programmation rapide, une grande simplicité dans les modifications et une grande autonomie vis-à-vis de la machine.

I.2.a.2. Le PL/1.

Le PL/1 groupe certains avantages du FORTRAN et de l'ALGOL d'une part, du COBOL d'autre part. Ce langage offre, en outre, certaines possibilités de l'Assembler tout en étant plus symbolique et moins proche du langage machine. Il se caractérise par trois grands points:

- Le PL/1 permet de traiter de façon optimale toutes les données arithmétiques, binaires ou décimales. Le FORTRAN, par exemple, n'admet pas le décimal.
- Il introduit la chaîne de bits qui permet d'économiser à la fois de l'espace en mémoire et d'augmenter la vitesse de traitement. On sait que, généralement, un caractère est représenté par un byte, divisé en huit bits. Or, bien souvent, dans une nomenclature, une seule référence (oui/non) suffit et pour celle-ci un byte est trop long. Le PL/1 permet de traiter les bytes, bit par bit.
- Il offre également deux possibilités d'entrée-sortie: le "stream-oriented", propre au FORTRAN et à l'ALGOL et le "record-oriented" propre au COBOL. Le "stream-oriented" est très commode pour les applications dites scientifiques utilisant des fichiers séquentiels. Le "record-oriented" permet un accès plus aisé aux fichiers. Connaissant, par exemple, l'emplacement d'un élément sur un fichier, on peut y accéder directement sans avoir exploré tout ce qui précède.

En plus de ces particularités de structure, le PL/1 offre les avantages suivants:

- Le programme peut demander à tout moment à l'ordinateur de le renseigner sur l'évolution de l'exécution du programme, de le prévenir chaque fois qu'il existe un groupe d'instructions bien précis ou de lui fournir le contenu de certaines zones de travail.
- L'écriture du programme-source peut se présenter sous forme d'un texte continu. Le cadrage des instructions est libre; plusieurs instructions peuvent se trouver sur une carte ou une instruction peut déborder sur plusieurs cartes.

- Les tables de chiffres peuvent être discontinues. En conséquence, chaque fois que nécessaire, on peut demander au programme de nouvelles allocations de mémoire, d'où une économie appréciable d'emplacements en mémoire puisque les tables ne doivent plus être définies trop largement au préalable.

I.2.a.3. L'APL.

L'APL (A Programming Language) est un langage imaginé en 1962 par K.IVERSON et développé ensuite par la société IBM. Appliqué depuis lors aux systèmes IBM/360 & 370 et, sous une forme simplifiée, aux systèmes IBM/1130, l'APL connaît aujourd'hui un développement énorme et est considéré comme le langage le mieux adapté aux exigences du temps partagé.

La conversation avec l'ordinateur se fait au niveau de chaque instruction, tandis qu'avec les autres langages (FORTRAN, ALGOL, COBOL), il convient d'introduire au préalable la totalité d'un programme.

Comme sa syntaxe a été conçue en fonction du temps partagé, l'APL est capable de traiter des ensembles entiers de valeurs (tableaux à plusieurs dimensions) avec la même syntaxe que des valeurs isolées, par extension du rôle des fonctions.

Le système APL/360 fonctionne sur les ordinateurs IBM/360 sous contrôle des systèmes d'exploitation OS et DOS. Son utilisateur emploie un terminal semblable à une machine à écrire munie d'une tête d'impression spéciale. Ce clavier comporte l'alphabet et les chiffres habituels en position minuscule, la position majuscule étant réservée aux signes spéciaux qui sont associés de manière mnémonique aux lettres correspondantes.

En conclusion, l'APL est un système particulièrement bien étudié en fonction des besoins de l'utilisateur placé devant son terminal. Le travail de celui-ci est facilité au maximum par la souplesse d'emploi des commandes, par la précision et la concision du langage. Ce dernier, en effet, en dépit de sa simplicité, permet d'effectuer des opérations extrêmement complexes en un minimum d'instructions. Enfin, les possibilités d'interaction avec le système rendent son utilisation particulièrement efficace.

