



THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES CHIMIQUES

Etude théorique de l'évolution des propriétés électroniques, polarisabilités et hyperpolarisabilités, dans les séries homologues de composés modèles

Champagne, Benoît

Award date:
1989

Awarding institution:
Universite de Namur

[Link to publication](#)

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.

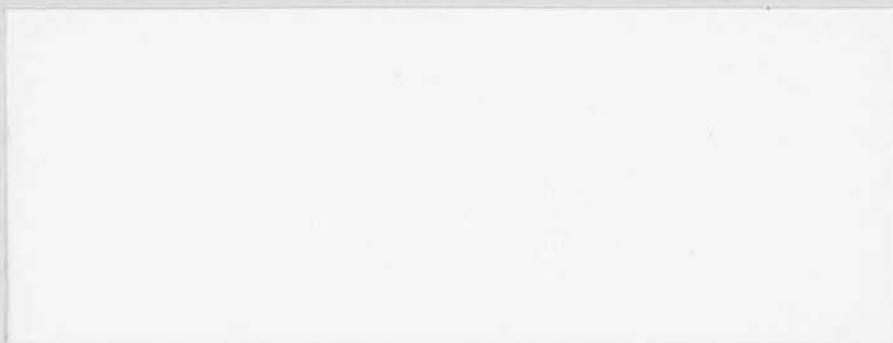
- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in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



FACULTÉS UNIVERSITAIRES N.D. DE LA PAIX
NAMUR
FACULTÉ DES SCIENCES



**Mémoire présenté pour l'obtention du grade
de Licencié en Sciences
chimiques
par**



fn B 2/1989/2

FACULTES
UNIVERSITAIRES
N.-D. DE LA PAIX
NAMUR

Bibliothèque

FMB
2/1989/2



Etude théorique de l'évolution des
propriétés électroniques,
polarisabilités et hyperpolarisabilités,
dans des séries homologues
de composés modèles

Benoît CHAMPAGNE

Juin 1989

66S 4981597

259157

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
FACULTE DES SCIENCES
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR
Tél. 081/22.90.61 - Télex 59222 facnam-b - Téléfax 081/23.03.91

**Etude théorique de l'évolution des propriétés
électroniques, polarisabilités et
hyperpolarisabilités, dans des séries homologues
de composés modèles**

CHAMPAGNE Benoît

Résumé

Dans la première partie de ce travail, nous décrivons les méthodes HFFF (Hartree-Fock-Finite-Field) et CPHF (Coupled-Perturbed-Hartree-fock), basées sur les approximations de Born-Oppenheimer, de Hartree-Fock et de Roothaan, qui permettent le calcul des polarisabilités et hyperpolarisabilités des molécules. Comme application, nous avons d'abord utilisé la méthode CPHF dans le cas de la molécule d'hydrogène afin de nous familiariser avec le procédé technique. Nous avons également mené une étude de l'influence de la base décrivant les orbitales atomiques sur les polarisabilités et hyperpolarisabilités de l'hydrogène moléculaire. Ensuite, nous avons étudié les effets de la taille de la chaîne et de l'alternance des liaisons sur le modèle théorique des chaînes d'hydrogène. Enfin, nous avons comparé les chaînes de polyacétylène et des oligomères soufrés et siliciés entre eux dans le cadre de l'ingénierie de composés à comportement fortement non-linéaires.

Mémoire de licence en Sciences Chimiques
Juin 1989

Promoteur : Prof. J-M. André.

Avant tout, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur Jean-Marie André, promoteur de ce mémoire, pour son large sourire, son accueil bienveillant et la grande attention avec laquelle il a suivi l'évolution de ce travail.

J'aimerais également exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Joseph Delhalle, Directeur du Département de Chimie, pour son aide dynamique et ses conseils judicieux.

Comment pourrais-je oublier le Docteur Joseph Fripiat, si souvent dérangé, mais toujours présent pour m'aider à progresser dans ce travail.

Je tiens aussi à remercier les membres du laboratoire, Bérengère, Magda, Geneviève, Laurence, Claudine, Pascal et Laurent pour les mille conseils prodigués et l'ambiance de détente qu'ils ont su créer durant cette année passée en leur compagnie.

Je m'en voudrais de ne pas remercier tous les Professeurs et Assistants pour les connaissances acquises au cours de ces quatre années d'étude.

A Alain Lavoix pour la patience dont il a fait preuve lors de la dactylographie de ce travail et à Madame André dont le talent littéraire s'est exprimé au travers de ses corrections, j'adresse toutes mes félicitations.

Enfin, je dédie ce travail à mes parents, qui m'ont permis d'effectuer ces études, pour le dévouement et la patience dont ils ont fait preuve tout au long de ces années. Sans eux, ce travail n'aurait jamais existé.

Table des matières.

| | |
|--|----|
| I) Introduction..... | 1 |
| II) Aspects de chimie quantique..... | 4 |
| A) L'équation de Schrödinger..... | 4 |
| B) L'approximation de Born Oppenheimer..... | 5 |
| C) Le modèle indépendant..... | 6 |
| D) Le spin..... | 7 |
| E) Le principe d'indiscernabilité..... | 8 |
| F) L'approximation de Hartree Fock..... | 9 |
| G) La méthode SCF-LCAO de Roothaan..... | 11 |
| 1) Les équations de Roothaan..... | 11 |
| 2) Le procédé S.C.F. (Self Consistent Field)..... | 13 |
| 3) Calcul des propriétés électroniques..... | 14 |
| a) L'énergie..... | 14 |
| b) Les charges..... | 14 |
| c) Le moment dipolaire..... | 16 |
| d) Le potentiel d'ionisation..... | 17 |
| 4) Le choix des fonctions de base..... | 18 |
| III) Calculs des polarisabilités et des hyperpolarisabilités électriques moléculaires..... | 20 |
| A) Influence d'un champ électrique..... | 20 |
| B) La méthode du champ fini..... | 21 |
| 1) Calcul des moments dipolaires..... | 21 |
| 2) Calcul des polarisabilités..... | 22 |
| C) Définition analytique des α , β , γ et μ_0 | 24 |
| D) Expression des dérivées de l'énergie..... | 28 |
| E) Obtention des dérivées secondes de l'énergie..... | 31 |
| F) Obtention des dérivées troisième de l'énergie..... | 33 |
| IV) La molécule d'hydrogène..... | 39 |
| A) La base STO-3G..... | 39 |
| B) Propriétés des gaussiennes..... | 40 |
| 1) Calcul de l'intégrale d'une gaussienne..... | 40 |
| 2) Calcul du produit de deux gaussiennes..... | 41 |
| C) Calcul de la matrice de recouvrement..... | 42 |
| D) Calcul de la matrice d'énergie cinétique..... | 42 |
| E) Calcul de la matrice d'attraction nucléaire..... | 44 |
| 1) Calcul de A..... | 45 |

| | |
|---|----|
| 2) Calcul de B. | 46 |
| 3) Calcul de C. | 47 |
| F) Calcul de la matrice H | 47 |
| G) Calcul des intégrales biélectroniques. | 48 |
| H) Génération de la matrice densité initiale. | 49 |
| I) Calcul de la matrice de Fock. | 50 |
| J) Résolution de l'équation matricielle..... | 51 |
| 1) Calcul de $S^{-1/2}$ | 51 |
| 2) Calcul de F | 53 |
| 3) Diagonalisation de F' | 53 |
| 4) Calcul de la matrice C | 53 |
| K) Calcul des énergies. | 54 |
| 1) L'énergie totale..... | 54 |
| 2) L'énergie cinétique..... | 54 |
| 3) L'énergie d'attraction nucléaire..... | 55 |
| 4) L'énergie de répulsion électronique..... | 55 |
| L) Calcul du moment dipolaire. | 55 |
| 1) Calcul d'une intégrale de moment dipolaire..... | 56 |
| 2) Calcul des matrices M_i et de μ | 57 |
| M) Calcul du tenseur de polarisabilité α | 57 |
| V) Les chaînes d'hydrogènes. | 60 |
| A) Influence de la base. | 60 |
| B) Evolution des propriétés électroniques dans des chaînes..... | 63 |
| C) Influence de l'alternance dans les chaînes d'hydrogènes..... | 65 |
| VI) Etudes de systèmes oligomères. | 67 |
| A) Les chaînes de polyacétylène | 67 |
| B) Les molécules soufrées et siliciées. | 78 |
| VII) Conclusions et perspectives. | 81 |
| Références bibliographiques. | 83 |

I) Introduction.

Il n'y a pas plus de cinquante ans, tous les dispositifs électroniques fonctionnaient grâce à des lampes à l'intérieur desquelles règnait un vide propice à l'effet thermoélectronique. Chacun a déjà pu se faire une idée des ordinateurs de l'époque en regardant un film de science fiction où ils étaient constitués d'une kyrielle d'ampoules clignotantes. En 1948, une des plus grandes si pas la plus grande découverte du siècle révolutionnait le monde scientifique: Shockley, Bardeen et Brattain fabriquent le premier transistor, fruit de l'étude de l'état solide. Cette découverte leur vaudra le prix Nobel de Physique en 1956. Ensuite la miniaturisation de ces transistors effectuée par la conception des circuits intégrés et des microprocesseurs est à la base d'une autre génération d'ordinateurs: plus rapides, plus fiables, moins encombrants et moins coûteux. Dès lors, depuis une vingtaine d'années, la transmission et le traitement de l'information s'effectuent au travers de matières inorganiques semi-conductrices.

Parallèlement à cette évolution de l'informatisation, nous pouvons relater l'importance grandissante des polymères. Dans les années 20, Herman Staudinger introduisait le concept de macromolécules, concept controversé mais qui lui valu le prix Nobel de Chimie en 1953. Depuis lors, la production et la consommation de polymères de plus en plus sophistiqués ne cessent de croître que ce soient les caoutchoucs, les thermoplastiques ou les thermodurcissables, à un point tel qu'aux Etats-Unis leur production volumique a rattrapé en 1980 celle de l'acier. La grande diversité de ces produits, fruit d'une synthèse organique virtuellement illimitée permet les rêves les plus fous. Ainsi, compte-t-on actuellement parmi les polymères des semiconducteurs mais aussi des conducteurs et des supraconducteurs pour ne nommer qu'eux. Ces progrès comme tous les progrès à venir n'ont pas été réalisés par l'action d'un spécialiste travaillant dans un laboratoire construit sous sa cave mais par le fruit d'une large collaboration interdisciplinaire regroupant les industries et les universités, les chimistes et les physiciens, les théoriciens et les expérimentateurs... C'est ainsi qu'il y a un quart de siècle est née la chimie quantique des polymères. Cette discipline applique les méthodes de la chimie quantique à l'étude des polymères afin d'en étudier les différentes propriétés électroniques et mécaniques et donc afin d'orienter la recherche et d'en accélérer le développement.

Aujourd'hui, le degré de miniaturisation des "puces" est tel que la limite est atteinte. Il est donc nécessaire de trouver une nouvelle façon de traiter et transmettre l'information beaucoup plus rapidement. L'utilisation de la lumière dont la vitesse de propagation n'est plus à préciser, comme véhicule de l'information a fait naître une nouvelle discipline: l'optoélectronique. La lumière, de par sa nature, s'adapte idéalement au concept de parallélisme suite à la propagation de nombreux faisceaux optiques sans interaction. La miniaturisation des dispositifs et la concentration des faisceaux optiques étant donc réalisables, il est alors possible de transmettre un nombre très important d'informations en des temps infimes. Afin de traiter l'information, donc d'établir des fonctions logiques, une interaction entre les faisceaux optiques est nécessaire. Celle-ci se réalise dans un milieu optiquement actif c'est-à-dire, dont les propriétés (absorption, indice de réfraction...) sont modifiées fortement et extrêmement rapidement sous l'action d'un faisceau lumineux. Une nouvelle fois, pour trouver ces matériaux optiquement actifs ou fortement non-linéaires, la grande famille des substances organiques a été prospectée de même que le champ étendu des polymères dont la grande taille préconise d'importantes propriétés optiques non-linéaires. Dans cette recherche, la chimie quantique peut apporter une contribution non négligeable dans sa capacité d'orienter et d'accélérer la recherche et le développement. Sur base de la chimie quantique et en vue de découvrir des composés fortement non-linéaires, une nouvelle ingénierie moléculaire est née. Nous pouvons illustrer ceci en citant R.Daudel qui déclarait en 1973: "*Faut-il en dire plus pour conclure que si depuis quarante années, l'homme est au service de la chimie quantique, cette science enfin passe au service de l'homme*". Ces méthodes de la chimie quantique sont toutes basées sur la résolution d'un nombre quasi infini d'opérations diverses: intégrales, diagonalisations... Ceci montre l'importance prise par le calcul en chimie quantique. Cette omniprésence du calcul s'étend aussi aux autres disciplines scientifiques au point de confirmer le vieil adage: "Mundum numeri regunt.". L'emploi d'ordinateurs de plus en plus performants est nécessaire en vue d'acquérir les résultats souhaités dans des délais raisonnables. Par cette phrase, nous venons de fermer la boucle: l'ordinateur aide à son propre développement au travers de différentes disciplines dont la chimie quantique.

Notre mémoire s'inscrit dans le domaine de l'ingénierie moléculaire de composés à comportement fortement non-linéaire. Dans ce travail, nous abordons l'étude de l'évolution des propriétés électroniques de systèmes à taille croissante. Les propriétés étudiées sont les potentiels d'ionisation et certaines caractéristiques optiques des matériaux: les polarisabilités et les premières hyperpolarisabilités électriques moléculaires.

Les deuxième et troisième chapitres décrivent le cadre théorique utilisé dans les calculs: nous présentons la méthode Hartree-Fock-Roothaan, la démarche menant aux

valeurs utilisées dans notre mémoire: l'énergie, le moment dipolaire, les potentiels d'ionisation, les charges, les populations de Mulliken... ainsi que les différentes bases utilisées. Au troisième chapitre, nous détaillons l'influence d'un champ électrique statique extérieur sur une molécule et les méthodes HFFF et CPHF employées afin de caractériser l'effet de ce champ au travers des polarisabilités et des hyperpolarisabilités. Au chapitre IV, afin de nous familiariser avec l'outil quantique, ses procédés sont appliqués au cas de la molécule d'hydrogène, l'exemple académique du chimiste théoricien.

Les chaînes d'hydrogène sont étudiées comme modèles au chapitre V: nous y analysons l'influence de la base sur la qualité des résultats, l'effet de la longueur de la chaîne et de l'alternance des liaisons sur les polarisabilités et hyperpolarisabilités ainsi que sur les potentiels d'ionisation et les énergies.

Divers systèmes oligomères sont abordés au chapitre VI: des chaînes de polyacétylènes et de certains analogues soufrés et siliciés. Nous y étudions entre autres les propriétés optiques de ces composés en fonction de leur taille et de leur nature. Notre mémoire se termine par les conclusions et les perspectives constituant le chapitre VII.

II) Aspects de chimie quantique.[II.1]

Dans ce chapitre, nous résumons les différents aspects de la chimie quantique utilisés au travers de notre mémoire. Partant de l'équation de Schrödinger, nous effectuons l'approximation de Born et Oppenheimer qui sépare les mouvements électroniques des mouvements nucléaires. Le modèle simple de l'électron libre est traité en premier lieu. L'ajout du spin pour décrire l'électron ainsi que la considération du principe d'indiscernabilité, nous amène à utiliser de nouvelles fonctions d'onde: les déterminants de Slater. Les approximations de Hartree-Fock et de Roothaan sont explicitées dans le cadre de systèmes restreints à couches fermées. Celles-ci permettent de calculer des propriétés telles que l'énergie, les densités de charges, les moments dipolaires et les potentiels d'ionisation des molécules étudiées. Nous détaillons à la fin de ce chapitre certaines bases de fonctions utilisées dans nos calculs.

A) L'équation de Schrödinger.[II.2]

L'équation de Schrödinger:

$$H \Psi = E \Psi \quad (2-1)$$

permet de déterminer les fonctions d'onde à partir desquelles on calcule les différentes propriétés d'un système non-relativiste stationnaire

H est l'opérateur hamiltonien associé au système. L'utilisation des unités atomiques simplifie l'ensemble des calculs et transformations; nous donnons ci-dessous les correspondances entre les unités atomiques et le Système International pour quelques quantités pratiques.

| <u>Quantité physique</u> | <u>Valeur en u.a.</u> | <u>Valeur dans le S.I.</u> |
|-------------------------------------|--------------------------|---|
| Longueur | a_0 | $5.2918.10^{-11}$ m |
| Masse | m_e | $9.1095.10^{-31}$ kg |
| Charge | e | $1.6022.10^{-19}$ C |
| Energie | hartree | $4.3598.10^{-18}$ J |
| Moment dipolaire | $e.a_0$ | $8.4784.10^{-41}$ Cm |
| Polarisabilité | $e^2.a_0^2.hartree^{-1}$ | $1.6448.10^{-41}$ C ² m ² J ⁻¹ |
| 1ère hyperpolarisabilité | $e^3.a_0^3.hartree^{-2}$ | $3.2063 10^{-53}$ C ³ m ³ J ⁻² |
| 2 ^{de} hyperpolarisabilité | $e^4.a_0^4.hartree^{-3}$ | $6.2352.10^{-65}$ C ⁴ m ⁴ J ⁻³ |

Pour un système chimique, l'hamiltonien s'écrit explicitement:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2-2)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2-3)$$

où, M_A représente la masse du noyau A, Z_A , le nombre atomique du noyau A, $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{r}_A|$, la distance entre le i^{ème} électron et le A^{ème} noyau, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $r_{AB} = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$, les distances noyau-noyau et électron-électron.

Ψ est la fonction d'onde du système; elle dépend des coordonnées spatiales et de spin des différentes particules du système. Son carré représente la densité de probabilité de trouver le système dans une configuration donnée. E est l'énergie du système.

B) L'approximation de Born Oppenheimer.[II.3]

L'approximation de Born Oppenheimer est une conséquence de l'impossibilité de solutionner exactement l'équation de Schrödinger pour un système de trois particules ou plus. Elle consiste en la séparation des mouvements électroniques et nucléaires suite à la rapidité des mouvements électroniques par rapport aux mouvements nucléaires. La

résolution de l'équation électronique qui en découle correspond au travail du chimiste théoricien:

$$H^{\text{élec}} \Psi^{\text{élec}} = E^{\text{élec}} \Psi^{\text{élec}} \quad (2-4)$$

où

$$H^{\text{élec}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-5)$$

L'opérateur $H^{\text{élec}}$ décrit le mouvement électronique dans le champ fixe des noyaux, la fonction d'onde électronique dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires $\{\vec{r}_A\}$,

$$\Psi^{\text{élec}} = \Psi^{\text{élec}} (\{\vec{r}_i\}; \{\vec{r}_A\}) \quad (2-6)$$

et l'énergie électronique est, à ce moment, le potentiel du mouvement nucléaire:

$$E^{\text{élec}} = E^{\text{élec}} (\{\vec{r}_A\}) \quad (2-7)$$

La fonction d'onde et l'énergie dépendent donc de l'arrangement des noyaux. Par la suite et consciemment, la dépendance des fonctions d'onde et des énergies vis-à-vis de cette disposition des noyaux sera omise afin de clarifier les expressions.

Dans l'énergie totale d'un système intervient, en plus de l'énergie électronique, l'énergie de répulsion nucléaire:

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{élec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2-8)$$

C) Le modèle indépendant.

L'hamiltonien électronique (2-5) comporte des termes gênants; les termes de répulsion électronique, fonctions des coordonnées de deux électrons, empêchent la

résolution analytique de l'équation de Schrödinger. Dans le modèle indépendant, on élimine ces répulsions électroniques; on décrit ainsi un modèle de particules indépendantes sans répulsion:

$$H_{M.I.}^{elec} = H^{M.I.} = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \quad (2-9)$$

La fonction d'onde associée à cet opérateur (somme d'opérateurs monoélectroniques) est un produit de fonctions monoélectroniques appelées orbitales.

$$\Psi^{M.I.} = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2-10)$$

tandis que l'énergie est la somme des énergies de chaque électron.

$$E^{M.I.} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (2-11)$$

Ce système représente un ensemble d'électrons se mouvant indépendamment les uns des autres. Chaque orbitale est solution d'une équation monoélectronique.

$$h(i) \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2-12)$$

D) Le spin.

L'expérience de Stern et Gerlach montre qu'il est insuffisant de décrire uniquement un électron par ses coordonnées spatiales. L'ajout d'une coordonnée de spin définit complètement l'électron; les orbitales sont alors remplacées par des spinorbitales, produits d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin:

$$\chi_i(\vec{r}_i, \omega_i) = \phi_i(\vec{r}_i) \sigma_i(\omega_i) \quad (2-13)$$

Cette fonction de spin σ_i est parfois caractérisée semi-classiquement par le mouvement de l'électron sur lui-même. Elle est représentée soit par $\alpha(\omega_i)$ soit par $\beta(\omega_i)$, ce qui correspond respectivement au " spin up " et au " spin down ". Ces deux fonctions sont orthonormales.

Suite à cette modification, la fonction d'onde (2-10) s'écrit plus généralement comme un produit de Hartree:

$$\Psi^{\text{M.I.}} = \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) \dots \chi_k(\vec{x}_n) \text{ où } x_i = (\vec{r}_i, \omega_i) \quad (2-14)$$

E) Le principe d'indiscernabilité.

Le principe d'indiscernabilité stipule l'égalité entre deux situations où l'on permute les coordonnées de deux électrons: ces deux situations impliquent une égalité entre les carrés des fonctions d'onde, ce qui se traduit par une symétrie ou une antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de la permutation des coordonnées des deux particules. Suivant le principe de Pauli, les électrons étant des fermions, la fonction d'onde est antisymétrique.

Les produits de Hartree, incapables de traduire cette caractéristique, sont antisymétrisés sous forme de déterminants de Slater^[III.4], lesquels sont aussi fonctions propres de l'hamiltonien du M.I. avec la même valeur propre E:

$$\Psi^{\text{M.I.}} = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{bmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_n) & \chi_j(\vec{x}_n) & \dots & \chi_k(\vec{x}_n) \end{bmatrix} \quad (2-15)$$

le terme $1/(N!)^{1/2}$ assure la normalisation de la fonction d'onde.

Ce formalisme définit le principe d'exclusion de Pauli sous sa forme restreinte: il stipule que deux électrons ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques (trois

d'espace et un de spin) et ne peuvent donc être décrits par les mêmes spinorbitales. En effet, tout déterminant s'annule si deux colonnes sont identiques. Cette représentation empêche deux électrons de spin identique de se trouver en un même endroit de l'espace par l'annulation du carré de sa fonction d'onde; par contre, elle n'empêche pas deux électrons de spins opposés de se trouver au même endroit de l'espace: il n'y a pas de corrélation entre électrons de spins opposés.

F) L'approximation de Hartree Fock.[II.5-6]

Comme nous l'avons signalé, l'équation (2-4) est insoluble. Le théorème des variations stipule les limites d'erreur puisqu'il définit la valeur exacte de l'énergie comme une borne inférieure à la valeur moyenne calculée à partir d'une fonction approchée Φ :

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = E^{\text{tot}} \geq E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2-16)$$

Le but poursuivi par Hartree et Fock était donc de minimiser l'énergie E^{tot} de façon à tendre vers l'énergie exacte tout en trouvant une fonction Φ adéquate. Lorsque la fonction à optimiser est un déterminant de Slater, l'optimisation porte sur les spinorbitales de ce déterminant tout en les maintenant orthonormales. L'utilisation d'un déterminant de Slater fausse cependant partiellement le problème puisqu'il omet la corrélation entre les électrons de spins opposés.

De cette minimisation résulte l'équation de Hartree-Fock

$$h(i) \chi_a(\vec{x}_i) = \epsilon_a \chi_a(\vec{x}_i) \quad (2-17)$$

où $h(i)$, l'opérateur de Fock possède la spinorbitale χ_a comme fonction propre d'énergie ϵ_a

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + v_{\text{H.F.}}(i) \quad (2-18)$$

où $v_{\text{H.F.}}(i)$, le potentiel de Hartree-Fock ressenti par l'électron i , s'écrit:

$$v_{\text{H.F.}}(i) = \sum_{b=1}^N J_b(i) - K_b(i) \quad (2-19)$$

Le terme de Coulomb s'écrit explicitement:

$$J_b(i) = \int \frac{\chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_b(\vec{x}_j)}{r_{ij}} d\vec{x}_j \quad (2-20)$$

$J_b(i)$ représente le potentiel de répulsion électrostatique créé en un point de coordonnées \vec{r}_i par la densité de charge $\chi_b^* \chi_b$. $J_b(i)$ agissant uniquement en \vec{r}_i , est dit local.

L'opérateur:

$$K_b(i) = \int \frac{\chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_a(\vec{x}_j)}{r_{ij}} d\vec{x}_j \frac{\chi_b(\vec{x}_i)}{\chi_a(\vec{x}_i)} \quad (2-21)$$

représente l'interaction d'échange entre les spinorbitales χ_b et χ_a . La formule ci-dessus montre clairement la non localité de l'opérateur K_b qui dépend de la fonction χ_a sur laquelle il agit.

Cette équation de Hartree-Fock (2-17) est une équation aux valeurs propres particulières, car son opérateur (2-18) dépend de ses fonctions propres. Ce qui nécessite l'utilisation de procédés itératifs pour la résoudre. Dans le cas de système restreints à couches fermées, le nombre d'électrons N est pair et $N/2$ orbitales sont occupées par une paire d'électrons de spin opposé. L'équation de Hartree Fock est alors unique et s'écrit:

$$h(i) \phi_a(\vec{r}_i) = \varepsilon_a \phi_a(\vec{r}_i) \quad (2-22)$$

où

$$v_{\text{H.F.}}(i) \phi_a(\vec{r}_i) = \sum_{b=1}^{N/2} 2 \left[\int \frac{\phi_b^*(\vec{r}_j) \phi_b(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \right] \phi_a(\vec{r}_i) - \left[\int \frac{\phi_b^*(\vec{r}_j) \phi_a(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \right] \phi_b(\vec{r}_i) \quad (2-23)$$

Précisons ici que, si la fonction d'onde H.F. Φ n'est pas fonction propre de l'opérateur hamiltonien exact, elle est cependant fonction propre d'un "hamiltonien de Hartree-Fock", H_0 , somme des opérateurs monoélectroniques de Hartree-Fock, $h(i)$, et défini par:

$$H_0 \Phi = E_0^{(0)} \Phi \quad (2-24)$$

où

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{et} \quad E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (2-25)$$

Cette formulation ressemble au modèle indépendant; toutefois, l'hamiltonien H_0 tient maintenant compte de moyennes d'interactions avec les électrons, d'où son nom d'hamiltonien effectif. Mais, il tient mal compte de ces interactions: les répulsions sont comptées deux fois au lieu d'une.

G) La méthode SCF-LCAO de Roothaan.

Une solution numérique exacte de l'équation de Hartree-Fock (2-22) ne peut être trouvée que pour les atomes et quelques molécules. Dans la majorité des cas, on recourt à un développement des orbitales moléculaires en termes de fonctions de base.

1) Les équations de Roothaan. [II.7]

Roothaan a introduit l'idée de développer toute orbitale moléculaire inconnue en une combinaison linéaire d'orbitales atomiques connues, d'où le nom L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals). Le fait d'utiliser une base limitée crée une approximation supplémentaire dans la résolution de l'équation de Schrödinger. L'inconnue du problème devient ainsi la recherche des coefficients de ces combinaisons linéaires:

$$\phi_a(\vec{r}_i) = \sum_{v=1}^K C_{va} \omega_v(\vec{r}_i) \quad (2-26)$$

En introduisant dans l'équation de Hartree Fock (2-22) le développement L.C.A.O., on obtient en multipliant chaque terme à gauche par $\omega_u^*(\vec{r}_i)$ et en intégrant sur la variable \vec{r}_i , une des équations de Roothaan:

$$\sum_{v=1}^K C_{va} (F_{uv} - \epsilon_a S_{uv}) = 0 \quad (2-27)$$

où S_{uv} et F_{uv} sont respectivement les éléments de la matrice de recouvrement et de la matrice de Fock:

$$S_{uv} = \int \omega_u^*(\vec{r}_i) \omega_v(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (2-28)$$

$$F_{uv} = H_{uv} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{\lambda\sigma} [2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma)] \quad (2-29)$$

où H_{uv} est une intégrale monoélectronique des opérateurs d'énergie cinétique et d'attraction nucléaire, $D_{\lambda\sigma}$ un élément de la matrice densité et $(uv|\lambda\sigma)$ une intégrale biélectronique:

$$H_{uv} = \int \omega_u^*(\vec{r}_i) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \omega_v(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (2-30)$$

$$D_{\lambda\sigma} = \sum_a^{N/2} C_{\lambda a}^* C_{\sigma a} \quad (2-31)$$

$$(uv|\lambda\sigma) = \iint \omega_u^*(\vec{r}_i) \omega_v(\vec{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \omega_\lambda^*(\vec{r}_j) \omega_\sigma(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2-32)$$

Les K équations linéaires homogènes de Roothaan se mettent aisément sous forme matricielle:

$$FC = SCE \quad (2-33)$$

La condition d'orthogonalisation des orbitales moléculaires s'exprime alors:

$$C^\dagger SC = 1 \quad (2-34)$$

2) Le procédé S.C.F. (Self Consistent Field).

Les équations (2-29) et (2-31) montrent que les éléments de matrice qui interviennent dans les équations à résoudre dépendent explicitement des solutions $C_{\lambda a}$ de ces systèmes: le procédé de solution est donc itératif.

La matrice des intégrales monoélectroniques (H) peut être utilisée comme matrice de départ F_0 . L'équation (2-33) est soit solutionnée directement, soit sélectionnée en la ramenant à un problème normal aux valeurs propres par exemple via le procédé d'orthogonalisation symétrique de Löwdin où l'on pose:

$$C = S^{-1/2} C' \quad (2-35)$$

Ce qui donne en effectuant le remplacement dans l'équation (2-33) et la multiplication à gauche par $S^{-1/2}$:

$$S^{-1/2} FS^{-1/2} C' = S^{-1/2} SS^{-1/2} C' E \quad (2-36)$$

Soit le système matriciel en base orthogonale:

$$F' C' = C' E \quad (2-37)$$

$$\text{avec } F' = S^{-1/2} FS^{-1/2} \quad (2-38)$$

Ayant ainsi obtenu C' par la solution de ce problème aux valeurs propres, il est aisé de calculer C (2-35) puis D (2-31), la matrice densité, qui permet d'obtenir une nouvelle matrice F (2-29). Ce cycle est répété jusqu'à l'obtention d'une convergence suffisante de la matrice densité.

3) Calcul des propriétés électroniques.

Les coefficients L.C.A.O. permettent de définir les différentes orbitales moléculaires (2-26). Ils permettent aussi le calcul d'un certain nombre de propriétés électroniques d'un système.

a) L'énergie.

L'énergie électronique E_0 est calculée à partir de l'expression (2-16); elle devient:

$$E_0 = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K H_{uv} D_{uv} + \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{uv} D_{\lambda\sigma} [2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma)] \quad (2-39)$$

où K est la taille de la base. Si la base utilisée était infinie, l'énergie serait l'énergie limite Hartree-Fock. Pour obtenir l'énergie totale, il faut ajouter le terme de répulsion nucléaire:

$$E^{\text{tot}} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (2-40)$$

C'est la minimisation de cette énergie totale qui guide l'optimisation de géométrie des molécules. Comme les atomes sont considérés au repos, on fait abstraction de l'énergie de vibration toujours présente même à 0°K .

L'énergie de corrélation est la différence entre l'énergie exacte de l'état fondamental, et l'énergie de la limite Hartree-Fock E^{tot} .

$$E^{\text{corr}} = E^{\text{tot}} - E_0 \quad (2-41)$$

Dans le modèle de Hartree-Fock, elle est due principalement à l'absence de corrélation entre les électrons de spin opposés suite à l'utilisation de déterminants de Slater.

b) Les charges. [II.8]

La probabilité de trouver l'électron 1 dans un volume $d\vec{x}_1$ autour de \vec{x}_1 , de trouver l'électron 2 dans un volume $d\vec{x}_2$ autour de \vec{x}_2 ... est définie par:

$$|\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 \quad (2-42)$$

Intégrer cette fonction sur $\vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_n$ nous donne la probabilité de trouver l'électron 1 dans un volume $d\vec{x}_1$ autour de \vec{x}_1 :

$$\int |\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_n \quad (2-43)$$

Comme $|\Phi|^2$ est symétrique par rapport à la permutation des coordonnées de deux électrons, il suffit de multiplier cette intégrale pour obtenir la densité électronique:

$$\rho(\vec{x}_1) = N \int |\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_n \quad (2-44)$$

La densité électronique mesurée par les cristallographes s'obtient en intégrant $\rho(\vec{x})$ sur la variable de spin:

$$\rho(\vec{r}) = \int \rho(\vec{x}) d\omega \quad (2-45)$$

En développant le déterminant de Slater et en faisant appel à l'orthonormalité des orbitales moléculaires, la densité électronique s'écrit:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2-46)$$

En termes d'orbitales atomiques, la densité électronique devient:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} \omega_u^*(\vec{r}) \omega_v(\vec{r}) \quad (2-47)$$

L'intégration de la densité électronique sur tout le volume nous fournit le nombre total d'électrons du système.

$$N=2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} S_{uv} \quad (2-48)$$

Dans l'analyse de population de Mulliken^[II.9], on associe arbitrairement la moitié du nuage électronique d'une liaison à chaque centre, on obtient ainsi la portion de charge associée à chaque orbitale atomique ou à chaque atome.

$$N = 2 \sum_{u=1}^K (DS)_{uu} = \sum_{u=1}^N q_u \quad (2-49)$$

$$N = \sum_{A=1}^M \sum_{\substack{u=1 \\ u \in A}}^N q_u = \sum_{A=1}^M q_A \quad (2-50)$$

où q_u est le nombre d'électrons associés à l'orbitale atomique u , q_A le nombre d'électrons associés à l'atome A ; la charge nette de chaque atome s'obtient en soustrayant q_A de la charge nucléaire Z_A .

$$Q_A = Z_A - q_A \quad (2-51)$$

c) Le moment dipolaire.

Le moment dipolaire est le premier terme caractéristique de la distribution des charges d'un système neutre. Il se calcule par l'équation:

$$\vec{\mu} = - \langle \Phi | \hat{\mu} | \Phi \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{r}_A \quad (2-52)$$

où μ est l'opérateur moment dipolaire, Φ la fonction d'onde approchée de Hartree Fock, Z_A la charge du noyau A et \vec{r}_A la position du noyau A . Pour chaque composante du moment dipolaire, l'équation devient:

$$\mu_i = - \langle \Phi | \hat{\mu}_i | \Phi \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A i_A ; i_A = x_A, y_A, z_A \quad (2-53)$$

où i_A est la coordonnée i du noyau A . En utilisant les fonctions atomiques, nous obtenons:

$$\mu_i = -2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} \int \omega_u^*(\vec{r}) i \omega_v(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{A=1}^M Z_A i_A \quad (2-54)$$

d) Le potentiel d'ionisation.

A partir de l'équation (2-22) il est aisé de calculer la valeur ϵ_a de l'orbitale moléculaire:

$$\epsilon_a = (a|h|a) + \sum_{b=1}^{N/2} 2(aa|bb) - (ab|ba) \quad (2-55)$$

Cette énergie comprend l'énergie cinétique, l'énergie moyenne de répulsion coulombienne avec les autres électrons et le terme d'échange dû aux électrons de même spin. Koopmans utilise l'approximation des orbitales gelées pour calculer les potentiels d'ionisation. Il suppose que les spinorbitales sont les mêmes pour des systèmes à N et $N-1$ électrons. Ainsi, le potentiel d'ionisation correspond à moins l'énergie de l'orbitale à laquelle l'électron a été enlevé.

$$P.I.^a = -\epsilon_a \quad (2-56)$$

En réalité, les potentiels d'ionisation expérimentaux sont inférieurs à la valeur donnée par le théorème de Koopmans car il y a une réorganisation des nuages électroniques afin de stabiliser le système après le départ de l'électron. Toutefois, une compensation partielle est effectuée par l'erreur de corrélation qui joue en sens inverse puisqu'elle est plus importante pour un système comprenant un plus grand nombre d'électrons.

4) Le choix des fonctions de base. [II.10-12]

Comme indiqué précédemment, l'introduction d'une base finie apporte une nouvelle approximation à la résolution de l'équation de Schrödinger. Un compromis doit donc être trouvé entre la qualité ou l'expansion de la base et la durée ou le coût du calcul. Pour les atomes hydrogénoïdes, il existe une solution exacte sous la forme de fonctions produits d'un polynôme de Laguerre (partie radiale) et d'une harmonique sphérique (partie angulaire, produit d'une fonction de Legendre et d'une exponentielle imaginaire). Une tendance naturelle serait d'utiliser ces fonctions comme fonctions de base. Cette solution est éliminée suite à l'impossibilité de résoudre analytiquement certaines intégrales. De même, l'utilisation de fonctions de Slater, pour lesquelles la partie radiale ne dépend plus du nombre quantique azimutal, est limitée aux molécules biatomiques suite à l'impossibilité de résoudre les intégrales tri et tétracentriques. Par contre, il est connu que le produit de fonctions gaussiennes donne une nouvelle fonction gaussienne, ce qui permet la résolution analytique de toutes les intégrales.

Afin de pallier certaines déficiences des gaussiennes vis-à-vis des fonctions de Slater (absence de l'effet de pointe "cusp" en $r=0$ et décroissance accentuée aux grandes distances), des combinaisons linéaires fixes de gaussiennes, appelées contractions, sont utilisées comme fonctions de base pour modéliser au mieux les fonctions de Slater.

$$\omega_u(\vec{r}) = \sum_{p=1}^L d_{pu} \varphi_{pu}(\vec{r}; \zeta_{pu}, \vec{n}_u, \vec{r}_{pu}) \quad [\text{II.13}] \quad (2-57)$$

où L est la longueur de la contraction, d_{pu} et ζ_{pu} les coefficients et les exposants de la contraction et où

$$\varphi_{pu}(\vec{r}; \zeta_{pu}, \vec{n}_u, \vec{r}_{pu}) = (x-r_{pux})^{n_{ux}} (y-r_{puy})^{n_{uy}} (z-r_{puz})^{n_{uz}} \exp[-\zeta_{pu}(\vec{r}-\vec{r}_{pu})^2] \quad (2-58)$$

φ_{pu} est une fonction gaussienne centrée en \vec{r}_{pu} qui sera dans notre travail la position d'un noyau atomique. Le vecteur \vec{n}_u de composantes (n_{ux}, n_{uy}, n_{uz}) caractérise la dépendance angulaire de la fonction: un vecteur \vec{n} égal à $(0,0,1)$ correspond à une fonction de type p_z .

Lorsque chaque orbitale d'une couche occupée dans l'atome libre est décrite par une seule contraction, la base est appelée minimale. C'est le cas de la base STO-3G pour laquelle les contractions sont formées de trois gaussiennes. Habituellement, leurs

coefficients et exposants sont optimisés par la méthode des moindres carrés de façon à représenter au mieux les fonctions de Slater. Les bases minimales permettent déjà d'obtenir de bons résultats lors de l'optimisation de la géométrie.

Le premier type de bases étendues a pour but de tenir compte de l'environnement moléculaire sur les orbitales de l'atome en représentant les orbitales atomiques occupées dans l'atome libre par plusieurs fonctions. L'expansion ou la contraction du nuage électronique suite à l'action moléculaire seront gérées dans la valeur des coefficients de la combinaison linéaire des orbitales atomiques plus ou moins étalées. Le plus souvent comme dans les bases 3-21G et 6-31G, seules les orbitales de valence sont représentées par plusieurs contractions. Dans le cas de la base 6-31G, les orbitales de coeur sont caractérisées par des contractions de six gaussiennes tandis que deux contractions respectivement de trois et une gaussiennes décrivent les orbitales de valence. Les orbitales de valence sont souvent celles qui entrent principalement en jeu dans des processus physico-chimiques.

La modification suivante consiste à ajouter des fonctions de polarisation pour tenir compte de l'anisotropie de l'effet des atomes voisins sur le nuage électronique des atomes. On additionne une orbitale atomique de dépendance angulaire supérieure à la dernière couche atomique occupée dans l'atome isolé. Des fonctions de type d sont ajoutées sur les atomes de carbone, d'oxygène, de soufre... dans la base 6-31G* tandis que pour la base 6-31G**, on ajoute des fonctions de type p sur les hydrogènes.

Il est évident que cette complexité croissante augmente tout autant la qualité de la solution que la difficulté des calculs.

Dans ce travail, les calculs Hartree-Fock-Roothaan ont été effectués par le programme GAUSSIAN 82.[III.14]

III) Calculs des polarisabilités et des hyperpolarisabilités électriques moléculaires.

Ce chapitre explicite les méthodes de calcul des polarisabilités et hyperpolarisabilités électriques moléculaires. Après avoir décrit l'influence d'un champ électrique extérieur sur une molécule et son énergie, nous présentons la méthode du champ fini (Hartree-Fock.Finite.Field). Elle repose sur le calcul de moments dipolaires de molécules soumises à des champs différents et sur le traitement de ces valeurs par des méthodes numériques comme celles de Romberg. Elle nous permet d'obtenir les valeurs des polarisabilités. Utilisant le théorème de Hellmann Feynman et le développement en série de l'énergie autour du point à champ électrique extérieur nul, nous définissons analytiquement les polarisabilités et hyperpolarisabilités électriques moléculaires. Sur base de la méthode Hartree-Fock-Roothaan, ces diverses valeurs sont explicitées en des termes matriciels qui sont calculés par la méthode itérative Coupled Perturbed Hartree-Fock de Dupuis et Hurst afin de nous fournir les diverses polarisabilités et hyperpolarisabilités électriques moléculaires.

A) Influence d'un champ électrique.^[III.1]

Lors de l'application d'un champ électrique extérieur \vec{F} sur une molécule, les particules chargées constituant la matière se déplacent de façon à retrouver une distribution stable. On développe habituellement l'énergie en une série de termes associant d'une part les caractéristiques de la distribution et d'autre part les caractéristiques du champ électrique:

$$E = E_{F=0} - \vec{\mu} \cdot \vec{F} - [Q][F'] \quad (3-1)$$

où

$$[F'] = \vec{\nabla} \cdot \vec{F} \quad (3-2)$$

$$[Q] = \sum_{i=1}^n q_i \vec{r}_i \vec{r}_i \quad (3-3)$$

$E_{\vec{F}=0}$ est l'énergie du système en l'absence de champ électrique extérieur. Dans notre étude, le champ étant constant, le développement s'arrête au second terme:

$$E = E_{\vec{F}=0} - \vec{\mu} \cdot \vec{F} \quad (3-4)$$

En toute généralité, l'expression de la dépendance du moment dipolaire vis-à-vis du champ électrique peut s'écrire comme un développement en série:

$$\mu_i = \mu_{i0} + \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} F_j + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \beta_{ijk} F_j F_k + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (3-5)$$

où μ_{i0} est l'éventuel moment dipolaire permanent de la molécule; α_{ij} sont les polarisabilités linéaires, β_{ijk} et γ_{ijkl} , les hyperpolarisabilités non linéaires respectivement du deuxième et du troisième ordre. Le but de notre travail est de calculer par des méthodes de la chimie quantique ces valeurs à l'origine d'une multitude d'effets optiques: réfraction, effet de Kerr, génération de seconde et de troisième harmoniques.

B) La méthode du champ fini. [III.2-3]

Dans la méthode du champ fini, on calcule les moments dipolaires de la molécule par la méthode de Hartree-Fock-Roothaan en présence de champs électriques de différentes intensités. Les polarisabilités sont, ensuite, évaluées par dérivation numérique des moments dipolaires par rapport au champ.

1) Calcul des moments dipolaires.