Nous ne décrivons pas les caractéristiques des autres langages, l'ALGOL s'apparentant au FORTRAN et le COBOL ne présentant pas d'intérêt pour les applications scientifiques.

I.2.b. Les systèmes d'exploitation.

Un système d'exploitation consiste en un ensemble de programmes de contrôle, conçus pour accroître l'efficacité de la machine, exploiter au maximum ses possibilités et réduire les temps morts.

La complexité et les performances des ordinateurs actuels sont telles, en effet, que tout utilisateur est en droit d'exiger un système d'exploitation qui supervise l'exécution et le traitement des programmes, contrôle la structure des fichiers et la recherche des données, ordonne les travaux à effectuer, traduise les langages de programmation.

Lorsqu'on envisage de faire exécuter un travail par un ordinateur, la toute première opération est d'écrire le programme. Le système d'exploitation aide le programmeur en mettant à sa disposition un certain nombre de langages de programmation (et partant de compilateurs-traducteurs). Le programme écrit, compilé et testé est placé dans une bibliothèque de programmes gérée par le système d'exploitation.

Pour exécuter le programme, le système d'exploitation doit:

- Amener le programme de la bibliothèque en mémoire centrale et lui donner le contrôle de l'unité centrale.
- Mettre à sa disposition les fichiers dont il a besoin, tant en entrée (fichiers existants) qu'en sortie (fichiers à créer).
- Contrôler son exécution, parfois, en concurrence avec d'autres tâches (multiprogrammation), gérer les interruptions, lancer et contrôler des opérations d'entrée-sortie.

Un des meilleurs exemples de systèmes d'exploitation complet est constitué par le système OS/360 (Operating System).

Pour amener le programme à son exécution, l'OS dispose d'un premier ensemble de fonctions de "gestion de travaux" (Job Management). Au moyen de cartes contrôles, on indique au système d'exploitation le nom du programme à exécuter (afin de le rechercher dans la bibliothèque de programmes) et la description des fichiers dont le programme a besoin en entrée et en sortie.

Le premier programme de gestion des travaux appelé lecteur-interprète (Reader/Interpreter) lit les cartes de contrôle, les analyse et les écrit sous forme de tables dans une file d'attente des travaux.

Un deuxième ensemble de routines de gestion, le préparateur-finisseur (Initiator/Terminator) prépare le travail pour l'exécution. Il amène le programme en mémoire centrale et prépare les fichiers dont il a besoin. Si certains fichiers sont indisponibles, il demandera au programmeur principal (Master Scheduler) d'avertir l'opérateur pour lui signaler de préparer les fichiers requis.

Durant l'exécution, différents cas peuvent se produire :

- Le programme demande la lecture ou l'écriture d'une information sur une unité d'entrée-sortie, travail dirigé par un ensemble de routines de gestion de données. Comme le temps de cette opération est relativement long par rapport au temps de traitement en unité centrale, le système d'exploitation applique les principes de la multiprogrammation et enlève le contrôle du système au programme et le cède à un autre programme moins prioritaire. Le programme reprend le contrôle du système à la fin de son opération d'entrée-sortie.
- Un programme plus prioritaire peut réclamer le contrôle du système; le "gestionnaire des tâches" place le programme en attente jusqu'à ce que la tâche prioritaire relâche le contrôle du système.

Lorsque le programme arrive à la fin de son exécution, il est repris en charge par le préparateur-finiisseur. Ce dernier libère les fichiers utilisés et place les résultats dans une file d'attente de travaux en sortie afin de permettre leur impression ultérieure par l'éditeur de sortie (Output/Writer). L'éditeur de sortie recherchera les résultats et les imprimera sous leur forme définitive.

D'autres systèmes d'exploitation, tels le DOS (Disk Operating System) et le PS (Programming System) présentent à un degré moindre certaines facilités de l'OS. L'OS reste cependant le meilleur exemple d'un système qui permet un fonctionnement sans interruption de la machine dans l'exécution d'une suite de travaux et fournit une bibliothèque de programmes directement accessible par l'ordinateur.

II. Le rôle des ordinateurs dans les laboratoires chimiques.

Avant de discuter le rôle des ordinateurs dans un laboratoire chimique, industriel ou universitaire, il faut signaler que la machine ne se substitue jamais à l'homme. Tout au plus, l'aide-t-elle à accomplir des tâches qui se seraient avérées impossibles autrement.

L'utilisation rationnelle de l'ordinateur peut être placée en deux catégories distinctes par le genre de matériel utilisé:

- L'ordinateur est considéré comme un instrument disponible à tout moment et trouve sa place parmi les appareils traditionnels de laboratoire comme les spectrographes et les chromatographes auxquels il est connecté (On-line applications).
- Il peut être utilisé comme un outil scientifique d'analyse ou d'interprétation de résultats obtenus indépendamment et trouve sa place plus dans le centre de calcul que dans le laboratoire (Off-line applications).

Les applications on-line et off-line présentent un grand intérêt dans les expériences de

- Résonance magnétique nucléaire
- Résonance de spin paramagnétique
- Spectroscopies optiques et spectrométrie de masse
- Chromatographie
- Cristallographie
- Cinétique chimique
- Chimie quantique
- Analyse conformationnelle dans les molécules, les polymères et les solides.

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons brièvement par quelques exemples :

- l'analyse de données expérimentales en termes de modèles théoriques,
- la simulation d'expériences de laboratoire dès le moment où l'on dispose de bons modèles,
- le traitement direct des expériences de laboratoire,
- les calculs de chimie quantique,
- l'élaboration de représentations graphiques,
- l'utilisation de l'informatique dans le traitement de la documentation.

II.1. Analyse des données expérimentales.

L'analyse des résultats de laboratoire a été simplifiée considérablement par l'utilisation rationnelle des ordinateurs "off-line". Les spectroscopies (RMN, RPE, IR) en ont été les grands bénéficiaires.

En résonance magnétique nucléaire, par exemple, il est courant de calculer le spectre théorique des substances étudiées afin d'obtenir la confirmation de la validité des différentes assignations. Calculer un spectre n'est rien de plus que déterminer la position des transitions par la recherche des valeurs propres de l'hamiltonien correspondant et les modifier par les phénomènes d'élargissement de raies. Ceci n'exige que la détermination des différents shifts chimiques et des constantes de couplage spin-spin. La procédure générale revient à utiliser des valeurs approchées et à développer un processus itératif qui permet de reproduire le spectre expérimental.

Un avantage de ce genre d'étude est la possibilité de calculer le spectre de différents isomères parfois difficiles à synthétiser ou de substances théoriques. Ainsi, on peut obtenir

aisément les spectres RMN du benzène de KEKULE, du benzène de LADENBERG ou du triméthylènenecyclopropane et les comparer aux spectres théorique ou expérimental du benzène hexagonal.

De plus, l'aide de l'ordinateur permet d'obtenir des renseignements sur la géométrie moléculaire en faisant varier les paramètres structuraux et en déterminant le spectre théorique en meilleur accord avec l'expérience. Une telle étude n'est cependant possible qu'à partir d'un modèle théorique excellent.

En spectrométrie de masse, l'ordinateur fournit rapidement les différentes combinaisons ioniques possibles. Le calcul complet est extrêmement long vu le grand nombre d'ions qui peuvent se former au cours du processus. Sur la base de tables d'énergie de liaison, d'expériences chimiques ou de l'intuition, on peut cependant épargner un temps-machine important et classer les différentes combinaisons selon leur probabilité de formation.

Signalons également la possibilité de lissage des courbes de résonance paramagnétique électronique par des méthodes de moindres carrés et l'analyse des spectres infrarouge (par exemple, de liaisons hydrogènes) par la solution des problèmes anharmoniques correspondants.

Il faut ajouter toutes les autres possibilités de calcul où le travail mathématique, fait précédemment laborieusement à la main ou à l'aide de petits calculateurs de bureau, est maintenant accompli en quelques secondes par les ordinateurs.