Suite à l'application d'un champ \vec{F} , l'hamiltonien électronique devient:

$$H_{\vec{F}}^{\text{élec}} = H^{\text{élec}} - \sum_{i=1}^3 \mu_i F_i \quad (3-6)$$

Compte tenu de la relativement faible intensité des champs appliqués ($F \leq 0.002$ u.a.), la géométrie moléculaire est conservée lors de l'application du champ. L'influence

du champ extérieur se répercute sur l'équation de Hartree Fock (2-22) et sur les éléments de la matrice de Fock (2-29)

$$h(\mathbf{a}) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{a}}^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{\mathbf{a}A}} + \sum_{i=1}^3 i F_i + v_{\text{H.F.}}(\mathbf{a}) \quad (3-7)$$

$$F_{uv} = H_{uv} + M_{uv} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{\lambda\sigma} [2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma)] \quad (3-8)$$

où

$$M_{uv} = \int \omega_u^*(\vec{r}) (xF_x + yF_y + zF_z) \omega_v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3-9)$$

Ce nouveau terme M_{uv} va provoquer la réorganisation électronique due au champ extérieur via le processus du champ autocohérent et au travers de la modification de la matrice densité. L'énergie totale d'un tel système devient:

$$E_{\text{F}}^{\text{tot}} = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} H_{uv} + \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{\lambda\sigma} D_{uv} [2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma)] + \quad (3-10)$$

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} M_{uv} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^3 Z_A i F_i$$

Le moment dipolaire est toujours calculé par la formule (2-54) qui tient donc compte de l'application du champ extérieur par l'intermédiaire des éléments de la matrice densité modifiés (D_{uv}):

$$\mu_i = -2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} \int \omega_u^*(\vec{r}) i \omega_v(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{A=1}^M Z_A i F_A \quad (2-54) = (3-11)$$

2) Calcul des polarisabilités.

La valeur de α_{ij} est évaluée à partir de l'équation (3.5)

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right)_{F=0} \quad (3-12)$$

Une première méthode numérique repose sur la matrice des dérivées d'une fonction:

$$\alpha_{ij} = \lim_{F_j \rightarrow 0} \frac{\mu_i(F_j) - \mu_i(0)}{F_j} \quad (3-13)$$

d'où

$$\alpha_{ij} = \frac{\mu_i(F_j) - \mu_i(0)}{F_j} \quad (3-14)$$

$$\Delta \alpha_{ij} = \frac{\Delta \mu_i(F_j) + \Delta \mu_i(0)}{F_j} \quad (3-15)$$

où $\Delta \alpha_{ij}$ est l'erreur sur la polarisabilité α_{ij} . Celle-ci sera d'autant plus petite que F_j sera grand; mais, pour obtenir une bonne valeur de la dérivée, il faut avoir un champ F_j tendant vers zéro. Ces deux effets antagonistes fixent l'ordre de grandeur des champs appliqués au millièème d'unité atomique (soit $5.14 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$).

La méthode de Romberg constitue une amélioration numérique du calcul des polarisabilités. Soit une dérivée dont la valeur exacte est I et deux valeurs I_1 et I_2 calculées pour les intervalles h_1 et h_2 . ($2h_2 = h_1$), h_2 étant inférieur à h_1 . I_2 est normalement une meilleure approximation de la dérivée.

$$I = I_1 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j h_1^{2j} \quad (3-16)$$

$$I = I_2 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j h_2^{2j} \quad (3-17)$$

Les termes a_j sont les mêmes dans les deux expressions, semblables à un développement de Taylor, où les intervalles sont élevés au carré comme dans

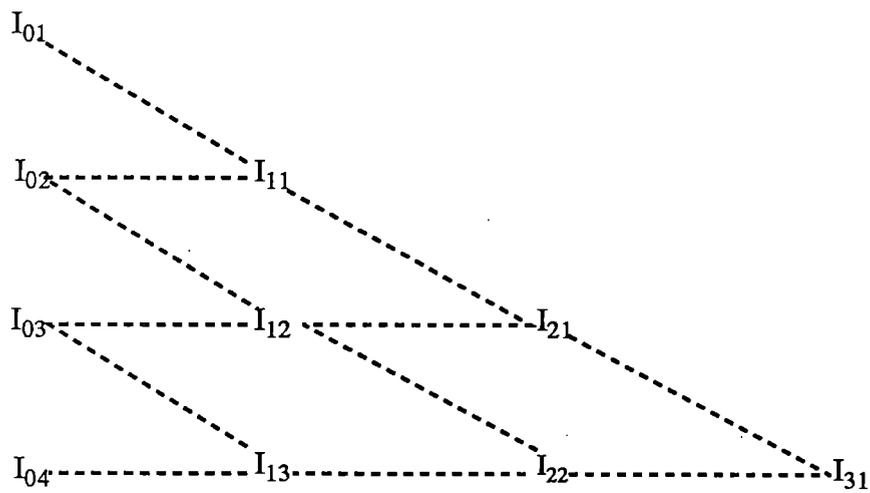


Figure 3.1.: Représentation de la méthode itérative de Romberg.

l'approximation du trapèze. Effectuons la transformation suivante: $(3-17) * h_1^2 - (3-16) * h_2^2$

$$I(h_1^2 - h_2^2) = I_2 h_1^2 - I_1 h_2^2 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j (h_1^2 h_2^{2j} - h_2^2 h_1^{2j}) \quad (3-18)$$

En limitant le développement au premier terme ($j=1$), la valeur de I se rapproche de la valeur exacte.

$$I = \frac{I_2 h_1^2 - I_1 h_2^2}{h_1^2 - h_2^2} = \frac{4I_2 - I_1}{3} \quad (3-19)$$

La méthode de Romberg consiste à appliquer ce processus de manière itérative à partir de plusieurs valeurs approchées de I (voir figure 3.1.). Elle utilise l'ensemble des valeurs en donnant à chacune d'elle un poids dans le résultat final. La formule générale est:

$$I_{p,k} = \frac{4^p I_{p-1,k+1} - I_{p-1,k}}{4^p - 1} \quad (3-20)$$

Cette méthode nécessite la convergence des différences entre les valeurs.

Le calcul s'effectue uniquement pour les polarisabilités. En effet, plus l'ordre de la dérivée est élevé, moins grande est la fiabilité numérique de ce procédé. Des méthodes analytiques pallieront à cette lacune.

C) Définition analytique des α , β , γ et μ_0 .

Il est possible de développer l'énergie d'un système en série de Taylor autour de la position où les trois composantes du champ électrique sont nulles. Ici les termes i, j, k représentent les composantes du champ électrique extérieur.

$$\begin{aligned}
E = E_{F=0} + E'_i i + E'_j j + E'_k k + \frac{1}{2} E''_i i^2 + \frac{1}{2} E''_j j^2 + \frac{1}{2} E''_k k^2 + E''_{ij} ij + E''_{ik} ik + E''_{jk} jk \quad (3-21) \\
+ \frac{1}{6} E'''_i i^3 + \frac{1}{6} E'''_j j^3 + \frac{1}{6} E'''_k k^3 + \frac{1}{2} E'''_{ij} i^2 j + \frac{1}{2} E'''_{ik} i^2 k + \frac{1}{2} E'''_{jk} j^2 k + \frac{1}{2} E'''_{ij} ij^2 \\
+ \frac{1}{2} E'''_{ik} ik^2 + \frac{1}{2} E'''_{jk} jk^2 + E'''_{ijk} ijk \dots
\end{aligned}$$

où

$$E'_i = \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right)_{F=0} \quad (3-22)$$

$$E''_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_{F=0} \quad (3-23)$$

$$E'''_{ijk} = \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0} \quad (3-24)$$

Le théorème de Hellmann-Feynman^[III.4] établit que:

$$\frac{\partial E}{\partial F_i} = -\mu_i \quad (3-25)$$

On le démontre rapidement en incluant l'action du champ dans l'hamiltonien du système.

$$H^F = H - \sum_{i=1}^3 \hat{\mu}_i F_i \quad (3-26)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial F_i} &= \frac{\partial \langle \Phi | H^F | \Phi \rangle}{\partial F_i} \quad (3-27) \\
&= -\langle \Phi | \mu_i | \Phi \rangle + E \frac{\partial \langle \Phi | \Phi \rangle}{\partial F_i} \\
&= -\mu_i
\end{aligned}$$

Si on applique ce théorème à l'équation (3-21):

$$\begin{aligned}
 -\mu_i = & E'_i + E''_{i^2} i + E''_{ik} k + E''_{ij} j + \frac{1}{2} E'''_{i^3} i^2 + E'''_{ij} ij + E'''_{ik} ik + \frac{1}{2} E'''_{ij^2} j^2 + \\
 & \frac{1}{2} E'''_{ik^2} k^2 + E'''_{ijk} jk + \dots
 \end{aligned} \tag{3-28}$$

et en égalant les termes équivalents dans les équations (3-5) et (3-28), on obtient les expressions des polarisabilités et hyperpolarisabilités:

$$\mu_{i0} = -\left(\frac{\partial E}{\partial F_i}\right)_{F=0} \tag{3-29}$$

$$\alpha_{ii} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i^2}\right)_{F=0} \tag{3-30}$$

$$\alpha_{ij} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j}\right)_{F=0} \tag{3-31}$$

$$\beta_{iii} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i^3}\right)_{F=0} \tag{3-32}$$

$$\beta_{iji} + \beta_{ijj} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i^2 \partial F_j}\right)_{F=0} \tag{3-33}$$

...

$$\gamma_{ij^2k} = -\frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j^2 \partial F_k}\right)_{F=0} \tag{3-34}$$

Remarque:^[III.3]

Le théorème d'Hellmann-Feynman peut aussi être démontré pour des fonctions d'onde approchées. Utilisons comme fonction d'onde un déterminant de Slater dont les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires d'un nombre fini d'orbitales atomiques c'est-à-dire une fonction d'onde issue des différentes approximations de Born-Oppenheimer, Hartree Fock et Roothaan. L'énergie totale d'un tel système soumis à un champ électrique extérieur est donné par la relation:

$$E_{F^{\vec{z}}} = \langle \Phi | H(\vec{F}) | \Phi \rangle \tag{3-35}$$

On peut dire que la fonction d'onde dépend de plusieurs paramètres p_r (coefficients L.C.A.O., coefficients, exposants et portions de contractions) eux-mêmes fonctions des F_i .

$$\Phi = \Phi(p_r(\vec{F})) \quad (3-36)$$

L'équation (3-35) peut se réécrire sous la forme d'une fonctionnelle W :

$$E_{\vec{F}} = W(p_r, \vec{F}) = \langle \Phi(p_r) | H(\vec{F}) | \Phi(p_r) \rangle \quad (3-37)$$

En dérivant par rapport à la composante F_i du champ électrique extérieur, nous obtenons:

$$\frac{\partial E_{\vec{F}}}{\partial F_i} = \left(\frac{\partial W(p_r, \vec{F})}{\partial F_i} \right)_{p_r} + \sum_r \left(\frac{\partial W(p_r, \vec{F})}{\partial p_r} \right)_{F_i} \frac{\partial p_r}{\partial F_i} \quad (3-38)$$

Le premier terme représente la dérivée de W par rapport à F_i , les paramètres étant constants; ce qui donne:

$$\left(\frac{\partial W(p_r, \vec{F})}{\partial F_i} \right)_{p_r} = \langle \Phi(p_r) | \frac{\partial H(\vec{F})}{\partial F_i} | \Phi(p_r) \rangle = -\mu_i \quad (3-39)$$

Le théorème d'Hellmann-Feynman serait à nouveau vérifié si le deuxième terme de l'expression était nul:

$$\sum_r \left(\frac{\partial W(p_r, \vec{F})}{\partial p_r} \right)_{F_i} \frac{\partial p_r}{\partial F_i} \quad (3-40)$$

où encore si chaque paramètre p_r remplissait une des deux conditions suivantes:

$$\left(\frac{\partial W(p_r, \vec{F})}{\partial p_r} \right)_{\vec{F}} = 0 \quad (3-41)$$

$$\frac{\partial p_r}{\partial F_i} = 0 \quad (3-42)$$

Si les paramètres sont les coefficients L.C.A.O., la première condition est remplie vu que l'approximation de Hartree Fock est basée sur la minimisation de l'énergie. Pour les autres paramètres définissant les fonctions c'est-à-dire les coefficients, les exposants et les centres des contractions, la seconde condition est remplie puisque dans cette approche, les fonctions sont indépendantes du champ.

Nous avons ainsi montré que les définitions (3-29) à (3-34) gardent toute leur signification que ce soit pour une fonction d'onde exacte ou pour une fonction d'onde approchée.

D) Expression des dérivées de l'énergie, [III.5-6]

Comme l'exprime le paragraphe précédent, il suffit de connaître les dérivées de l'énergie au point $\vec{F}=0$ pour préciser les quantités recherchées. Reprenons l'expression de l'énergie totale d'un système soumis à un champ électrique, calculée après avoir effectué successivement les approximations de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock et Roothaan (3-10) et dérivons par rapport à F_i :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial F_i}\right)_{\vec{F}=0} = E^i &= 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^i F_{uv} + 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} [H_{uv}^i + M_{uv}^i] \\ &+ \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{\lambda\sigma} []^i + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \left(\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}\right)^i - \sum_{A=1}^M Z_A i_A \end{aligned} \quad (3-43)$$

où

$$[] = 2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma) \quad (3-44)$$

Etant donné que la position des noyaux et les fonctions atomiques ne dépendent pas du champ électrique extérieur, l'expression (3-43) devient:

$$E^i = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^i F_{uv} + \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} M_{uv}^i - \sum_{A=1}^M Z_A i_A \quad (3-45)$$

Le premier terme de cette expression est développé et transformé en utilisant l'équation (2-31)

$$\begin{aligned} 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^i F_{uv} &= 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K \sum_{a=1}^{N/2} C_{ua}^{i*} F_{uv} C_{va} + C_{ua}^* F_{uv} C_{va}^i \\ &= 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K \sum_{a=1}^{N/2} \epsilon_a S_{uv} (C_{ua}^{i*} C_{va} + C_{ua}^* C_{va}^i) \\ &= 2 \sum_{a=1}^{N/2} \epsilon_a \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K (C_{va}^{i*} S_{uv} C_{va} + C_{ua}^* S_{uv}^* C_{va}^i) \end{aligned} \quad (3-46)$$

Le développement de l'équation d'orthonormalité des orbitales moléculaires (2-34) nous donne:

$$\sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^* S_{uv} C_{vb} = \delta_{ab} \quad (3-47)$$

Si on dérive par rapport à F_i au point $\vec{F}=0$, nous obtenons:

$$\sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^{i*} S_{uv} C_{vb} + C_{ua}^* S_{uv} C_{vb}^i = - \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^* S_{uv}^* C_{vb} = 0 \quad (3-48)$$

Cette expression, identique à l'expression (3-46), est nulle, car les fonctions de base ne sont pas affectées par le champ électrique: la formule de la dérivée de l'énergie par la composante en i du champ électrique devient:

$$E^i = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} M_{uv}^i - \sum_{A=1}^M Z_A i_A = -\mu_{i0} \quad (3-49)$$

Cette valeur doit correspondre à l'opposé de la composante selon l'axe i du moment dipolaire. En effet, cette formule est équivalente à la formule (2-54). La première dérivée se calcule donc lors du calcul SCF standard décrit au chapitre II.

Dérivons maintenant par la composante F_j du champ électrique l'expression (3-49) pour obtenir l'expression des polarisabilités.

$$E^{ij} = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K (D_{uv}^j M_{uv}^i + D_{uv} M_{uv}^{ij}) - \sum_{A=1}^M Z_A^i \dot{r}_A^j \quad (3-50)$$

où

$$M_{uv}^{ij} = \frac{\partial}{\partial F_j} \left(\int \omega_u^*(\vec{r}) i \omega_v(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (3-51)$$

Le terme (3-51) est évidemment nul, de même que le dernier terme de la formule (3-50). On obtient ainsi les polarisabilités:

$$\alpha_{ij} = -2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^j M_{uv}^i \quad (3-52)$$

De même, en dérivant une troisième et une quatrième fois, on obtient l'expression des premières et des secondes hyperpolarisabilités.

$$E^{ijk} = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^{jk} M_{uv}^i = -2\beta_{ijk} \quad (3-53)$$

$$E^{ijkl} = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^{jkl} M_{uv}^i = -6\gamma_{ijkl} \quad (3-54)$$

Les termes D_{uv}^j , D_{uv}^{jk} et D_{uv}^{jkl} ne sont pas accessibles directement à partir d'un calcul SCF standard; ils doivent donc être calculés explicitement.

E) Obtention des dérivées secondes de l'énergie. [III.5]

Dupuis et Hurst ont proposé une technique efficace pour calculer les dérivées secondes de l'énergie c'est-à-dire les dérivées premières de la matrice densité par rapport à une composante du champ. Ce procédé repose sur la méthode CPHF (Coupled Perturbed - Hartree Fock). Il s'obtient en dérivant la forme matricielle des équations de Roothaan (2-33) et la condition d'orthonormalité des orbitales moléculaires (2-34):

$$FC = SCE \Rightarrow F^i C + FC^i = S^i CE + SC^i E + SCE^i \quad (3-55)$$

$$C^\dagger SC = 1 \Rightarrow C^{\dagger i} SC + C^\dagger S^i C + C^\dagger SC^i = 0 \quad (3-56)$$

où

$$X^i = \left(\frac{\partial X}{\partial F_i} \right)_{F=0} \quad (3-57)$$

La matrice S^i est nulle car les fonctions de base ne sont pas affectées par le champ électrique extérieur dans ce procédé. Afin de condenser les expressions on pose:

$$C^i = CU^i \quad (3-58)$$

On injecte cette relation dans les équations (3-55) et (3-56) et on obtient:

$$F^i C + FCU^i = SCU^i E + SCE^i \quad (3-59)$$

$$U^{\dagger i} C + SC + C^\dagger SCU^i = 0 \quad (3-60)$$

L'équation (3-60) est aisément simplifiée en utilisant la condition d'orthogonalité des orbitales moléculaires:

$$U^{\dagger i} + U^i = 0 \quad (3-61)$$

Multiplions les équations (3-59) et (2-33) à gauche par C^+ .

$$C^\dagger F^i C + C^\dagger F C U^i = C^\dagger S C U^i E + C^\dagger S C E^i \quad (3-62)$$

$$C^\dagger F C = C^\dagger S C E \quad (3-63)$$

Ces équations deviennent respectivement en utilisant l'expression (2-34):

$$C^\dagger F^i C + C^\dagger F C U^i = U^i E + E^i \quad (3-64)$$

$$C^\dagger F C = E \quad (3-65)$$

En substituant (3-65) dans (3-64), nous obtenons:

$$G^i + E U^i = U^i E + E^i \quad (3-66)$$

où

$$G^i = C^\dagger F^i C \quad (3-67)$$

La clé du procédé CPHF se situe dans les expressions issues des équations (3-61) et (3-66):

$$U_{pq}^i = \frac{G_{pq}^i}{E_q - E_p} \quad (3-68)$$

$$G_{pp}^i = E_p^i \quad (3-69)$$

$$U_{pq}^{*i} + U_{qp}^i = 0 \quad (3-70)$$

$$U_{pp}^i = 0 \quad (3-71)$$

où les équations traitées sont réelles. Quand les orbitales p et q sont dégénérées, une approche non canonique, que nous ne détaillons pas ici, permet de résoudre le problème. Le problème est soluble itérativement car la matrice F^i dépend de la matrice D^i :

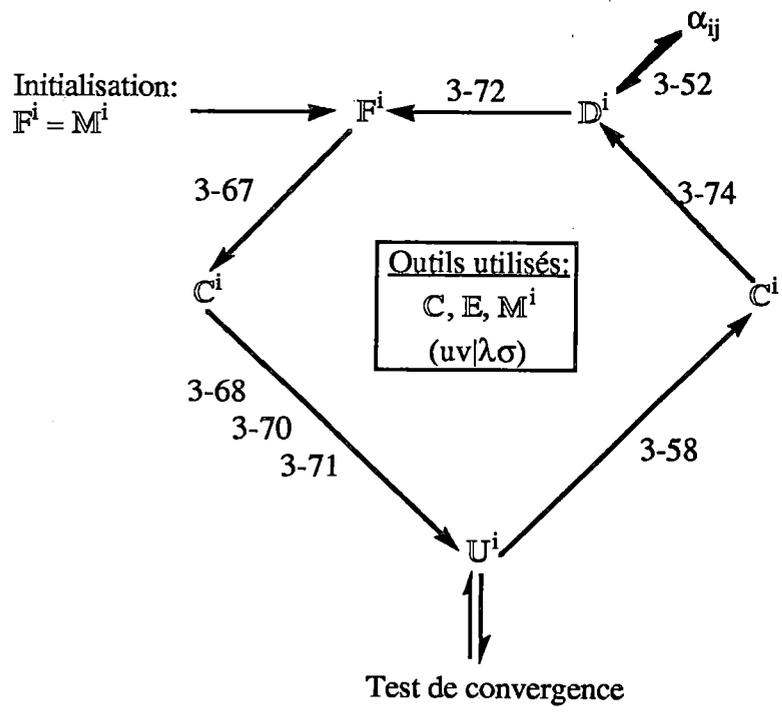


Figure 3.2.: Représentation de la méthode itérative permettant d'obtenir la dérivée des matrices.

$$F_{uv}^i = M_{uv}^i + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{\lambda\sigma}^i [2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma)] \quad (3-72)$$

Le chemin itératif (figure 3.2.) commence par l'utilisation de la matrice M^i comme approximation de la dérivée première de la matrice de Fock (F^i) par rapport à la composante F_i du champ électrique extérieur.

$$F_{uv}^i = M_{uv}^i \quad (3-73)$$

La matrice G^i est calculée via l'expression (3-67). Cette matrice G^i ainsi que la matrice E sont utilisées pour le calcul de la matrice U^i selon les équations (3-68), (3-70) et (3-71). C^i , donné par l'équation (3-58) nous permet de calculer la dérivée de la matrice densité par rapport à la composante F_i du champ électrique extérieur:

$$D_{uv}^i = \sum_{a=1}^{N/2} C_{ua}^{*i} C_{va}^i + C_{ua}^* C_{va}^i \quad (3-74)$$

Il est alors possible de calculer une nouvelle matrice F^i . Ce circuit est répété jusqu'à la convergence des éléments U_{uv}^i . Dès que la dérivée première de la matrice D est calculée, on accède aux valeurs des polarisabilités électriques moléculaires.