II.2. Simulation des expériences de laboratoire.

La simulation des expériences qui ne possèdent pas de solutions analytiques simples peut se faire de façon numérique ou analogique.

Dans le premier cas, on établit les relations algébriques et, en introduisant différentes valeurs de variables, on en tire par une analyse mathématique simple les solutions numériques du problème qui sont confrontées aux données expérimentales.

Dans le cas des ordinateurs analogiques, les équations sont simulées par un ensemble de circuits électriques; les paramètres de l'expérience sont variés en agissant sur les résistances, les condensateurs et les bobines d'induction.

Les applications les plus courantes se situent dans le domaine de la cinétique chimique et dans l'étude des processus biochimiques.

II.3. Traitement direct des expériences de laboratoire.

L'automatisation des expériences à l'aide de machines électroniques est certainement promise à une grande évolution au cours des prochaines années.

On peut concevoir, à l'heure actuelle, trois types d'installation:

- Un calculateur de petite taille consacré uniquement au traitement des expériences (IBM 1130, PDP 5-7-9). Cette solution présente l'avantage d'éviter les interférences avec d'autres tâches, mais, par contre, elle requiert souvent une programmation en langage machine et présente des limitations de mémoire et de vitesse.
- Un calculateur de taille moyenne partagé avec d'autres travaux (IBM 1800) met à la disposition du laboratoire une plus grande mémoire et la possibilité d'utiliser des langages de niveau

plus élevé. Il peut cependant poser des problèmes d'interférence entre travaux de priorités différentes.

- Un gros calculateur accessible temporairement par terminaux combine les avantages des deux premières solutions mais exige un support de programmation très lourd.

Un système de laboratoire automatique doit, de plus, disposer d'un certain nombre de possibilités:

- Les mesures de résultats expérimentaux complexes doivent être transformées en signaux électriques et introduites dans la mémoire centrale.
- Les données sont réduites aux grandeurs essentielles et affinées. Il est, par exemple, indispensable de connaître le niveau zéro de l'échelle dans les mesures spectroscopiques, d'éliminer les bruits de fond ou d'améliorer le rapport signal-bruit, de lisser les courbes expérimentales, de les décomposer, de relier les points expérimentaux par des courbes théoriques de moindres carrés, de calculer la position et la surface des pics d'absorption et d'émission.
- L'analyse mathématique est effectuée à ce moment.
- Les résultats sont communiqués à l'expérimentateur qui décide de continuer l'expérience ou de contrôler certaines parties douteuses. L'expérimentateur dispose également de calculs théoriques ou d'informations issues d'expériences précédentes pour prendre les décisions. Il est cependant indispensable qu'il ait un accès rapide à ces renseignements. Le processus de décision peut être pris en charge par l'ordinateur lui-même dès le moment où les critères ont été rationalisés et codés dans la machine.

L'industrie pharmaceutique nous donne un exemple de traitement direct dans la collecte des données expérimentales et de l'analyse statistique des réactions physiologiques des animaux aux produits étudiés. L'ordinateur enregistre les données originales qui lui sont transmises, les temps de réaction et les phénomènes de comportement et il contrôle la validité des signaux reçus et la compatibilité avec l'état de l'animal. Les informations sont groupées par type d'expérience et transférées dans différents fichiers qui peuvent être consultés par la suite. L'ordinateur édite les rapports d'expérimentation du produit pharmaceutique sous forme graphique ou imprimée.

En recherche nucléaire, les ordinateurs contrôlent les spectres d'énergie et font les calculs statistiques tendant à déterminer le comportement des échantillons.

Enfin, l'automation des déterminations de structure par diffraction des rayons X a fourni un parfait exemple de l'intérêt des ordinateurs en chimie pour éviter de lourdes séries de mesures optiques et de calculs fastidieux.

II.4. Calculs de chimie quantique.

Le développement actuel de la chimie quantique est dû à l'apparition sur le marché scientifique de machines à grande capacité et à grande vitesse de traitement.