F) Obtention des dérivées troisièmes de l'énergie. [III.5]

Dupuis et Hurst ont développé une méthode qui permet de calculer les dérivées troisièmes de l'énergie c'est-à-dire les dérivées secondes de la matrice densité par rapport aux composantes du champ électrique extérieur. Cette méthode utilise les termes D_{uv}^i calculés au paragraphe précédent afin de calculer les E^{ijk} . Commençons par dériver l'équation (2-33) par rapport à F_j et F_k en $\vec{F}=0$.

$$\begin{aligned} F_j^k C + F_j C^k + F_k C_j + F C_j^k = \\ S C_j^k E + S C_j E^k + S C^k E_j + S C E_j^k \end{aligned} \quad (3-75)$$

Multiplions par $C^{\dagger i}$ à gauche de chaque terme de l'équation (3-75).

$$C^{\dagger i} F^{jk} C + C^{\dagger i} F^j C^k + C^{\dagger i} F^k C^j + C^{\dagger i} F C^{jk} = C^{\dagger i} S C^{jk} E + C^{\dagger i} S C^j E^k + C^{\dagger i} S C^k E^j + C^{\dagger i} S C E^{jk} \quad (3-76)$$

Isolons de cette équation matricielle l'élément diagonal a.

$$\sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K \sum_{b=1}^K C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb}^{jk} E_{ba} + C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb}^j E_{ba}^k + C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb}^k E_{ba}^j + C_{ua}^{*j} S_{uv} C_{vb} E_{ba}^{jk} \quad (3-77)$$

$$= \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^{*i} F_{uv}^{jk} C_{va} + C_{ua}^{*i} F_{uv}^j C_{va}^k + C_{ua}^{*i} F_{uv}^k C_{va}^j + C_{ua}^{*i} F_{uv} C_{va}^{jk}$$

Sommons maintenant sur toutes les orbitales moléculaires a occupées. La matrice E et ses dérivées sont diagonales; ceci permet de limiter la sommation des b sur toutes les orbitales occupées (O.M.O.):

$$\sum_{a=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^{*i} F_{uv}^{jk} C_{va} + C_{ua}^{*i} F_{uv}^j C_{va}^k + C_{ua}^{*i} F_{uv}^k C_{va}^j + C_{ua}^{*i} F_{uv} C_{va}^{jk} = \quad (3-78)$$

$$\sum_{b=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb}^{jk} E_{ba} + C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb}^j E_{ba}^k + C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb}^k E_{ba}^j + C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb} E_{ba}^{jk}$$

Dérivons (2-33) l'équation par F_i :

$$F^i C + F C^i = S C^i E + S C E^i \quad (3-79)$$

Multiplions cette dernière équation à gauche par C^{jk} et prenons l'adjointe du résultat:

$$C^{\dagger} F^i C^{jk} + C^{\dagger i} F C^{jk} = E C^{\dagger i} S C^{jk} + E^i C^{\dagger} S C^{jk} \quad (2-80)$$

Pour ce faire nous avons tenu compte de l'hermiticité des matrices F , F^i , S et S^i ainsi que du caractère diagonal des matrices E et E^i . De l'équation matricielle (3-80), nous isolons le terme diagonal a:

$$\sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^* F_{uv}^i C_{va}^{jk} + C_{ua}^* F_{uv} C_{va}^{jk} = \sum_{b=1}^K \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K E_{ab} C_{ub}^* S_{uv} C_{va}^{jk} + E_{ab}^i C_{ub}^* C_{ub}^* S_{uv} C_{va}^{jk} \quad (3-81)$$

Comme précédemment, nous sommes sur toutes les orbitales moléculaires a occupées et restreignons la somme sur les b à ces mêmes orbitales moléculaires occupées.

$$\begin{aligned} & \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{b=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^* F_{uv}^i C_{va}^{jk} - C_{ua}^* S_{uv} C_{vb}^{jk} E_{ba} \\ & = \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{b=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^* S_{uv} C_{vb}^{jk} E_{ba} - C_{ua}^* F_{uv}^i C_{va}^{jk} \end{aligned} \quad (3-82)$$

Remplaçons les termes en italique de l'équation (3-78) par ceux de l'équation (3-82). A l'expression obtenue, ajoutons son adjointe:

$$\begin{aligned} & \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K F_{uv}^{jk} (C_{ua}^* C_{va}^i + C_{ua}^* C_{va}^i) + F_{uv}^j (C_{ua}^* C_{va}^k + C_{ua}^* C_{va}^i) + F_{uv}^k (C_{ua}^* C_{va}^j + C_{ua}^* C_{va}^i) \\ & - F_{uv}^i (C_{ua}^* C_{va}^{jk} + C_{ua}^* C_{va}^{jk}) = \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{b=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K S_{uv} E_{ba}^k (C_{ua}^* C_{vb}^j + C_{ua}^* C_{vb}^i) - \\ & S_{uv} E_{ba}^i (C_{ua}^* C_{vb}^{jk} + C_{ua}^* C_{vb}^{jk}) + S_{uv} E_{ba}^j (C_{ua}^* C_{vb}^k + C_{ua}^* C_{vb}^i) + S_{uv} E_{ba}^{jk} (C_{ua}^* C_{vb}^i + C_{ua}^* C_{vb}^i) \end{aligned} \quad (3-83)$$

Suite à l'équation (3-48), le dernier terme de l'équation (3-83) est nul. Dérivons la condition d'orthonormalité des orbitales moléculaires (2-34) par rapport à F_j et F_k :

$$C^\dagger j k S C + C^\dagger S C j k = - C^\dagger S C k - C^\dagger k S C j \quad (3-84)$$

Isolons le terme ab et sommes sur toutes les orbitales moléculaires occupées a:

$$\sum_{a=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^{*jk} S_{uv} C_{vb} + C_{ua}^* S_{uv} C_{vb}^{jk} = - \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K C_{ua}^{*j} S_{uv} C_{vb}^k + C_{ua}^{*k} S_{uv} C_{vb}^j \quad (3-85)$$

Substituons (3-85) dans (3-83) pour en transformer les termes en italiques. Puis, soustrayons $F_{uv}^i (C_{ua}^{*i} C_{va}^k + C_{ua}^{*k} C_{va}^j)$ aux deux côtés de l'équation (3-83):

$$\sum_{a=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K F_{uv}^{jk} (C_{ua}^{*i} C_{va}^k + C_{ua}^{*k} C_{va}^i) + F_{uv}^j (C_{ua}^{*i} C_{va}^k + C_{ua}^{*k} C_{va}^i) + F_{uv}^k (C_{ua}^{*i} C_{va}^j) \quad (3-86)$$

$$+ C_{ua}^{*j} C_{va}^i - F_{uv}^i (C_{ua}^{*j} C_{va}^k + C_{ua}^{*k} C_{va}^j) =$$

$$\sum_{a=1}^{OMO} \sum_{b=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K S_{uv} F_{ba}^k (C_{ua}^{*i} C_{vb}^j + C_{ua}^{*j} C_{vb}^i) + S_{uv} E_{ba}^i (C_{ua}^{*j} C_{vb}^k + C_{ua}^{*k} C_{vb}^j) +$$

$$S_{uv} E_{ba}^j (C_{ua}^{*i} C_{vb}^k + C_{ua}^{*k} C_{vb}^i) - F_{uv}^i (C_{ua}^{*j} C_{va}^k + C_{ua}^{*k} C_{va}^j)$$

Nous reconnaissons D_{ua}^i dans le premier terme en italique tandis que les deux autres représentent D_{uv}^{jk} . En réordonnant les termes, nous écrivons:

$$\sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^{jk} F_{uv}^i - D_{uv}^i F_{uv}^{jk} = \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K F_{uv}^j (C_{ua}^{*i} C_{va}^k + C_{ua}^{*k} C_{va}^i) + \quad (3-87)$$

$$F_{uv}^k (C_{ua}^{*i} C_{va}^j + C_{ua}^{*j} C_{va}^i) - \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{b=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K S_{uv} E_{ba}^k (C_{ua}^{*i} C_{vb}^j + C_{ua}^{*j} C_{vb}^i) +$$

$$S_{uv} E_{ba}^j (C_{ua}^{*i} C_{vb}^k + C_{ua}^{*k} C_{vb}^i) + F_{uv}^i (C_{ua}^{*j} C_{va}^k - C_{ua}^{*k} C_{va}^j)$$

Traisons le terme de gauche à part. Remplaçons le terme F_{uv}^i par sa définition (3-72) et le terme F_{uv}^{jk} par sa valeur obtenue en dérivant l'équation (3-72) une seconde fois.

$$F_{uv}^{jk} = \sum_{\lambda\sigma}^K D_{\lambda\sigma}^{jk} [2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma)] \quad (3-88)$$

$$\sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^{jk} F_{uv}^i - D_{uv}^i F_{uv}^{jk} = \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^{jk} M_{uv}^i + \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{uv}^{jk} D_{\lambda\sigma}^i [2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma)] - \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{\lambda\sigma}^{jk} D_{uv}^i [2(uv|\lambda\sigma) - (u\lambda|v\sigma)] \quad (3-89)$$

Les deux derniers termes s'annulent et nous obtenons comme terme de gauche de l'équation (3-87) la moitié de la troisième dérivée de l'énergie par rapport au champ électrique extérieur:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} E^{ijk} &= \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv}^{jk} M_{uv}^i = \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K F_{uv}^j (C_{ua}^{*i} C_{va}^k + C_{ua}^{*k} C_{va}^i) + F_{uv}^k (C_{ua}^{*i} C_{va}^j + C_{ua}^{*j} C_{va}^i) \\ &+ F_{uv}^i (C_{ua}^{*i} C_{vb}^j + C_{ua}^{*k} C_{vb}^j) - \sum_{a=1}^{OMO} \sum_{b=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K S_{uv} E_{ba}^k (C_{ua}^{*i} C_{vb}^j + C_{ua}^{*j} C_{vb}^i) + S_{uv} \\ &E_{ba}^i (C_{ua}^{*j} C_{vb}^k + C_{ua}^{*k} C_{vb}^j) + S_{uv} E_{ba}^j (C_{ua}^{*i} C_{vb}^k + C_{ua}^{*k} C_{vb}^i) \end{aligned} \quad (3-90)$$

Dans l'expression (3-92), nous voyons que dans chaque parenthèse de la partie de droite, chaque terme est associé à son complexe conjugué et nous pouvons finalement écrire:

$$\begin{aligned} E^{ijk} &= 4R \left[\sum_{a=1}^{OMO} \sum_{b=1}^{OMO} \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K (C_{ua}^{*i} F_{uv}^j C_{va}^k - C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb}^j E_{ba}^k) + (C_{ua}^{*i} F_{uv}^k C_{va}^j - \right. \\ &\left. C_{ua}^{*i} S_{uv} C_{vb}^k E_{ba}^j) + (C_{ua}^{*j} F_{uv}^i C_{vb}^k - C_{ua}^{*j} S_{uv} C_{vb}^k E_{ba}^i) \right] \end{aligned} \quad (3-91)$$

où R est un opérateur prenant la partie réelle de la fonction entre crochets.

En dérivant l'équation (3-91), nous pouvons obtenir un nouveau procédé itératif qui permet de calculer les termes D_{uv}^{ij} . Ainsi nous obtenons les secondes hyperpolarisabilités électriques moléculaires. Dans notre travail, tous les calculs impliquant les dérivées premières et secondes de la matrice densité ont été effectués grâce au programme HONDO^[III.7].

La méthode CPHF montre que la $n^{\text{ième}}$ dérivée de la matrice densité est suffisante pour calculer la $2n + 1^{\text{ième}}$ dérivée de l'énergie d'où la relation " $2n + 1$ ". Ainsi, la dérivée première ne sert pas uniquement au calcul des polarisabilités électriques moléculaires mais aussi au calcul des premières hyperpolarisabilités électriques moléculaires. Ce procédé a donc l'avantage de réduire le temps de calcul.

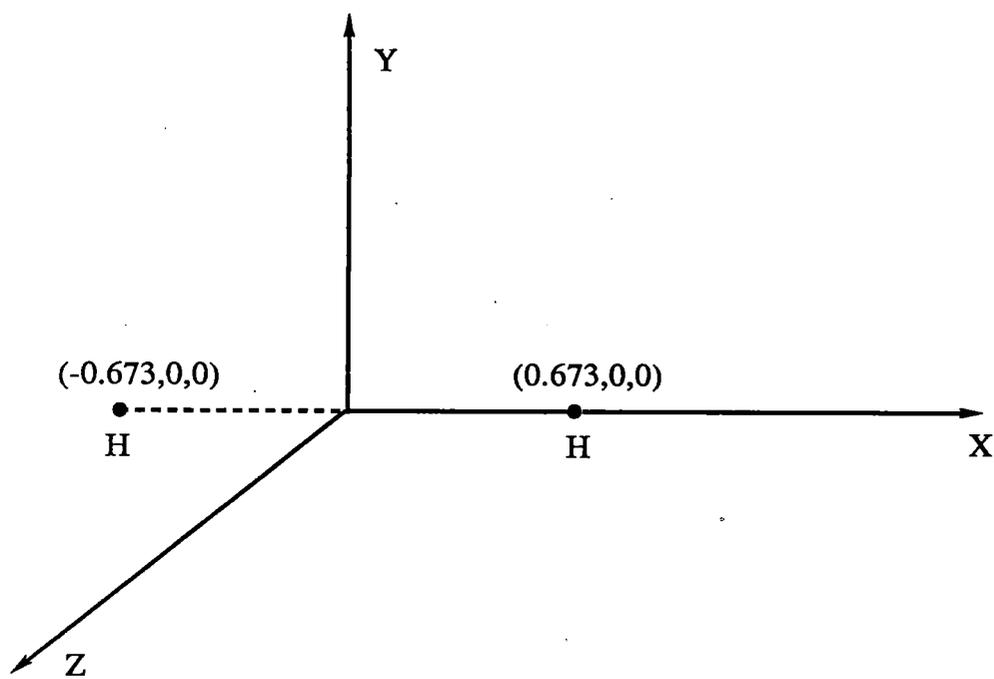


Figure 4.1.: Représentation de la molécule d'hydrogène.

IV) La molécule d'hydrogène.

Ayant décrit les méthodes Hartree-Fock Roothaan, HFFF et CPHF, nous les appliquons à la molécule d'hydrogène, afin de mieux les maîtriser. Dans cet exemple, nous utiliserons la base minimale STO-3G. Nous avons choisi comme distance intermoléculaire celle qui minimise l'énergie du système dans cette base: $r = 1.346$ u.a. La molécule d'hydrogène est représentée à la figure 4.1. En pratique, ces calculs sont effectués via les programmes GAUSSIAN 82 et HONDO.

Dans le premier paragraphe, nous détaillons la base utilisée (exposants, coefficients de contraction). Le second paragraphe explique les propriétés des gaussiennes utilisées dans les calculs. Dans les paragraphes C, D, E et F, les matrices de recouvrement, d'énergie cinétique, d'attraction nucléaire et de l'hamiltonien de coeur sont successivement calculées. Les intégrales biélectroniques sont solutionnées au paragraphe suivant. Après avoir profité de la symétrie du problème pour calculer la matrice densité initiale au paragraphe H, nous obtenons la matrice de Fock. La résolution de l'équation matricielle est effectuée étape par étape: tout d'abord, on effectue le calcul de la matrice $S^{-1/2}$ puis de la matrice F' qui est diagonalisée de façon à obtenir la matrice des énergies E . A l'aide de ces outils, nous calculons les différentes énergies: cinétique, potentielle, totale ainsi que le moment dipolaire. Dans le dernier paragraphe, la méthode CPHF est appliquée au calcul des éléments du tenseur de polarisabilité α .

A) La base STO-3G.

Dans la molécule d'hydrogène, on a une orbitale de type 1s centrée sur chacun des atomes ($a(\vec{r})$ et $b(\vec{r})$). En base minimale STO-3G, chacune de ces orbitales sera représentée par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes dont les exposants et les coefficients de contraction sont optimisés de façon à reproduire au mieux une fonction de Slater (STO = Slater Type Orbital) de type 1s et d'exposant 1.24.

$$a(\vec{r}) = A_1 g_{a1}(\vec{r}) + A_2 g_{a2}(\vec{r}) + A_3 g_{a3}(\vec{r}) \quad (4-1)$$

$$= 0.083474 e^{-0.168856 (\vec{r} - \vec{r}_a)^2} + 0.267839 e^{-0.623913 (\vec{r} - \vec{r}_a)^2} \\ + 0.276934 e^{-3.42525 (\vec{r} - \vec{r}_a)^2}$$

$$b(\vec{r}) = B_1 g_{b1}(\vec{r}) + B_2 g_{b2}(\vec{r}) + B_3 g_{b3}(\vec{r}) \quad (4-2)$$

$$= 0.083474 e^{-0.168856 (\vec{r} - \vec{r}_b)^2} + 0.267839 e^{-0.623913 (\vec{r} - \vec{r}_b)^2} \\ + 0.276934 e^{-3.42525 (\vec{r} - \vec{r}_b)^2}$$

où $g_{a1}(\vec{r})$ représente la première gaussienne de la fonction contractée centrée en a. A_1 correspond au premier coefficient de contraction de cette fonction. Ces fonctions gaussiennes primitives ne sont pas normalisées, tandis que les fonctions contractées le sont:

$$\int |a(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 = \int |b(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (4-3)$$

B) Propriétés des gaussiennes.

Comme nous l'avons exprimé au point II G 4, l'utilisation de gaussiennes permet le calcul analytique des intégrales. Deux faits en sont responsables, d'une part le grand nombre d' intégrales faisant intervenir des gaussiennes disponibles dans les tables d'intégrales, d'autre part, le fait qu'un produit de gaussiennes redonne une fonction gaussienne.

1) Calcul de l'intégrale d'une gaussienne.

Soit $g_a(\vec{r})$ une gaussienne:

$$g_a(\vec{r}) = e^{-\alpha(\vec{r} - \vec{r}_a)^2} \quad (4-4)$$

L'intégrale de $g_a^2(\vec{r})$ sur tout le volume est donnée par la formule:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_a^2(\vec{r}) d\vec{r} = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{3/2} \quad (4-5)$$

2) Calcul du produit de deux gaussiennes.

Soient deux gaussiennes $g_a(\vec{r})$ et $g_b(\vec{r})$ centrées en \vec{r}_a et \vec{r}_b :

$$g_a(\vec{r}) = e^{-\alpha(\vec{r} - \vec{r}_a)^2} \quad (4-6)$$

$$g_b(\vec{r}) = e^{-\beta(\vec{r} - \vec{r}_b)^2} \quad (4-7)$$

Le produit de ces deux gaussiennes est une nouvelle gaussienne g_p définie par:

$$g_p(\vec{r}) = Ke^{-p(\vec{r} - \vec{r}_p)^2} \quad (4-8)$$

où p est le nouvel exposant:

$$p = \alpha + \beta \quad (4-9)$$

\vec{r}_p est le centre de la nouvelle gaussienne:

$$\vec{r}_p = \frac{\alpha\vec{r}_a + \beta\vec{r}_b}{\alpha + \beta} \quad (4-10)$$

et la constante K est égale à:

$$K = \exp - \left[\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\vec{r}_a - \vec{r}_b)^2 \right] \quad (4-11)$$

C) Calcul de la matrice de recouvrement.

Chaque élément de la matrice de recouvrement est défini par l'équation (2-28). Les fonctions étant normalisées, les éléments diagonaux de la matrice sont unitaires. Les termes non diagonaux sont égaux vu la symétrie de la matrice de recouvrement. Le seul élément à calculer, le terme S_{ab} , est défini comme l'intégrale du produit de deux contractions de trois gaussiennes:

$$S_{ab} = \int_V [A_1 g_{a1}(\vec{r}) + A_2 g_{a2}(\vec{r}) + A_3 g_{a3}(\vec{r})] [B_1 g_{b1}(\vec{r}) + B_2 g_{b2}(\vec{r}) + B_3 g_{b3}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (4-12)$$

En utilisant la formule du produit de deux gaussiennes (4-8) puis la formule d'intégration des gaussiennes (4-5), nous obtenons la valeur de 0.67804 pour S_{ab} . La matrice de recouvrement vaut:

$$S = \begin{bmatrix} 1.00000 & 0.67804 \\ 0.67804 & 1.00000 \end{bmatrix} \quad (4-13)$$

D) Calcul de la matrice d'énergie cinétique.

$$T_{ab} = -\frac{1}{2} \int_V a(\vec{r}) \nabla^2 b(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4-14)$$

en développant chacune des contractions nous obtenons:

$$\begin{aligned}
T_{ab} = & -\frac{1}{2} \int_V A_1 g_{a1}(\vec{r}) \nabla^2 B_1 g_{b1}(\vec{r}) + A_1 g_{a1}(\vec{r}) \nabla^2 B_2 g_{b2}(\vec{r}) \\
& + A_1 g_{a1}(\vec{r}) \nabla^2 B_3 g_{b3}(\vec{r}) + A_2 g_{a2}(\vec{r}) \nabla^2 B_1 g_{b1}(\vec{r}) + A_2 g_{a2}(\vec{r}) \nabla^2 B_2 g_{b2}(\vec{r}) \\
& + A_2 g_{a2}(\vec{r}) \nabla^2 B_3 g_{b3}(\vec{r}) + A_3 g_{a3}(\vec{r}) \nabla^2 B_1 g_{b1}(\vec{r}) + A_3 g_{a3}(\vec{r}) \nabla^2 B_2 g_{b2}(\vec{r}) \\
& + A_3 g_{a3}(\vec{r}) \nabla^2 B_3 g_{b3}(\vec{r}) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{4-15}$$

Le problème se ramène alors au calcul d'intégrales du type:

$$T_{g_a g_b} = -\frac{1}{2} \int g_a(\vec{r}) \nabla^2 g_b(\vec{r}) d\vec{r} \tag{4-16}$$

Celles-ci sont aisément calculées en appliquant tout d'abord l'opérateur sur la fonction $g_b(\vec{r})$ puis en intégrant par partie les divers termes:

$$T_{g_a g_b} = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \left\{ 3 - \frac{2\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\vec{r}_a - \vec{r}_b)^2 \right\} \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\vec{r}_a - \vec{r}_b)^2 \right] \tag{4-17}$$

On remarque que cette expression est symétrique par rapport à la permutation des deux gaussiennes. Suite à cette symétrie et à l'identité des atomes, l'équation (4-15) se réduit à:

$$\begin{aligned}
T_{ab} = & -\frac{1}{2} \int_V A_1^2 g_{a1}(\vec{r}) \nabla^2 g_{b1}(\vec{r}) + 2A_1 B_2 g_{a1}(\vec{r}) \nabla^2 g_{b2}(\vec{r}) \\
& + 2A_1 B_3 g_{a1}(\vec{r}) \nabla^2 g_{b3}(\vec{r}) + A_2 B_2 g_{a2}(\vec{r}) \nabla^2 g_{b2}(\vec{r}) \\
& + 2A_2 B_3 g_{a2}(\vec{r}) \nabla^2 g_{b3}(\vec{r}) + 2A_3 B_3 g_{a3}(\vec{r}) \nabla^2 g_{b3}(\vec{r})
\end{aligned} \tag{4-18}$$

De plus, les éléments T_{aa} et T_{bb} ainsi que T_{ab} et T_{ba} sont égaux. La matrice d'énergie cinétique devient donc:

$$\mathbb{T} = \begin{bmatrix} 0.76002 & 0.25384 \\ 0.25384 & 0.76002 \end{bmatrix} \quad (4-19)$$

E) Calcul de la matrice d'attraction nucléaire.

La matrice d'attraction nucléaire peut être scindée en deux parties qui représentent chacune l'attraction d'un des noyaux.

$$\mathbb{V}^a = \begin{bmatrix} V_{aa}^a & V_{ab}^a \\ V_{ba}^a & V_{bb}^a \end{bmatrix} \quad (4-20)$$

$$\mathbb{V}^b = \begin{bmatrix} V_{aa}^b & V_{ab}^b \\ V_{ba}^b & V_{bb}^b \end{bmatrix} \quad (4-21)$$

où les termes sont définis comme suit:

$$V_{aa}^a = - \int_{\mathbb{V}} a(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} a(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4-22)$$

$$V_{ab}^a = - \int_{\mathbb{V}} a(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} b(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4-23)$$

$$V_{bb}^a = - \int_{\mathbb{V}} b(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} b(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4-24)$$

A nouveau, le résultat d'une intégrale est symétrique par rapport à la permutation des deux orbitales atomiques:

$$V_{ab}^a = V_{ba}^a \quad (4-25)$$

$$V_{ab}^b = V_{ba}^b \quad (4-26)$$

Suite à la symétrie de la molécule, nous avons de plus les équivalences suivantes:

$$V_{aa}^a = V_{bb}^b = A \quad (4-27)$$

$$V_{ab}^a = V_{ab}^b = B \quad (4-28)$$

$$V_{aa}^b = V_{bb}^a = C \quad (4-29)$$

Il nous est donc permis d'écrire le résultat final pour la matrice d'attraction nucléaire:

$$V = V^a + V^b = \begin{bmatrix} A & B \\ B & C \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} C & B \\ B & A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A+C & 2B \\ 2B & A+C \end{bmatrix} \quad (4-30)$$

1) Calcul de A.

Le calcul du terme A ou V_{aa}^a , qui représente l'énergie d'attraction nucléaire entre le noyau a et l'électron décrit par la fonction contractée $a(\vec{r})$, s'effectue en développant les fonctions contractées dans l'expression (2-22):

$$A = V_{aa}^a = - \int_V \frac{(A_1 g_{a1}(\vec{r}) + A_2 g_{a2}(\vec{r}) + A_3 g_{a3}(\vec{r}))^2}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} d\vec{r} \quad (4-31)$$

Isolons un terme de ce développement et déplaçons l'ensemble à l'origine du repère:

$$A_{g_1 g_2} = - \int_V \frac{g_{a1}(\vec{r}) g_{a2}(\vec{r})}{|\vec{r}|} d\vec{r} = \int_V \frac{e^{-(\alpha + \beta)(\vec{r})^2}}{|\vec{r}|} d\vec{r} \quad (4-32)$$

Nous avons ici un problème à symétrie sphérique. La formule devient en coordonnées sphériques:

$$A_{g_1 g_2} = - 4\pi \int_0^\infty r e^{-(\alpha + \beta)r^2} dr \quad (4-33)$$

L'intégrale (4-33) est aisément soluble et équivaut à:

$$A_{g_1 g_2} = - \frac{2\pi}{(\alpha + \beta)} \quad (4-34)$$

En traitant de cette manière tous les termes de l'équation (4-31) et en utilisant les valeurs numériques de la contraction (4-1), nous obtenons la valeur de A:

$$A = -1.22662 \quad (4-35)$$

2) Calcul de B.

B, qui est un terme non diagonal, n'a pas d'interprétation classique simple. Comme nous l'avons fait pour A, développons les fonctions contractées de l'expression (4-23) et isolons un terme:

$$B_{g_1 g_2} = - \int \frac{e^{-\alpha(\vec{r} - \vec{r}_a)^2} e^{-\beta(\vec{r} - \vec{r}_b)^2}}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} \quad (4-36)$$

Après plusieurs transformations utilisant les transformées de Fourier, nous obtenons:

$$B_{g_1 g_2} = -\frac{2\pi}{\alpha + \beta} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\vec{r}_a - \vec{r}_b)^2\right] F_0\left[(\alpha + \beta)(\vec{r}_p - \vec{r}_a)^2\right] \quad (4-37)$$

où F_0 est défini

$$F_0(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{t}\right)^{1/2} \operatorname{erf}(t^{1/2}) \quad (4-38)$$

et où erf est la fonction d'erreur. La valeur de B , calculée après regroupement des divers termes, est:

$$B = -0.62304 \quad (4-39)$$

3) Calcul de C.

C représente l'énergie d'attraction entre le noyau b et l'électron décrit par l'orbitale atomique $a(\vec{r})$ en tenant compte de l'égalité des deux fonctions contractées.

$$C_{g_1 g_2} = -\frac{2\pi}{\alpha + \beta} F_0\left[(\alpha + \beta)(\vec{r}_b - \vec{r}_a)^2\right] \quad (4-40)$$

Nous obtenons donc C

$$C = -0.67271 \quad (4-41)$$

La matrice d'attraction nucléaire peut finalement s'écrire:

$$\mathbb{V} = \begin{bmatrix} -1.89923 & -1.24608 \\ -1.24608 & -1.89923 \end{bmatrix} \quad (4-42)$$

F) Calcul de la matrice \mathbb{H} .

La matrice \mathbb{H} est la matrice des intégrales monoélectroniques c'est-à-dire la somme des matrices d'énergie cinétique et d'attraction nucléaire.

$$H = T + V = \begin{bmatrix} -1.13931 & -0.99222 \\ -0.99222 & -1.13931 \end{bmatrix} \quad (4-43)$$

G) Calcul des intégrales biélectroniques.

Ces intégrales, définies par la formule (2-32), nécessitent l'intégration sur six variables d'espace. Nous avons deux fonctions contractées, ce qui donne a priori 16 intégrales à calculer. Vu les propriétés de symétrie de telles intégrales $[(uv|\lambda\sigma) = (\lambda\sigma|uv)]$, vu l'utilisation de fonctions contractées réelles $[(uv|\lambda\sigma) = (vu|\lambda\sigma)]$ et suite à l'équivalence des deux contractions et à la symétrie du problème, il nous reste quatre intégrales à calculer:

$$(aa|aa) = (bb|bb) \quad (4-44)$$

$$(ab|ab) = (ab|ba) = (ba|ba) = (ba|ab) \quad (4-45)$$

$$(aa|bb) = (bb|aa) \quad (4-46)$$

$$(aa|ab) = (aa|ba) = (ab|aa) = (ba|aa) = (bb|ba) = (bb|ab) = (ba|bb) = (ab|bb) \quad (4-47)$$

Le calcul d'une de ces intégrales biélectroniques nécessite la décomposition des fonctions contractées et le calcul non pas de 81 (3^4) termes mais d'un nombre plus restreint, variant selon l'intégrale calculée. Soit, plus généralement, une intégrale biélectronique où les centres des quatre gaussiennes ont été volontairement choisis différents

$$I = \int g_a(\vec{r}_1) g_b(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} g_c(\vec{r}_2) g_d(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (4-48)$$

où:

$$g_a(\vec{r}_1) = e^{-\alpha(\vec{r}_1 - \vec{r}_a)^2} \quad (4-49)$$

$$g_b(\vec{r}_1) = e^{-\beta(\vec{r}_1 - \vec{r}_b)^2} \quad (4-50)$$

$$g_c(\vec{r}_2) = e^{-\gamma(\vec{r}_2 - \vec{r}_c)^2} \quad (4-51)$$

$$g_d(\vec{r}_2) = e^{-\delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_d)^2} \quad (4-52)$$

Après de multiples transformations, l'équation (4-48) devient:

$$\begin{aligned} I = & 2\pi^{5/2} / [(\alpha + \beta)(\gamma + \delta)(\alpha + \beta + \gamma + \delta)^{1/2}] \\ & \cdot \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\vec{r}_a - \vec{r}_b)^2 - \frac{\gamma\delta}{\gamma + \delta} (\vec{r}_c - \vec{r}_d)^2 \right] \\ & \cdot F_0 \left[\frac{(\alpha + \beta)(\gamma + \delta)}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta)} (\vec{r}_p - \vec{r}_q)^2 \right] \end{aligned} \quad (4-53)$$

où \vec{r}_p et \vec{r}_q sont les centres des nouvelles gaussiennes respectivement formées à partir des gaussiennes $g_a(\vec{r}_1)$ et $g_b(\vec{r}_1)$ et des gaussiennes $g_a(\vec{r}_2)$ et $g_b(\vec{r}_2)$. Après utilisation des expressions ci-dessus, nous obtenons les valeurs des intégrales biélectroniques:

$$(aa|aa) = 0.77461 \quad (4-54)$$

$$(aa|ab) = 0.46051 \quad (4-55)$$

$$(ab|ab) = 0.31633 \quad (4-56)$$

$$(aa|bb) = 0.58047 \quad (4-57)$$

H) Génération de la matrice densité initiale.

Certains calculs utilisent comme matrice de Fock initiale la matrice H. Toutefois ici, suite à la structure homonucléaire de la molécule d'hydrogène, les coefficients L.C.A.O. sont fixés par la symétrie en base minimale et les itérations SCF sont ainsi évitées. L'orbitale moléculaire liante peut donc s'écrire:

$$\phi(\vec{r}) = C(a(\vec{r}) + b(\vec{r})) \quad (4-58)$$

Utilisons la normalisation de ces fonctions pour écrire:

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\phi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = C^2 \int (|a(\vec{r})|^2 + |b(\vec{r})|^2 + 2a(\vec{r})b(\vec{r})) d\vec{r} \\ &= 2C^2 \left[1 + \int a(\vec{r})b(\vec{r}) d\vec{r} \right] \end{aligned} \quad (4-59)$$

En employant les résultats de la matrice de recouvrement, nous obtenons:

$$1 = 2C^2 (1 + 0.67804) \quad (4-60)$$

d'où

$$C = 0.54586 \quad (4-61)$$

En appliquant la formule (2-31), la matrice densité s'écrit:

$$\mathbb{D} = \begin{bmatrix} 0.29797 & 0.29797 \\ 0.29797 & 0.29797 \end{bmatrix} \quad (4-62)$$

Nous pouvons donc formuler la relation:

$$D_{aa} = D_{ab} = D_{ba} = D_{bb} = D \quad (4-63)$$

I) Calcul de la matrice de Fock.

En appliquant la formule (2-29), qui définit tout élément de la matrice de Fock, et en effectuant les simplifications issues de l'égalité de nombreux termes, nous obtenons:

$$F_{aa} = H_{aa} + D[(aa|aa) + 2(aa|ab) + 2(aa|bb) - (ab|ab)] \quad (4-64)$$

$$= -0.38239$$

$$F_{ab} = H_{ab} + D[2(aa|ab) + 3(ab|ab) - (aa|bb)] \quad (4-65)$$

$$= -0.60798$$

$$F_{ba} = H_{ba} + D[2(aa|ab) + 3(ab|ab) - (aa|bb)] \quad (4-66)$$

$$= -0.60798$$

$$F_{bb} = H_{bb} + D[(bb|bb) + 2(aa|ab) + 2(aa|bb) - (ab|ab)] \quad (4-67)$$

$$= -0.38239$$

La matrice de Fock s'écrit:

$$F = \begin{bmatrix} -0.38239 & -0.60798 \\ -0.60798 & -0.38239 \end{bmatrix} \quad (4-68)$$

J) Résolution de l'équation matricielle.

Dans un cas plus général où la solution n'est pas fixée par la symétrie, la démarche est décrite ci-dessous. Nous l'appliquons à notre cas test H_2 . On résoud l'équation matricielle $FC = SCE$ par la méthode d'orthogonalisation symétrique de Löwdin.

1) Calcul de $S^{-1/2}$.

La première étape consiste à calculer la matrice $S^{-1/2}$. Diagonalisons donc la matrice S . Afin de diagonaliser une matrice symétrique, on utilise la transformation:

$$R^T S R = \Lambda \quad (4-69)$$

où Λ est la matrice diagonale et R , la matrice de transformation définie par:

$$\mathbb{R} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{bmatrix} \quad (4-70)$$

où

$$\theta = \frac{1}{2} \text{Arctan} \frac{S_{12}}{S_{11} - S_{22}} \quad \text{si } S_{11} \neq S_{22} \quad (4-71)$$

$$(4-72)$$

$$\theta = \frac{\pi}{4} \frac{S_{12}}{|S_{12}|} \quad \text{si } S_{11} = S_{22}$$

Dans notre calcul, $S_{11} = S_{22}$ et nous obtenons la valeur de $\pi/4$ pour θ . La matrice de transformation de même que sa transposée s'écrivent:

$$\mathbb{R} = \mathbb{R}^T = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (4-73)$$

Le calcul matriciel nous fournit Λ via l'équation (4-69):

$$\Lambda = \begin{bmatrix} 1.67804 & 0.0 \\ 0.0 & 0.32196 \end{bmatrix} \quad (4-74)$$

Calculons maintenant la matrice $\Lambda^{-1/2}$:

$$\Lambda^{-1/2} = \begin{bmatrix} 0.77197 & 0.0 \\ 0.0 & 1.76238 \end{bmatrix} \quad (4-75)$$

En effectuant la transformation inverse de (4-69), nous obtenons $\mathbb{S}^{-1/2}$:

$$\mathbb{S}^{-1/2} = \mathbb{R} \Lambda^{-1/2} \mathbb{R}^T = \begin{bmatrix} 1.26718 & -0.49521 \\ -0.49521 & 1.26718 \end{bmatrix} \quad (4-76)$$

2) Calcul de F' .

Dans cette méthode d'orthogonalisation symétrique, on pose $C' = S^{-1/2} C$. Ce qui produit le système d'équations aux valeurs propres classiques $F'C' = C'E$ où $F' = S^{-1/2} FS^{-1/2}$. Donc la matrice F' est égale à:

$$F' = \begin{bmatrix} 0.05524 & -0.64545 \\ -0.64545 & 0.05524 \end{bmatrix} \quad (4-77)$$

Remarquons que la symétrie de la matrice est préservée.

3) Diagonalisation de F' .

Pour diagonaliser F' , calculons C' via les formules établies précédemment (4-70) et (4-72):

$$\theta = \frac{\pi}{4} \quad (4-78)$$

$$C' = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (4-79)$$

En effectuant la transformation suivante, nous obtenons la matrice E :

$$C'^T F' C' = E = \begin{bmatrix} -0.59021 & 0.0 \\ 0.0 & 0.70069 \end{bmatrix} \quad (4-80)$$

4) Calcul de la matrice C .

Il est maintenant possible de calculer la matrice des coefficients L.C.A.O. C et la nouvelle matrice densité D :

$$C = S^{-1/2} C' = \begin{bmatrix} 0.54587 & 1.24620 \\ 0.54587 & -1.24620 \end{bmatrix} \quad (4-81)$$

$$D = \begin{bmatrix} 0.29797 & 0.29797 \\ 0.29797 & 0.29797 \end{bmatrix} \quad (4-82)$$

L'identité entre la nouvelle et l'ancienne matrice densité nous permet d'affirmer que le calcul a convergé. Remarquons l'identité entre la solution obtenue sur base de la seule symétrie et la solution résultant de la résolution de l'équation $FC = SCE$

K) Calcul des énergies.

1) L'énergie totale.

L'énergie électronique E_0 définie par l'équation (2-39) se réécrit et se calcule comme suit:

$$E_0 = \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} (F_{uv} + H_{uv}) \quad (4-83)$$

$$= -1.86047$$

L'énergie de répulsion nucléaire E_R vaut:

$$E_R = \frac{1}{1.346} = 0.74294 \quad (4-84)$$

L'énergie totale, qui est la somme de E_0 et E_R vaut donc:

$$E^{\text{tot}} = E_R + E_0 = -1.11753 \quad (4-85)$$

2) L'énergie cinétique.

Exprimée par l'expression suivante, elle se calcule:

$$E^{\text{cin}} = 2 \sum_{u=1}^K D_{uv} T_{uv} = 1.20840 \quad (4-86)$$

3) L'énergie d'attraction nucléaire.

Une formule analogue définit l'énergie d'attraction nucléaire:

$$E^{\text{attr}} = 2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} V_{uv} \quad (4-87)$$

$$= -3.74883$$

4) L'énergie de répulsion électronique.

L'énergie de répulsion électronique est donnée par la formule:

$$E^{\text{Rép.El.}} = \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K D_{uv} D_{\lambda\sigma} (uv|\lambda\sigma) \quad (4-88)$$

$$= 0.68006$$

L) Calcul du moment dipolaire.

La valeur de la composante i du moment dipolaire est donnée par la formule:

$$\mu_i = -2 \sum_{u=1}^K \sum_{v=1}^K D_{uv} M_{uv}^i - \sum_{A=1}^M Z_A i_A \quad (4-89)$$

où

$$M_{uv}^i = \int \omega_u(\vec{r}) i \omega_v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4-90)$$

En décomposant les fonctions contractées en gaussiennes, nous obtenons des intégrales de moment dipolaire.

1) Calcul d'une intégrale de moment dipolaire.

Soient deux gaussiennes:

$$g_a(\vec{r}) = e^{-\alpha(\vec{r} - \vec{r}_a)^2} \quad (4-91)$$

$$g_b(\vec{r}) = e^{-\beta(\vec{r} - \vec{r}_b)^2} \quad (4-92)$$

L'intégrale de moment dipolaire dans la direction x s'écrit:

$$M_{g_a g_b}^x = \int_V e^{-\alpha(\vec{r} - \vec{r}_a)^2} x e^{-\beta(\vec{r} - \vec{r}_b)^2} d\vec{r} \quad (4-93)$$

Appliquons la formule du produit de deux gaussiennes et exprimons l'intégrale en termes de produits dépendants des variables x, y et z:

$$M_{g_a g_b}^x = K \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\gamma(x-c_x)^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma(y-c_y)^2} dy \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma(z-c_z)^2} dz \quad (4-94)$$

où (c_x, c_y, c_z) est le centre de la nouvelle gaussienne. Les intégrations sur y et z se réalisent en utilisant la formule d'intégration d'une gaussienne tandis que l'intégration sur la variable x nécessite de faire un changement de variable:

$$t = x - c_x \implies dt = dx \quad (4-95)$$

$M_{g_a g_b}^x$ devient alors:

$$M_{g_a g_b}^x = \frac{K\pi}{\gamma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} t e^{-\gamma t^2} dt + c_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma t^2} dt \right] \quad (4-96)$$

La première intégrale est nulle vu la parité de l'intégrand (fonction impaire). La seconde est aisément soluble via la relation (4-5):

$$M_{g_a g_b}^x = \frac{K\pi^{3/2} c_x}{\gamma^{3/2}} \quad (4-97)$$

2) Calcul des matrices M^i et de $\vec{\mu}$.

Pour calculer les matrices M^i , développons les fonctions contractées de l'équation (4-90) et calculons les intégrales de moments dipolaires. Nous remarquons aisément la nullité des termes des matrices M^y et M^z et des termes M_{12}^x et M_{21}^x . En effet, les fonctions intégrées sont impaires. Finalement, nous obtenons la matrice M^x , si l'axe x définit l'axe de liaison:

$$M^x = \begin{bmatrix} -0.6730 & 0.0 \\ 0.0 & 0.6730 \end{bmatrix} \quad (4-98)$$

Les matrices ainsi obtenues, nous calculons les diverses composantes du moment dipolaire via l'équation (4-89) et la matrice densité (4-82):

$$\vec{\mu} = (0,0,0) \quad (4-99)$$

M) Calcul du tenseur de polarisabilité α .

Nous allons appliquer le schéma (III-2) de façon à calculer les premières dérivées de la matrice densité. Celles-ci nous permettront alors de calculer le tenseur $[\alpha]$. Comme les matrices M^y et M^z sont nulles, l'application du chemin itératif ne génère que des matrices nulles. Les matrices D^y et D^z sont donc nulles et tous les termes du tenseur de polarisabilité sauf α_{xx} sont nuls.

Afin de calculer D^x , commençons par initialiser la matrice F^x en la posant égale à M^x .

$$F^x = \begin{bmatrix} -0.6730 & 0.0 \\ 0.0 & 0.6730 \end{bmatrix} \quad (4-100)$$

Via la relation (3-67), calculons la matrice C^x :

$$C^x = C^\dagger F^x C = \begin{bmatrix} 0.0 & -0.9157 \\ -0.9157 & 0.0 \end{bmatrix} \quad (4-101)$$

Les expressions (3-68), (3-70) et (3-71) nous permettent d'obtenir la matrice U^x :

$$U^x = \begin{bmatrix} 0.0 & -0.7094 \\ 0.7094 & 0.0 \end{bmatrix} \quad (4-102)$$

C^x puis D^x sont calculées respectivement via les équations (3-58) et (3-74):

$$E^x = \begin{bmatrix} 0.8841 & -0.3873 \\ -0.8841 & -0.3873 \end{bmatrix} \quad (4-103)$$

$$D^x = \begin{bmatrix} 0.9653 & 0.0 \\ 0.0 & -0.9653 \end{bmatrix} \quad (4-104)$$

A ce niveau, une première évaluation de α_{xx} peut être réalisée via l'expression (3-52).

$$\alpha_{xx} = -2 \sum_{u=1}^2 \sum_{v=1}^2 D_{uv}^x M_{uv}^x = 2.599 \quad (4-105)$$

| matrice | 1ère itération | 2nde itération | 3ème itération |
|---------------|---|---|---|
| F^x | $\begin{bmatrix} -0.6730 & 0.0 \\ 0.0 & 0.6730 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} -0.7407 & 0.0 \\ 0.0 & 0.7407 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} -0.7475 & 0.0 \\ 0.0 & 0.7475 \end{bmatrix}$ |
| G^x | $\begin{bmatrix} 0.0 & -0.9157 \\ -0.9157 & 0.0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0.0 & -1.0078 \\ -1.0078 & 0.0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0.0 & -1.0171 \\ -1.0171 & 0.0 \end{bmatrix}$ |
| U^x | $\begin{bmatrix} 0.0 & -0.7094 \\ 0.7094 & 0.0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0.0 & -0.7808 \\ 0.7808 & 0.0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0.0 & -0.7880 \\ 0.7880 & 0.0 \end{bmatrix}$ |
| C^x | $\begin{bmatrix} 0.8841 & -0.3873 \\ -0.8841 & -0.3873 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0.9730 & -0.4262 \\ -0.9730 & -0.4262 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0.9820 & -0.4302 \\ -0.9820 & -0.4302 \end{bmatrix}$ |
| D^x | $\begin{bmatrix} 0.9653 & 0.0 \\ 0.0 & -0.9653 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 1.0623 & 0.0 \\ 0.0 & -1.0623 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 1.0721 & 0.0 \\ 0.0 & -1.0721 \end{bmatrix}$ |
| α_{xx} | 2.599 | 2.860 | 2.886 |

Table 4.1: Evolution des matrices lors des itérations de la méthode CPHF

La matrice \mathbb{D}^x est ensuite utilisée pour calculer la nouvelle matrice \mathbb{F}^x via l'expression (3-72). Comme le montre l'équation (3-72), il est nécessaire d'utiliser les intégrales biélectroniques évaluées dans les expressions (3-54), (3-55), (3-56) et (3-57) pour générer la nouvelle matrice \mathbb{F}^x .

$$\mathbb{F}^x = \begin{bmatrix} -0.7407 & 0.0 \\ 0.0 & 0.7407 \end{bmatrix} \quad (4-106)$$

Nous avons ainsi réalisé une itération complète de la méthode de CPHF. Nous avons effectué trois itérations dont les résultats sont condensés dans la table (4.1). Terminons ce chapitre en écrivant le tenseur de polarisabilité électrique α calculé après 3 itérations.