A des degrés divers, les limites de la méthode LCAO-MO dans ses différentes formulations sont celles des ordinateurs.

La méthode de HÜCKEL et les procédés semi-empiriques reposant sur l'approximation π (PARISER-PARR-POLE) ou des électrons de valence (Extended HÜCKEL, CNDO, INDO, NDDO) ne sont limitées que par la taille des systèmes à résoudre et par les méthodes de diagonalisation exigeant trop de capacité de mémoire centrale.

Cette limitation existe également dans les calculs a priori ("ab initio" ou non-empiriques) où cependant le temps de calcul (et dès lors, la vitesse de traitement ou le cycle de base) des intégrales électroniques reste le processus limitatif.

Signalons enfin que, si on connaît des méthodes correctes pour étudier les cas idéaux (molécules isolées ou systèmes de périodicité parfaite), on ne dispose pas de procédés valables pour étudier les liquides ou les cristaux présentant des défauts.

II.5. Représentations graphiques.

Les représentations graphiques sont obtenues à partir de trois types de terminaux:

- L'imprimante peut par des successions de sigles être programmée pour reproduire certaines figures ou images. Il s'agit évidemment d'un moyen très peu souple qui ne peut être recommandé et qui n'est utilisé qu'en l'absence des autres solutions ou pour obtenir une idée rapide de l'allure des courbes.
- Le "plotter" permet de tracer des fonctions régulières mais ne peut accéder qu'à un seul point de la courbe à chaque moment. Il est, de plus, lent dans son exécution et comme tel ne peut être connecté "on-line" à un gros ordinateur sans une baisse de rentabilité importante.
- Le "display" (écran cathodique) élimine ces désavantages mais nécessite un investissement plus important. De plus, il exige le recours à des techniques photographiques pour conserver les documents. Il s'agit également d'un terminal permettant un mode conversationnel avec l'ordinateur et, en ce sens, il facilite la correction et la modification des représentations graphiques.

Ces terminaux servent au tracé de courbes ou de spectres théoriques. A ce stade, ils sont très utiles pour les conversions entre deux systèmes d'unités n'ayant pas de simples rapports de proportionnalité.

Les calculs de densités électroniques, théoriques ou expérimentales, les synthèses de FOURIER et leurs représentations sont obtenus sans intervention humaine.

Enfin, des vues stéréoscopiques ou dynamiques peuvent être enregistrées à partir de matériel photographique courant.

II.6. Traitement de la documentation scientifique.

Le nombre de publications paraissant dans le domaine chimique (environ 5.000 chaque semaine) a imposé à l'informatique des tentatives pour donner une solution au problème de la documentation automatique. Les possibilités les plus prometteuses sont envisagées dans le cadre des "Chemical Abstracts" à l'aide de fichiers créés sur disques ou bandes magnétiques.

- Les "Chemical Titles" (CT) permettent l'obtention de titres sur la base de mots qui y apparaissent, de noms d'auteurs ou de mots code de journaux.
- Les "Chemical Biological Activities" (CBAC) jouent le même rôle que les "Chemical Titles" mais enregistrent les activités biologiques de produits organiques dont la formule peut également être obtenue.
- Les "Polymer Science and Technology" (POST) fournissent les mêmes données sur les publications ou les brevets ayant trait aux polymères.

- Le "Basic Journal Abstract" (BJA) procure un ensemble de données plus complet relatif à un domaine bien particulier.

La documentation automatique, encore au début de son développement à l'heure actuelle, présente de grandes difficultés si l'on considère les problèmes technologiques posés par le codage d'un grand nombre de formules chimiques.

CONCLUSIONS.

Ce bref résumé de l'utilisation de l'informatique en chimie montre les avantages que peut en tirer le chercheur universitaire. Il montre, cependant, que jamais l'ordinateur ne peut suppléer à l'intelligence et à la qualification professionnelle qui dans un domaine aussi évolutif restent, plus que jamais, indispensables.