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} 2.886 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 \end{bmatrix}$$

| Base | numéro de contraction | type | n° primitive | coefficient de contraction ^a | exposant de contraction |
|-----------|-----------------------|------|--------------|---|-------------------------|
| STO-3G | 1 | 1s | 1 | 0.276934 | 3.425251 |
| | | | 2 | 0.267839 | 0.623914 |
| | | | 3 | 0.083474 | 0.168855 |
| (3)-21G | 1 | 1s | 1 | 0.397151 | 5.447178 |
| | 2 | 1s | 1 | 0.557920 | 0.824547 |
| (6)-31G | 1 | 1s | 1 | 0.214935 | 18.731137 |
| | | | 2 | 0.364571 | 2.825394 |
| | | | 3 | 0.415051 | 0.600122 |
| | 2 | 1s | 1 | 0.181381 | 0.161278 |
| (6)-31G** | 1 | 1s | 1 | 0.214935 | 18.731137 |
| | | | 2 | 0.364571 | 2.825394 |
| | | | 3 | 0.415051 | 0.600122 |
| | 2 | 1s | 1 | 0.181381 | 0.261278 |
| | 3 | 2p | 1 | 1.425411 | 1.000000 |

Table 5.1: Description des contractions utilisées dans les calculs Hartree-Fock-Roothaan pour l'atome d'hydrogène.

a. Ces coefficients contiennent le facteur de normalisation.

V) Les chaînes d'hydrogène.

Afin de tester ses diverses théories, le chimiste théoricien use de modèles simples. L'hydrogène est par excellence un de ces modèles simples qui est utilisé sous diverses formes: atomique, moléculaire ou polymérique. Cette dernière application paraît peu réaliste car la valence de l'hydrogène vaut un. C'est ainsi que, lors d'une optimisation de géométrie où les atomes sont laissés entièrement libres, ils se groupent deux par deux pour former des molécules d'hydrogène et satisfaire leur valence. Il est intéressant de constater que, pour une chaîne d'hydrogène où les distances sont fixées égales, le calcul indique que la situation la plus stable comporte une alternance de période correspondant à deux atomes d'hydrogène dans la cellule unité. Ce modèle permet donc de simuler de manière très simple les chaînes de polyacétylène où il y a aussi une alternance simple-double liaison. De plus, chaque atome de la chaîne d'hydrogène possède un seul électron $1s$ tout comme chaque carbone du polyacétylène a un seul électron π .

Ce cinquième chapitre est divisé en trois paragraphes. Dans le premier nous étudions l'influence de la base d'orbitales atomiques sur l'énergie, les polarisabilités et hyperpolarisabilités dans le cas de la molécule d'hydrogène. Le second paragraphe traite de l'évolution de ces propriétés électroniques pour des chaînes à nombre croissant d'hydrogène. Le dernier paragraphe est consacré à l'influence de l'alternance des distances interhydrogènes plus particulièrement dans le cas de la chaîne à quatorze hydrogènes.

A) Influence de la base.

Nous avons étudié l'influence de la base d'orbitales atomiques sur les propriétés de la molécule d'hydrogène. Initialement, nous avons utilisé des bases de plus en plus complètes: STO-3G, (3)-21G, (6)-31G, (6)-31G** dont les contractions sont données à la table 5.1. Au passage notons l'inutilité du premier chiffre (entre parenthèse) caractérisant la base: l'hydrogène n'a pas d'orbitale de coeur. Pour chacune de ces bases, nous avons optimisé la distance intermoléculaire via le programme GAUSSIAN 82. La table 5.2. reprend les divers résultats exprimés en unités atomiques.

| Base | d ^a | Energie | $\alpha_{//}^b$ | α_{\perp}^b | α^b | γ^b |
|---------|----------------|---------------|------------------------|--------------------|------------|------------|
| STO-3G | 1.346 | -1.11751 | 2.89 | 0 | 0.96 | -3.95 |
| 3-21G | 1.389 | -1.12296 | 6.16 | 0 | 2.05 | -21.2 |
| 6-31G | 1.380 | -1.12683 | 6.35 | 0 | 2.12 | -21.0 |
| 6-31G** | 1.384 | -1.13139 | 6.29 | 0.67 | 2.55 | -23.2 |
| Exp | 1.402[V.1] | -1.17454[V.2] | 6.95[V.3] 6.75[V.4] | 4.86[V.3] | 5.55[V.3] | 129.4[V.5] |

Table 5.2: Influence de la base sur la molécule d'H₂.

a. calculé par le programme GAUSSIAN 82

b. calculé par le programme HONDO via la méthode CPHF

c. longueur d'onde = 6940 Å alors que les calculs sont effectués pour une λ infinie

Comme cela a été dit [V.6], nous remarquons que la base (3)-21G permet déjà de calculer valablement la polarisabilité longitudinale $\alpha_{//}$ et qu'une augmentation de la qualité de la base n'apporte pas de modification importante à cette valeur. La polarisabilité perpendiculaire α_{\perp} quant à elle, est, soit non représentable si la base ne contient que des orbitales de symétrie sphérique, soit très mal représentée même dans le cas de la base (6)-31G** déjà respectable par sa taille. Les secondes hyperpolarisabilités moyennes calculées sont toutes négatives. Aucune seconde hyperpolarisabilité moyenne négative n'a jamais été mesurée [V.7, V.8]. Ces mauvaises représentations découlent de la limitation des bases utilisées. En effet, les fonctions contractées utilisées pour représenter les orbitales moléculaires ainsi que les coefficients L.C.A.O. sont calculés de manière à minimiser l'énergie. Comme la région proche du noyau affecte principalement l'énergie, les bases utilisées décrivent surtout les électrons de cette région. Cette localisation trop prononcée se traduit par des exposants importants pour les gaussiennes. La polarisabilité étant la capacité du nuage électronique à se mouvoir, à se déformer sous l'action d'un champ extérieur et le mouvement étant plus aisé pour des électrons éloignés du noyau, on peut comprendre sans peine que les valeurs des polarisabilités et hyperpolarisabilités soient sous-estimées.

Nous avons dès lors utilisé des bases (6)-31G** modifiées au niveau de l'exposant de la fonction p. La table 5.3. résume ces résultats exprimés en unités atomiques. La distance internucléaire a été fixée à 1.384 u.a. Nous décelons une grande sensibilité de la polarisabilité perpendiculaire et de la seconde hyperpolarisabilité moyenne à la variation de l'exposant de la fonction p. Nous vérifions que l'énergie de la molécule est minimisée pour la base (6)-31G** standard (voir figure 5.1.). L'énergie, quant à elle, dépend peu de l'exposant de la fonction de symétrie p. La polarisabilité longitudinale $\alpha_{//}$ varie faiblement dans l'intervalle étudié des valeurs de l'exposant des fonctions $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ (voir figure 5.2.) et présente un maximum pour un exposant égal à 0.06 et un minimum pour un exposant égal à 0.25. La variation de la polarisabilité longitudinale est à mettre en parallèle avec la variation du coefficient L.C.A.O. de l'orbitale atomique $1s'$: les tracés sont similaires (voir figure 5.3.). Pour le coefficient L.C.A.O. $1s'$, le maximum et le minimum correspondent à des exposants des orbitales p respectivement égaux à 0.04 et 0.15. La figure 5.4. montrant l'évolution du coefficient L.C.A.O. de l'orbitale atomique $1s$ dans l'orbitale moléculaire occupée, est par contre moins semblable à celle de l'orbitale atomique $1s'$. Par contre, le coefficient L.C.A.O. de l'orbitale atomique p (figure 5.6.) varie inversement à la polarisabilité longitudinale. De plus, sa valeur est en général inférieure au résultat obtenu pour une base (6)-31G. Une grande contribution à l'orbitale moléculaire des orbitales p serait responsable d'une faible diminution de la polarisabilité.

| Exposant | Energie | $\alpha_{//}^b$ | α_{\perp}^b | α | γ |
|----------|----------|-----------------|--------------------|----------|----------|
| 0.02 | -1.12687 | 6.43 | 0.47 | 2.46 | 94.5 |
| 0.04 | -1.12683 | 6.48 | 1.47 | 3.14 | 154 |
| 0.06 | -1.12680 | 6.49 | 2.52 | 3.84 | 175 |
| 0.08 | -1.12689 | 6.42 | 3.32 | 4.35 | 183 |
| 0.10 | -1.12698 | 6.29 | 3.84 | 4.67 | 171 |
| 0.15 | -1.12753 | 6.04 | 4.25 | 4.84 | 115 |
| 0.20 | -1.12820 | 5.92 | 4.04 | 4.67 | 63.9 |
| 0.25 | -1.12882 | 5.90 | 3.65 | 4.40 | 35.4 |
| 0.30 | -1.12936 | 5.91 | 3.23 | 4.12 | 15.6 |
| 0.40 | -1.13019 | 6.00 | 2.48 | 3.65 | -5.8 |
| 0.50 | -1.13072 | 6.08 | 1.92 | 3.31 | 15.2 |
| 0.60 | -1.13105 | 6.15 | 1.52 | 3.06 | -19.5 |
| 0.70 | -1.13123 | 6.20 | 1.21 | 2.87 | -21.6 |
| 0.80 | -1.13133 | 6.24 | 0.98 | 2.74 | -22.6 |
| 0.90 | -1.13137 | 6.27 | 0.81 | 2.63 | -23.0 |
| 1.00 | -1.13139 | 6.29 | 0.67 | 2.55 | -23.2 |
| 1.10 | -1.13133 | 6.31 | 0.57 | 2.48 | -23.3 |
| 1.20 | -1.13128 | 6.32 | 0.48 | 2.43 | -23.2 |
| 1.30 | -1.13122 | 6.33 | 0.41 | 2.38 | -23.1 |
| 1.40 | -1.13115 | 6.34 | 0.35 | 2.35 | -23.0 |

Table 5.3: Evolution des propriétés électroniques de la molécule d'hydrogène en fonction de l'exposant de l'orbitale p (unités atomiques).
Calculs effectués par le programme HONDO.

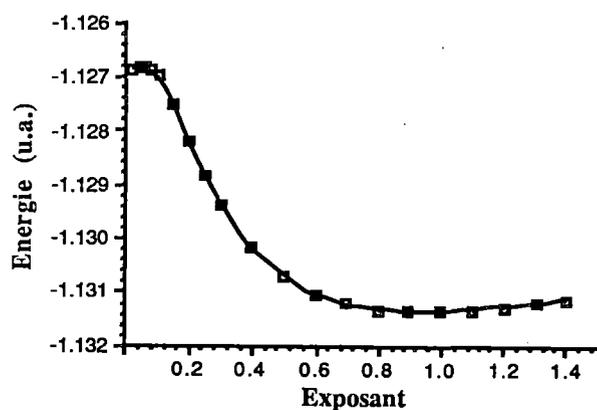


Figure 5.1.: Variation de l'énergie totale de H_2 en fonction de l'exposant de l'orbitale p.

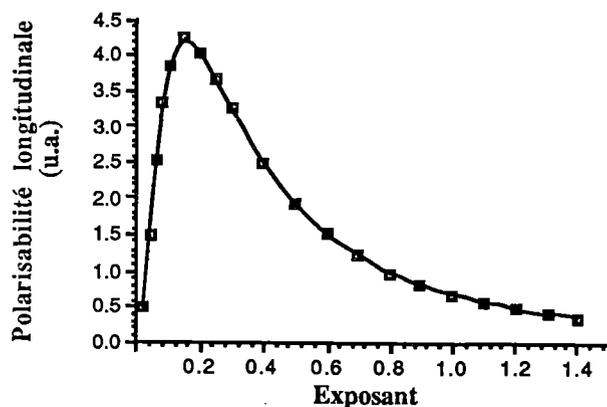


Figure 5.2.: Influence de l'exposant sur la polarisabilité longitudinale de la molécule d'hydrogène.

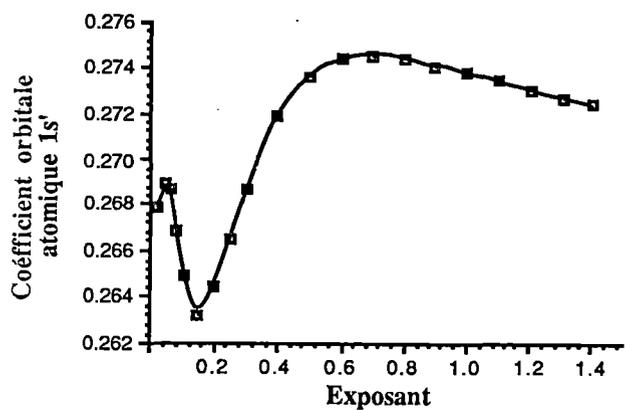


Figure 5.3.: Influence de l'exposant sur le coefficient LCAO de l'orbitale atomique 1s'.

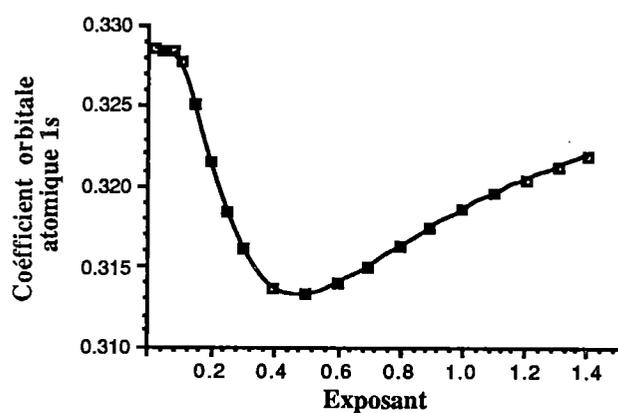


Figure 5.4.: Influence de l'exposant sur le coefficient LCAO de l'orbitale atomique 1s

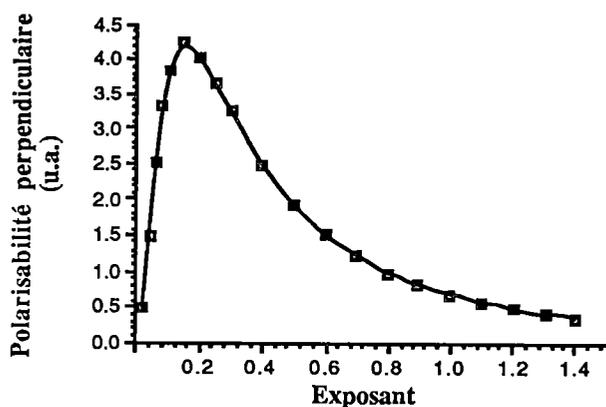


Figure 5.5: Influence de l'exposant sur la polarisabilité perpendiculaire.

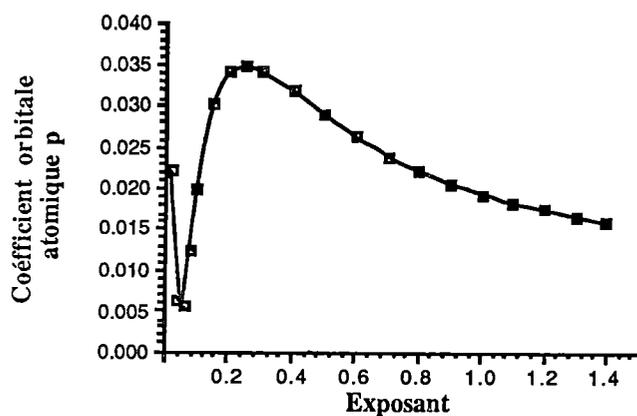


Figure 5.6.: Influence de l'exposant sur le coefficient LCAO de l'orbitale atomique 2p.

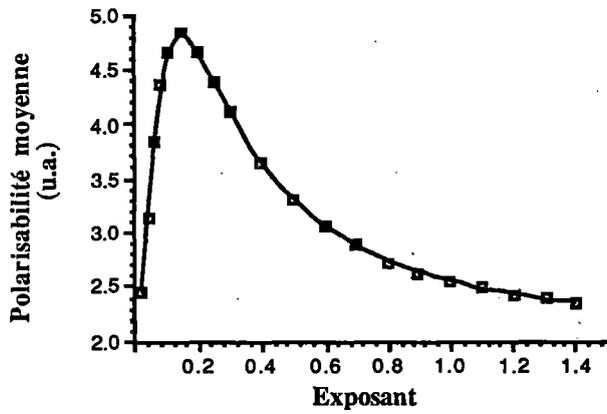


Figure 5.7.: Influence de l'exposant sur la polarisabilité moyenne de l'hydrogène.

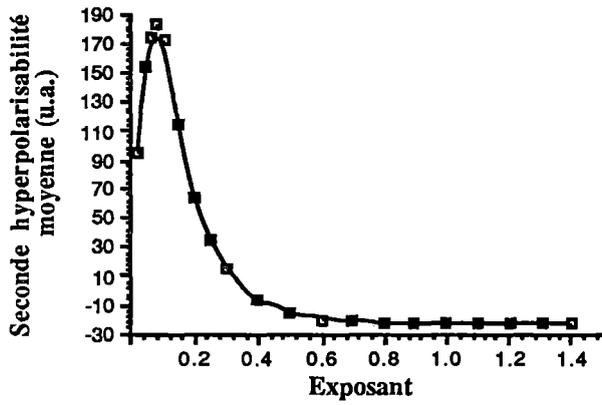


Figure 5.8.: Influence de l'exposant sur la seconde hyperpolarisabilité moyenne de l'hydrogène.

longitudinale. Une chose similaire a déjà été signalée^[V.6.]: un champ électrique appliqué dans le sens de la liaison provoque une délocalisation normale des orbitales 1s et 1s' ainsi que les orbitales 2p_x contribuant à la partie σ de la molécule en ce sens que les électrons se dirigent vers la zone de plus grand potentiel. Par contre, les orbitales 2p_y et 2p_z se polarisent dans la direction contraire et tendent donc à restaurer la répartition initiale des charges. La polarisabilité longitudinale dépend donc majoritairement des fonctions atomiques de type s et surtout de la fonction atomique la plus délocalisée (1s'). La polarisabilité perpendiculaire varie énormément (voir figure 5.5.) et nous décelons au travers de la figure 5.6. que jusqu'à une certaine délocalisation de l'orbitale atomique p, la participation de cette dernière à la construction de l'orbitale moléculaire augmente avec la diminution de l'exposant. Ce phénomène, associé à l'augmentation de la délocalisation des fonctions p plus délocalisées provoque l'énorme variation de la polarisabilité α_{\perp} . Une brusque chute des coefficients des orbitales atomiques p apparaît pour des fonctions atomiques p à exposant très petit et est sans doute provoquée par une trop grande délocalisation de ces fonctions atomiques qui ne peuvent représenter convenablement la molécule d'hydrogène. Les polarisabilités chutent moins fortement car, l'exposant diminuant, l'effet de délocalisation augmente. Quant à la polarisabilité moyenne représentée à la figure 5.7., son comportement est similaire à α_{\perp} puisque:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}) \quad (5-1)$$

Un fait curieux est à mentionner: les valeurs des polarisabilités tendent vers la valeur expérimentale au fur et à mesure que la base s'améliore. Ce fait donne l'impression que la valeur limite plafond sera atteinte dans le cas d'une base suffisamment étendue mais aussi suffisamment adaptée en vue de la représentation de la périphérie moléculaire. Par contre, la seconde hyperpolarisabilité moyenne ne suit pas cette tendance: on perçoit à la table 5.2. et à la figure 5.8. que les bases utilisées ne sont ni suffisamment étendues ni assez représentatives des périphéries moléculaires afin de fournir des valeurs appréciables pour les secondes hyperpolarisabilités.

De tels résultats nous permettent de conclure en disant que la polarisabilité longitudinale est correctement estimée (90 % de la valeur exacte) par l'emploi de la base (3)-21G, que l'emploi de bases (6)-31G** modifiées permet d'obtenir des valeurs raisonnables pour α_{\perp} tandis que le calcul de la seconde hyperpolarisabilité moyenne ne donne pas de résultats valables.

Une approche intéressante du calcul serait d'utiliser une base (6)-31G à laquelle on ajoute deux ou trois fonctions p d'exposants assez différents. En effet, la polarisabilité

| Formules | d_{HH} (u.a.) | Energie (u.a.) | $\frac{\text{Energie}}{H_2}$ (u.a.) | P.I. (eV) | $\alpha_{//}$ (u.a.) | $\frac{\alpha_{//}}{L}$ (u.a.) | $\gamma_{//}$ (u.a.) |
|-----------------|--------------------|-------------------|--|--------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| H ₂ | 1.346 | -1.11751 | -1.11751 | 16.06 | 2.888 | 2.15 | -19.7 |
| H ₆ | 1.686 | -3.16090 | -1.05363 | 9.11 | 37.87 | 4.49 | 110.10 ¹ |
| H ₁₀ | 1.733 | -5.23991 | -1.04798 | 7.13 | 126.5 | 8.11 | 339.10 ² |
| H ₁₄ | 1.751 | -7.32334 | -1.04619 | 6.09 | 283.1 | 12.4 | 276.10 ³ |
| H ₁₈ | 1.761 | -9.40813 | -1.04535 | 5.46 | 518.7 | 17.3 | 133.10 ⁴ |
| H ₂₂ | 1.767 | -11.49348 | -1.04486 | 5.02 | 840.2 | 226 | 465.10 ⁴ |
| H ₂₆ | 1.771 | -13.57909 | -1.04455 | 4.71 | 1251 | 28.3 | 132.10 ⁵ |

Table 5.4: Evolution des propriétés électroniques dans des chaînes d'hydrogène (unités atomiques)

perpendiculaire varie fortement avec l'exposant de l'orbitale p. L'utilisation de plusieurs fonctions p d'exposants différents permettrait d'obtenir une fonction d'onde où les orbitales de type p sont harmonieusement représentées et non pas trop localisées ou délocalisées. A condition que les exposants couvrent une gamme suffisamment large, les résultats obtenus sont convaincants. Nous avons pris comme exposants les valeurs 0.1, 0.7, 1.2 et nous obtenons via le programme HONDO les résultats repris à la table 5.2. Les valeurs obtenues aussi bien pour α_{\perp} que pour $\alpha_{//}$ sont raisonnables. De plus, par le mécanisme S.C.F., comme nous utilisons plusieurs orbitales p, le nuage électronique p a pu être optimisé alors que précédemment on fixait l'unique exposant p.

B) Evolution des propriétés électroniques dans des chaînes d'hydrogènes.

Ce paragraphe traite de l'évolution des propriétés électroniques dans des chaînes linéaires d'hydrogènes. Pour chaque chaîne, nous avons optimisé en base STO-3G la distance internucléaire fixée identique pour chaque liaison. L'optimisation et le calcul de l'énergie ont été effectués par le programme GAUSSIAN 82. Les valeurs de polarisabilités obtenues sont identiques dans les méthodes HFFF (GAUSSIAN 82) et CPHF (HONDO). Les secondes hyperpolarisabilités sont calculées par le programme HONDO. La table 5.4. reprend ces divers résultats.

L'énergie par unité H_2 (voir figure 5.9.) augmente avec la taille de la chaîne. Ceci montre la tendance de la chaîne à se dissocier et peut être assimilé à un cas extrême de la distorsion de Peierls^[V.9]: toute chaîne métallique unidimensionnelle est instable. Afin de diminuer son énergie, elle tend à se distordre en brisant la symétrie par une alternance de la densité électronique et elle devient semiconductrice ou isolante. La distorsion serait telle qu'elle entraînerait la dissociation de la chaîne en molécules d'hydrogène si on n'avait pas forcé les liaisons à rester égales. Suite à cette restriction, la distorsion apparaît au niveau de la densité électronique avec une période égale à la somme de deux distances "interhydrogène" successives.

Le premier potentiel d'ionisation calculé par l'approximation de Koopmans décroît avec l'augmentation du nombre d'hydrogènes. La figure (5.10.) nous laisse deviner une stabilisation du potentiel d'ionisation aux environs de 4 eV pour la chaîne infinie.

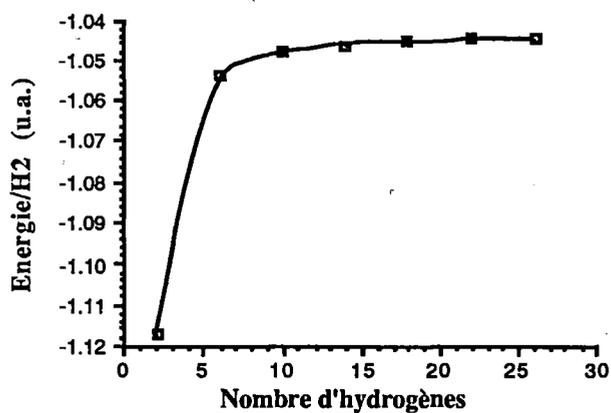


Figure 5.9.: Evolution de l'énergie par unité H₂ dans les chaînes d'hydrogène.

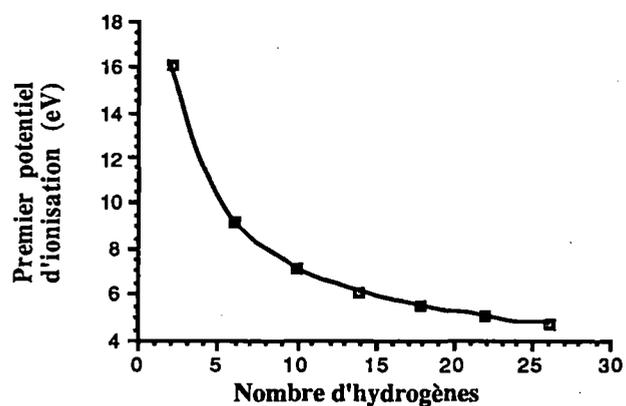


Figure 5.10.: Evolution du potentiel d'ionisation dans les chaînes d'hydrogène.

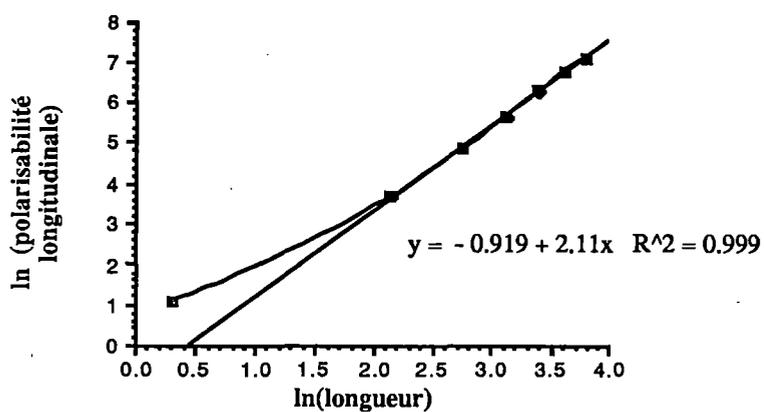


Figure 5.11.: Evolution du logarithme de $\alpha_{//}$ en fonction du logarithme de la longueur de la chaîne.

La polarisabilité longitudinale (les autres sont nulles suite à l'utilisation d'une base minimale) croît rapidement quand la longueur de la chaîne augmente. En regardant l'évolution du logarithme de $\alpha_{//}$ en fonction du logarithme de la longueur de la chaîne au schéma 5.11., nous décelons une relation linéaire dont la pente vaut 2.11. Nous pouvons en déduire la relation suivante:

$$\alpha_{//} = C.L^{2.11} \quad (5-2)$$

où C est une constante. Ce résultat est à comparer avec celui du modèle de l'électron libre pour lequel la polarisabilité évolue avec le cube de la longueur de la chaîne.

$$\alpha_{//}^{F.E.} = C'.L^3 \text{ [V.9]} \quad (5-3)$$

Dans le modèle des chaînes d'hydrogènes nous avons tenu compte de la répulsion moyenne entre les électrons, absente dans le modèle de l'électron libre. Toutefois, aussi bien pour le modèle de l'électron libre que pour notre approche Hartree-Fock, la polarisabilité longitudinale par cellule unité est infinie pour une chaîne infinie si nous utilisons respectivement les relations (5-3.) et (5-2.) pour les définir:

$$\frac{\alpha_{//}^{F.E.}}{L} = C'.L^2 \quad (5-4)$$

$$(5-5)$$

$$\frac{\alpha_{//}}{L} = C'.L^{1.1}$$

Cette croissance infinie est représentée dans le cas de nos chaînes d'hydrogènes à la figure 5.12.. Elle devrait toutefois s'estomper pour des chaînes plus longues: une polarisabilité infinie par cellule unité est entièrement irréaliste. Des phénomènes de localisation qui ne sont pas introduits par la méthode Hartree-Fock utilisée ici apparaîtront nécessairement et provoqueront la saturation de la polarisabilité par cellule unité avec la taille de la chaîne.

En ce qui concerne la seconde hyperpolarisabilité longitudinale, $\gamma_{//}$, nous observons une exaltation encore plus importante lors de la croissance de la chaîne. La figure 5.13. montrant l'évolution de $\ln\gamma_{//}$ en fonction de $\ln L$ nous permet d'établir la relation suivante:

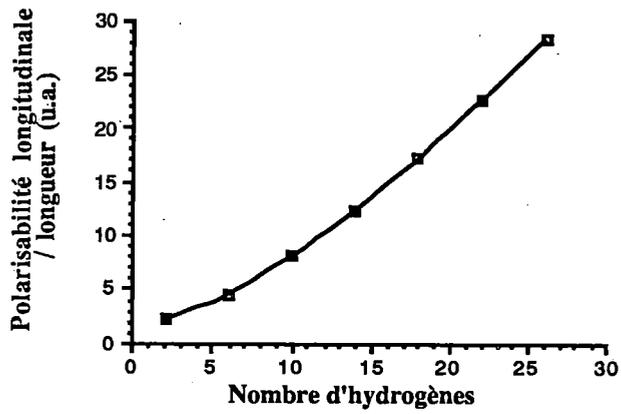


Figure 5.12.: Evolution de $\alpha_{//}$ par unité de longueur dans les chaînes d'hydrogène.

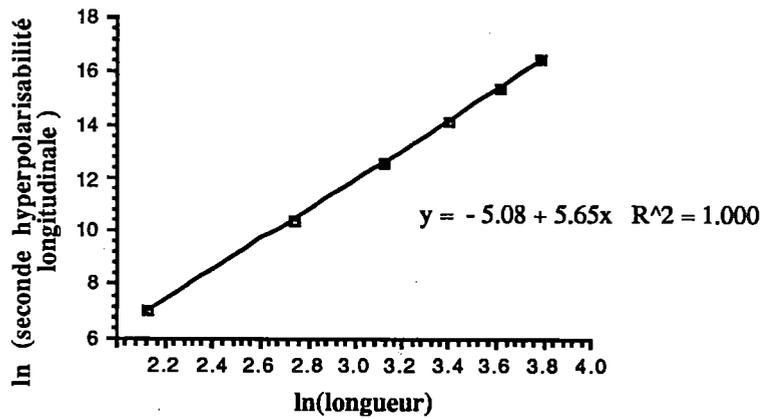


Figure 5.13.: Evolution du logarithme de $\gamma_{//}$ en fonction du logarithme de la longueur de la chaîne.

$$\gamma_{//} = C''' \cdot L^{5.65} \quad (5-6)$$

que nous pouvons comparer à celle donnée par le modèle de l'électron libre

$$\gamma_{//} = C'''' \cdot L^5 \text{ [V.9]} \quad (5-7)$$

Comme pour la polarisabilité longitudinale, une saturation apparaîtra en utilisant des méthodes adéquates.

De tels résultats nous permettent d'affirmer que la longueur de la chaîne est un facteur très important pour influencer les valeurs des polarisabilités et secondes hyperpolarisabilités longitudinales.

C) Influence de l'alternance dans les chaînes d'hydrogènes.

Dans ce paragraphe, nous étudions les effets engendrés par l'alternance des liaisons dans une chaîne comprenant quatorze hydrogènes. Nous avons aligné des molécules d'hydrogènes en faisant varier la distance entre celles-ci. La distance "intramoléculaire" est fixée à 1.346 u.a. c'est-à-dire la distance optimisée en base STO-3G pour la molécule de H₂. Les différents résultats sont résumés à la table (5.5.) et illustrés par les figures (3-14.) à (3-17.).

Les figures (3-14.) et (3-15.) représentant l'évolution de l'énergie et du potentiel d'ionisation en fonction de l'importance de l'alternance des liaisons vérifient le théorème de Peierls explicité précédemment: au fur et à mesure que l'alternance augmente c'est-à-dire la distorsion, il y a une stabilisation énergétique de la chaîne d'hydrogènes qui va de pair avec une augmentation du potentiel d'ionisation.

Cette distorsion croissante se traduit par une chute importante des valeurs des polarisabilités et secondes hyperpolarisabilités longitudinales surtout dans le cas de $\gamma_{//}$ (voir figures 5-16. et 5-17.).

Nous remarquons que pour chacune de ces quatre propriétés électroniques (énergies, potentiel d'ionisation, $\alpha_{//}$ et $\gamma_{//}$) les résultats tendent vers ceux de la molécule d'hydrogène quand l'alternance est très élevée. Toutefois, il faut multiplier les valeurs de

| Distance H ₂ -H ₂ (u.a.) | Energie (u.a.) | P.I. (eV) | $\alpha_{//}$ (u.a.) | $\gamma_{//}$ (u.a.) |
|--|----------------|-----------|----------------------|-----------------------|
| 1.654 | -7.30245 | 7.550 | 89.05 | 3728.10 ¹ |
| 1.854 | -7.46221 | 9.112 | 68.75 | 2530.10 ¹ |
| 2.054 | -7.55345 | 10.269 | 56.93 | 16963.10 ¹ |
| 2.254 | -7.64736 | 11.446 | 47.00 | 1050.10 ¹ |
| 2.454 | -7.70006 | 12.307 | 40.76 | 7006 |
| 2.654 | -7.73692 | 13.010 | 36.19 | 4933 |
| 2.854 | -7.76277 | 13.583 | 32.75 | 3435 |
| 3.054 | -7.77788 | 14.004 | 30.48 | 2583 |
| 3.254 | -7.79361 | 14.432 | 28.11 | 1855 |
| 3.454 | -7.80249 | 14.743 | 26.54 | 1391 |
| 3.654 | -7.80869 | 14.997 | 25.31 | 1048 |
| 3.854 | -7.81299 | 15.203 | 24.34 | 787.8 |
| 4.054 | -7.81597 | 15.321 | 23.58 | 587.5 |
| 4.254 | -7.81802 | 15.508 | 22.98 | 431.1 |
| 4.454 | -7.81943 | 15.619 | 22.50 | 307.9 |
| 4.654 | -7.82040 | 15.709 | 22.12 | 210.5 |
| 4.854 | -7.82106 | 15.782 | 21.81 | 133.6 |
| 5.054 | -7.82151 | 15.841 | 21.57 | 73.06 |
| 5.254 | -7.82182 | 15.889 | 21.37 | 25.75 |
| 5.454 | -7.82202 | 15.927 | 21.21 | -10.89 |
| 5.654 | -7.82216 | 15.959 | 21.08 | -38.93 |
| 5.854 | -7.82226 | 16.008 | 20.97 | -40.11 |
| 6.054 | -7.82233 | 16.022 | 20.89 | -75.88 |
| Rappel H ₂ : | -1.17454 | 16.060 | 2889 | -19.7 |
| | *7 | | *7 | *7 |
| | = -7.82257 | | = 20.22 | = -137.9 |

Table 5.5: Evolution des propriétés électroniques en fonction de l'alternance des distances "intermoléculaires". Distance "intramoléculaire": 1.346 u.a..

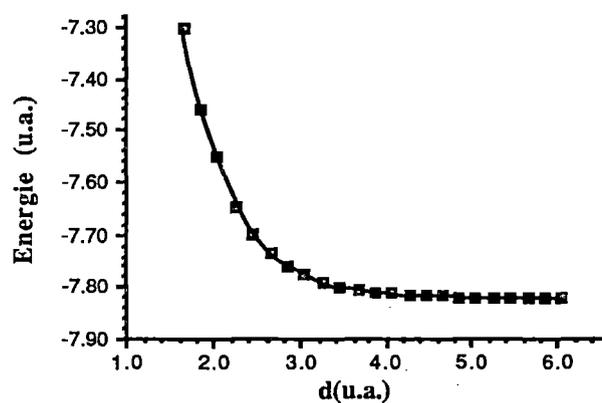


Figure 5.14.: Influence de l'alternance des liaisons sur l'énergie.

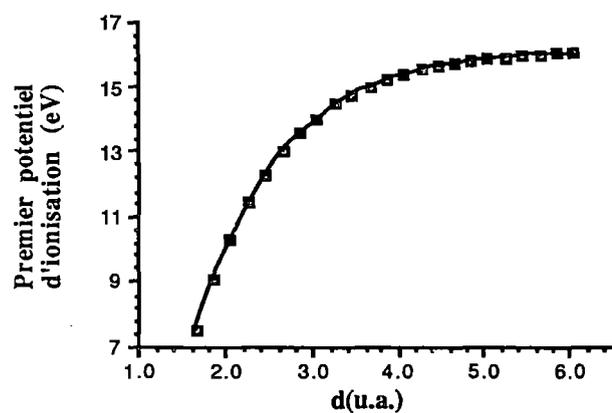


Figure 5.15.: Influence de l'alternance des liaisons sur le potentiel d'ionisation.

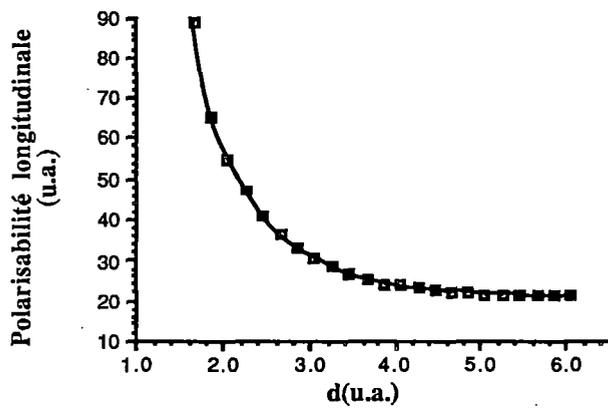


Figure 5.16.: Influence de l'alternance des liaisons sur la polarisabilité longitudinale.

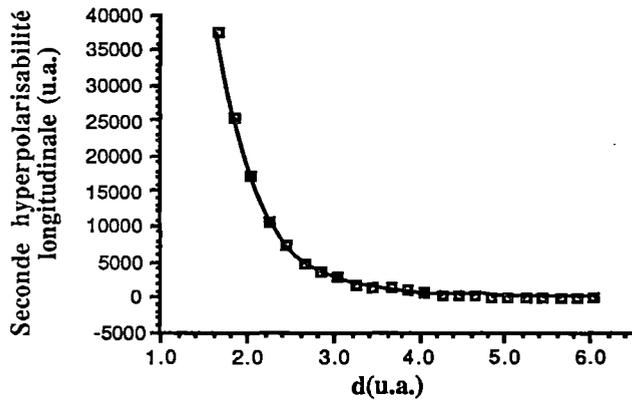


Figure 5.17.: Influence de l'alternance des liaisons sur la seconde hyperpolarisabilité longitudinale.

l'hydrogène moléculaire par un facteur 7 pour les propriétés extensives (énergie, $\alpha_{//}$ et $\gamma_{//}$) ; le potentiel d'ionisation étant une propriété intensive. Dans les résultats de $\gamma_{//}$, il y a néanmoins encore un écart important, ce qui laisse présumer de l'existence d'effet à longue portée.

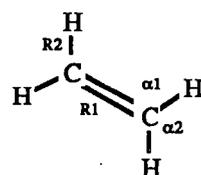
Nous pouvons conclure^[V.10, 11, 12] à partir de tels résultats l'importance de la régularité de la structure des molécules sur les valeurs des polarisabilités et secondes hyperpolarisabilités électriques moléculaires. Cette régularité de structure, donc la géométrie moléculaire est un autre facteur essentiel pour fixer les valeurs d'(hyper)polarisabilités électriques.

VI) Etudes de systèmes oligomères.

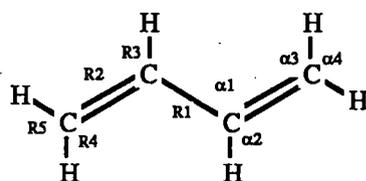
Après avoir étudié les chaînes d'hydrogènes, nous abordons dans ce chapitre des systèmes oligomères plus réalistes: des chaînes de polyacétylène, des chaînes soufrées et des chaînes siliciées.

A) Les chaînes de polyacétylène

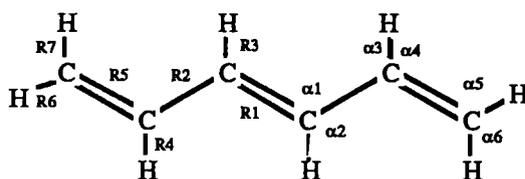
Nous avons considéré au chapitre précédent, les chaînes d'hydrogènes comme premier modèle des chaînes de polyacétylène. Nous étudions maintenant des modèles plus réalistes qui peuvent être synthétisés par exemple par polymérisation coordinative au moyen d'un catalyseur Ziegler Natta. Le programme GAUSSIAN 82 nous a permis d'optimiser les géométries de divers modèles oligomères plans. La base utilisée est la base minimale STO-3G. La géométrie ainsi que les valeurs des différents paramètres optimisés sont représentés ci-après. Les distances (R) sont exprimées en Å et les angles (α, β) en degrés.



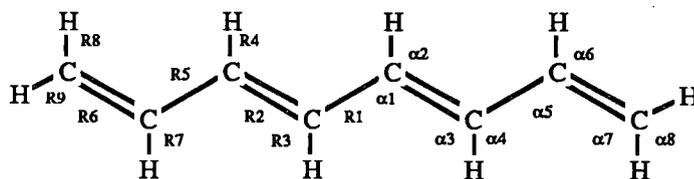
| | |
|----|-----------|
| R1 | 1.30607 |
| R2 | 1.08208 |
| α1 | 122.17152 |
| α2 | 122.17358 |

C₄H₆

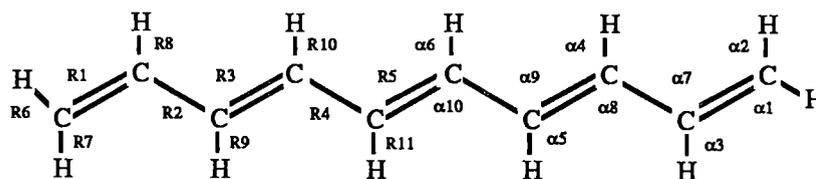
| | |
|----|----------|
| R1 | 1.4894 |
| R2 | 1.3134 |
| R3 | 1.0844 |
| R4 | 1.0817 |
| R5 | 1.0812 |
| α1 | 124.0395 |
| α2 | 120.2531 |
| α3 | 121.9982 |
| α4 | 115.9605 |

C₆H₈

| | |
|----|----------|
| R1 | 1.3222 |
| R2 | 1.4849 |
| R3 | 1.0842 |
| R4 | 1.0845 |
| R5 | 1.3144 |
| R6 | 1.0812 |
| R7 | 1.0816 |
| α1 | 123.9522 |
| α2 | 116.0302 |
| α3 | 115.7545 |
| α4 | 120.1409 |
| α5 | 122.0196 |
| α6 | 115.9867 |

C₈H₁₀

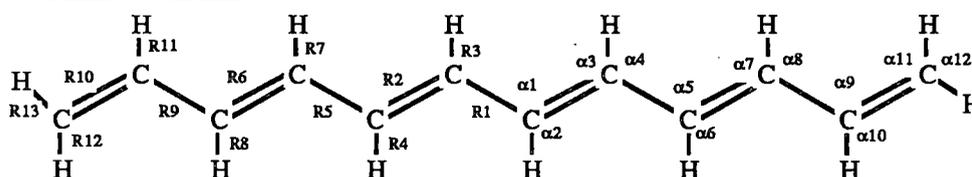
| | |
|------------|----------|
| R1 | 1.4802 |
| R2 | 1.3234 |
| R3 | 1.0842 |
| R4 | 1.0841 |
| R5 | 1.4841 |
| R6 | 1.3146 |
| R7 | 1.0844 |
| R8 | 1.0816 |
| R9 | 1.0812 |
| α 1 | 124.0251 |
| α 2 | 119.8896 |
| α 3 | 119.9978 |
| α 4 | 116.0626 |
| α 5 | 124.1151 |
| α 6 | 120.1191 |
| α 7 | 121.9911 |
| α 8 | 115.9988 |

C₁₀H₁₂

| | |
|-----|----------|
| R1 | 1.3147 |
| R2 | 1.4840 |
| R3 | 1.3237 |
| R4 | 1.4790 |
| R5 | 1.3248 |
| R6 | 1.0812 |
| R7 | 1.0816 |
| R8 | 1.0844 |
| R9 | 1.0841 |
| R10 | 1.0842 |
| R11 | 1.0841 |
| α1 | 122.0131 |
| α2 | 121.9923 |
| α3 | 120.1186 |
| α4 | 119.9795 |
| α5 | 119.8684 |
| α6 | 119.8719 |
| α7 | 124.1143 |
| α8 | 123.9367 |
| α9 | 124.0388 |
| α10 | 124.0042 |

| Formules | Energie | P.I. (eV) | α_{xx} | α_{yy} | α_{zz} | α | γ |
|---|-----------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|
| C ₂ H ₄ Exp.[VI.1-2] | -77.0740 | 9.1285 | 2.470 22.94 | 10.75 26.10 | 19.01 36.42 | 10.74 28.47 | -69,62 9029±202 |
| C ₄ H ₆ Exp.[VI.2-3] | -153.0240 | 7.5168 | 4.632 | 22.42 | 48.38 | 25.15 58.23 | 426.1 27397±1549 |
| C ₆ H ₈ Exp.[VI.2] | -228.9680 | 6.6779 | 6.764 | 34.13 | 90.76 | 43.88 | 4396 89696±8338 |
| C ₈ H ₁₀ | -304.9158 | 6.1832 | 8.888 | 45.76 | 143.5 | 66.04 | 1695.10 ¹ |
| C ₁₀ H ₁₂ | -380.8637 | 5.8640 | 11.01 | 57.42 | 204.4 | 90.83 | 4365.10 ¹ |
| C ₁₂ H ₁₄ | 456.8117 | 5.6482 | 13.13 | 69.08 | 269.2 | 117.1 | 8704.10 ¹ |

Table 6.1: Evolution de diverses propriétés électroniques dans des systèmes à nombre croissant de doubles liaisons (unités atomiques).

C₁₂H₁₄

| | |
|-----|----------|
| R1 | 1.4782 |
| R2 | 1.3251 |
| R3 | 1.0841 |
| R4 | 1.0841 |
| R5 | 1.4787 |
| R6 | 1.3237 |
| R7 | 1.0841 |
| R8 | 1.0841 |
| R9 | 1.4839 |
| R10 | 1.3147 |
| R11 | 1.0845 |
| R12 | 1.0816 |
| R13 | 1.0812 |
| α1 | 124.0065 |
| α2 | 119.8610 |
| α3 | 119.8667 |
| α4 | 116.1324 |
| α5 | 124.0366 |
| α6 | 119.8627 |
| α7 | 119.9912 |
| α8 | 116.0709 |
| α9 | 124.1202 |
| α10 | 120.1189 |
| α11 | 122.0027 |
| α12 | 115.9826 |

Pour les structures obtenues, nous avons calculé, outre les énergies et potentiels d'ionisation habituels, les tenseurs de polarisabilité via la méthode du champ fini. Le calcul des premières et secondes hyperpolarisabilités est réalisé par le programme HONDO de même que le calcul des polarisabilités linéaires. Dans notre étude, nous avons choisi les axes principaux d'inertie des molécules comme repère cartésien. Les coordonnées x, y et z sont respectivement les coordonnées perpendiculaires, transversales

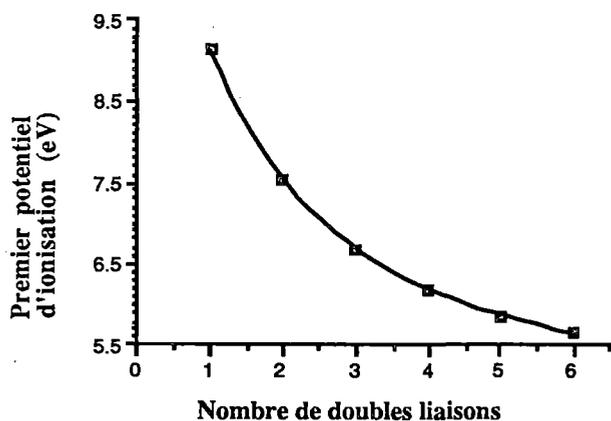


Figure 6.1.: Evolution du potentiel d'ionisation en fonction du nombre de doubles liaisons.

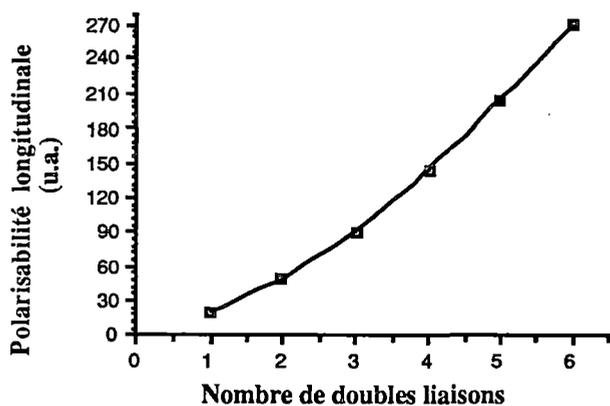


Figure 6.2.: Evolution de la polarisabilité longitudinale en fonction du nombre de doubles liaisons.

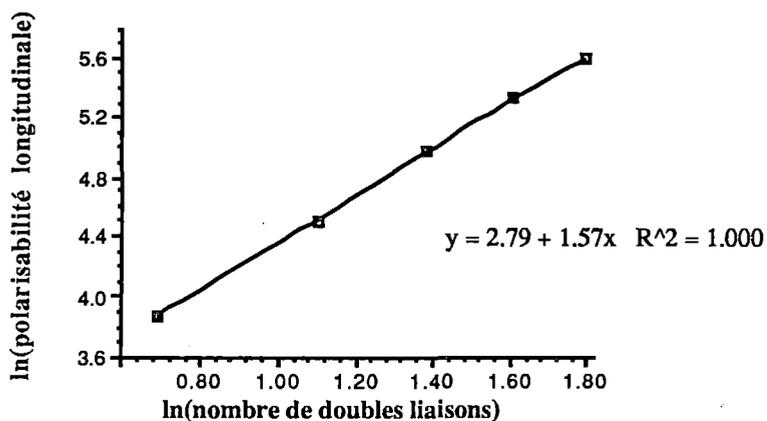


Figure 6.3.: Evolution du logarithme népérien de la polarisabilité longitudinale en fonction

et longitudinales. Les résultats de calcul ainsi que certaines valeurs expérimentales sont repris à la table 6.1. Les molécules étant symétriques, les moments dipolaires ainsi que les premières hyperpolarisabilités sont nuls. Les différents termes représentatifs du tableau des secondes hyperpolarisabilités ne sont pas repris; en effet, la seconde hyperpolarisabilité longitudinale, γ_{zzzz} contribue non seulement essentiellement à la valeur moyenne de la seconde hyperpolarisabilité mais la plupart des autres valeurs sont négatives et/ou faibles ce qui est dénué de tout sens comme nous l'avons énoncé au premier paragraphe du chapitre précédent.

La figure 6.1. représente l'évolution du potentiel d'ionisation déterminé d'après le théorème de Koopmans. Nous y discernons le début d'une stabilisation en fonction du nombre d'unités dans la chaîne. La valeur (5.6 eV), obtenue pour la molécule comprenant six doubles liaisons est encore fort éloignée de la valeur expérimentale (2.8 eV) à laquelle il faut ajouter 1.9 eV pour tenir compte de la relaxation géométrique du système après ionisation.[VI.4]

Comme nous l'avons dit au chapitre précédent, les bases utilisées représentent très mal les polarisabilités dans les directions normales à la direction de croissance de la chaîne; nous en avons un nouvel exemple avec la molécule d'éthylène pour laquelle nous disposons de résultats expérimentaux. Dans les directions transversales et perpendiculaires, les résultats calculés sont trop faibles. Quant à la valeur de la polarisabilité longitudinale, elle ne représente encore que 52% de la valeur expérimentale. On observe toutefois que la base STO-3G permet l'étude de l'évolution des polarisabilités longitudinales tandis que l'emploi d'une base 4-31G fournit des valeurs corrélées aux résultats fournis par des calculs en base STO-3G et aux valeurs expérimentales [VI.5].

$$\alpha_{//} 4-31G \cong 1.5 \alpha_{//} \text{ STO-3G} \quad (6-1)$$

$$\alpha_{//} 4-31G \cong 0.9 \alpha_{//} \text{ exp} \quad (6-2)$$

Ainsi, en utilisant la base STO-3G pour calculer les polarisabilités nous obtenons des informations significatives afin de caractériser les molécules sans toutefois devoir effectuer des calculs trop longs et trop coûteux. L'évolution de cette polarisabilité longitudinale en fonction du nombre de monomères, du moins pour les premiers termes, est proportionnelle au nombre d'unités élevé à une puissance proche de 1.6 (figure 6.2.). Comme nous l'avons fait pour les chaînes d'hydrogènes, nous obtenons une relation

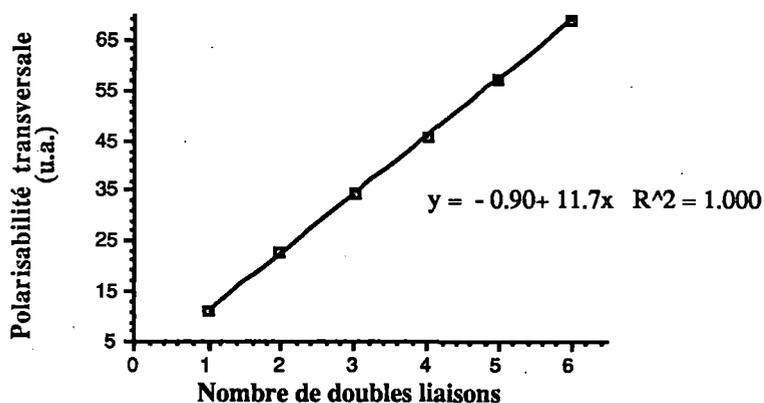


Figure 6.4.: Evolution de la polarisabilité transversale en fonction du nombre de doubles liaisons.

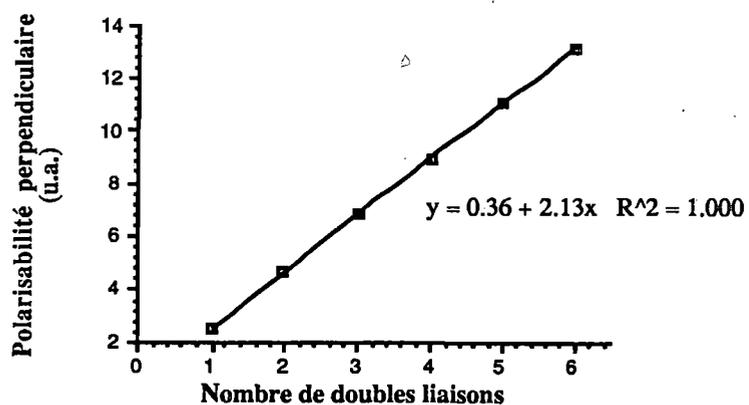


Figure 6.5.: Evolution de la polarisabilité perpendiculaire en fonction du nombre de doubles liaisons.

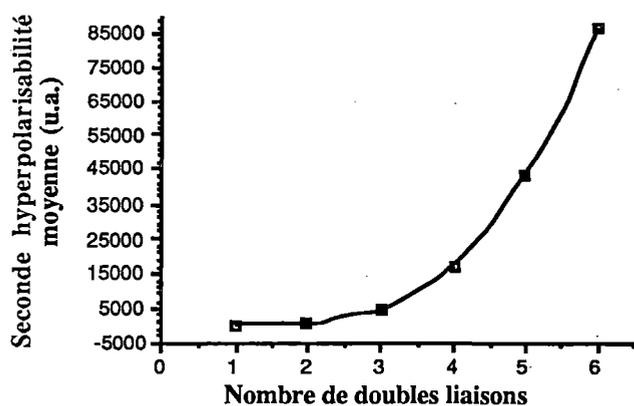


Figure 6.6.: Evolution de la seconde hyperpolarisabilité moyenne en fonction du nombre de doubles liaisons.

précisant la polarisabilité longitudinale (en u.a.) en fonction du nombre de doubles liaisons (figure 6.3.).

$$\alpha_{//} = 16.28 n^{1.57} \quad (6-3)$$

Il a été montré que l'exposant était de 1.6 non seulement pour la base minimale mais aussi pour des bases plus étendues telles que les bases 6-31G et 6-31G* [VI.5].

Comparé aux exposants obtenus pour des chaînes d'hydrogènes (2.11.) et du modèle de l'électron libre (3), l'exposant des chaînes de polyacétylène est plus faible bien que la croissance soit toujours asymptotique. Cette diminution de l'exposant peut s'expliquer par le fait que les électrons π sont moins délocalisés suite à l'alternance simple- double liaison et les chaînes ne sont pas strictement linéaires mais en zig-zag.

Bien qu'étant de très mauvaises estimations des polarisabilités transversales et perpendiculaires, les valeurs obtenues dans le cadre du calcul STO-3G présentent une évolution linéaire avec l'accroissement de la taille de la chaîne de polyacétylène (figures 6.4. et 6.5.). De tels résultats nous permettent donc de voir l'évolution des polarisabilités par le biais d'un facteur d'échelle très important: en prenant comme référence l'éthylène, ils seraient de 2.4 et 9.3 respectivement pour les polarisabilités transversales et perpendiculaires.

Par contre, les résultats sont encore moins concluants pour les hyperpolarisabilités. Les valeurs calculées sous-estiment les mesures^[VI.3] d'un ou deux ordres de grandeur mais en plus les évolutions ne sont pas parallèles et ne peuvent se rejoindre par l'utilisation d'un facteur d'échelle. Une nouvelle fois, cette déficience est à mettre à l'actif de la base incapable de représenter les parties les plus externes de la molécule qui contribuent majoritairement à la représentation du mouvement électronique provoqué par l'application d'un champ électrique extérieur. La seule similitude avec l'expérience est la forme croissante de la seconde hyperpolarisabilité (figure 6.6.).

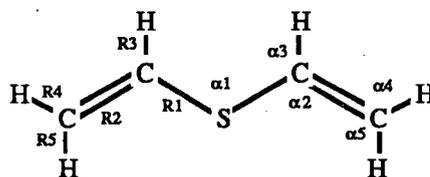
En conclusion, nous pouvons admettre l'utilité de la base STO-3G pour caractériser non seulement les polarisabilités longitudinales mais nous devons rester plus prudents en ce qui concerne les autres composantes du tenseur. Les résultats nous apprennent que, si nous voulons utiliser les chaînes de polyacétylène pour la mise au point d'un matériau ayant de bonnes propriétés optiques linéaires et non linéaires, nous devons synthétiser des chaînes comportant plus de six doubles liaisons; à ce stade, en

effet, aucune saturation n'est encore apparue et l'ajout de monomères à la chaîne conduit à une augmentation de la polarisabilité supérieure à celle produite en additionnant les polarisabilités des différents groupements. Le calcul des secondes hyperpolarisabilités est un champ encore mal exploré pour lequel un outil qui permettra l'estimation des valeurs expérimentales n'est pas encore disponible. La seule observation rassurante mais aussi imprécise des résultats suggère qu'une molécule ayant des valeurs de polarisabilités élevées possède des secondes hyperpolarisabilités élevées elles aussi.

B) Les molécules soufrées et siliciées.

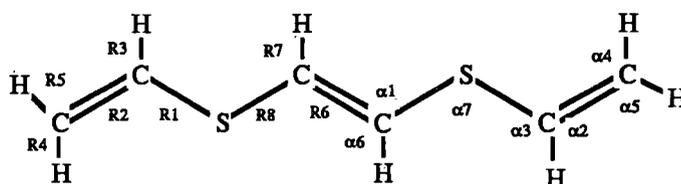
Actuellement, beaucoup de chercheurs focalisent leur attention sur l'étude de composés proches du thiophène afin d'y découvrir des structures présentant d'importantes propriétés optiques non-linéaires. Récemment, certains polysilanes ont montré des temps de réponse de non-linéarité optique très brefs^[VI.7]. Une des questions importantes est donc de savoir comment le soufre et le silicium se conjuguent avec des fragments carbonés: ont-ils des effets neutres, positifs ou négatifs sur les valeurs de polarisabilités et hyperpolarisabilités électriques moléculaires? Ce paragraphe traite donc des propriétés électroniques de molécules similaires aux chaînes de polyacétylène mais dans lesquelles des atomes de soufre ou de silicium ont été insérés. Certaines de ces molécules ont déjà été synthétisées^[VI.8] tandis que d'autres pourraient l'être dans un avenir proche.

Les géométries de ces différentes molécules ont été optimisées initialement en utilisant les bases STO-3G, 3-21G et 6-31G et le programme GAUSSIAN 82. Elles sont représentées dans les schémas ci-dessous où les distances (R) sont exprimées en Å et les angles (α, β), en degrés. Les angles (β) correspondent aux angles de torsion.

C₄H₆S

Le système est coplanaire.

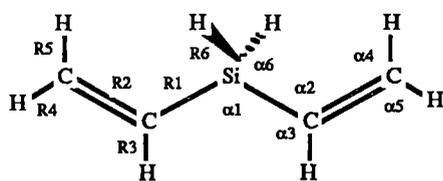
| <u>Variables</u> | <u>STO-3G</u> | <u>3-21G</u> | <u>6-31G</u> |
|------------------|---------------|--------------|--------------|
| R1 | 1.7654 | 1.8300 | 1.8221 |
| R2 | 1.3101 | 1.3103 | 1.3182 |
| R3 | 1.0841 | 1.0714 | 1.0724 |
| R4 | 1.0805 | 1.0726 | 1.0729 |
| R5 | 1.0812 | 1.0729 | 1.0731 |
| α1 | 100.2730 | 100.8694 | 101.0663 |
| α2 | 123.7227 | 122.5896 | 123.3322 |
| α3 | 116.1965 | 114.9853 | 114.6371 |
| α4 | 121.4511 | 120.7275 | 120.4950 |
| α5 | 122.6138 | 122.3992 | 122.6144 |

C₆H₈S₂

Le système est aussi coplanaire.

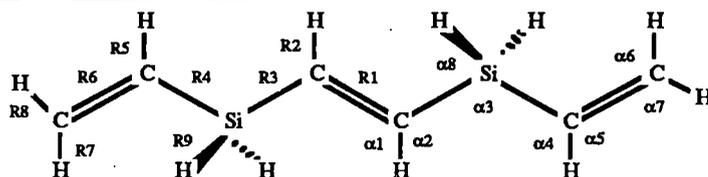
| | | | |
|----|----------|----------|----------|
| R1 | 1.7649 | 1.8316 | 1.8235 |
| R2 | 1.3103 | 1.3100 | 1.3180 |
| R3 | 1.0841 | 1.0710 | 1.0721 |
| R4 | 1.0811 | 1.0727 | 1.0730 |
| R5 | 1.0805 | 1.0725 | 1.0728 |
| R6 | 1.3135 | 1.3064 | 1.3153 |
| R7 | 1.0834 | 1.0710 | 1.0720 |
| R8 | 1.7679 | 1.8301 | 1.8230 |
| α1 | 123.1338 | 121.7699 | 122.4337 |
| α2 | 120.0564 | 122.5808 | 122.2001 |
| α3 | 116.2092 | 115.0234 | 114.6368 |
| α4 | 122.6629 | 122.4902 | 122.7145 |
| α5 | 121.3976 | 120.6299 | 120.4029 |
| α6 | 120.5225 | 122.6346 | 122.3747 |
| α7 | 100.2439 | 100.614 | 100.7773 |

C₄H₈Si



| | | | |
|----|----------|----------|----------|
| R1 | 1.8556 | 1.9040 | 1.9055 |
| R2 | 1.3094 | 1.3208 | 1.3275 |
| R3 | 1.0835 | 1.0787 | 1.0788 |
| R4 | 1.0833 | 1.0752 | 1.0756 |
| R5 | 1.0834 | 1.0758 | 1.0759 |
| R6 | 1.4255 | 1.4920 | 1.4973 |
| α1 | 110.2385 | 109.6339 | 109.1911 |
| α2 | 124.7665 | 124.7032 | 125.1475 |
| α3 | 117.6171 | 117.2342 | 116.6700 |
| α4 | 122.7330 | 122.2205 | 122.1102 |
| α5 | 122.8005 | 122.4221 | 122.5225 |
| α6 | 109.6440 | 109.9473 | 110.1380 |
| β1 | 57.5526 | 57.1840 | 57.1297 |

Hormis les hydrogènes fixés sur le silicium, le système est coplanaire. β_1 est l'angle dièdre formé par le plan de la molécule et le plan contenant le silicium, l'hydrogène concerné et un des deux carbones liés au silicium.



| | | |
|------------|----------|----------|
| R1 | 1.3136 | 1.3268 |
| R2 | 1.0852 | 1.0809 |
| R3 | 1.8575 | 1.9087 |
| R4 | 1.8561 | 1.9036 |
| R5 | 1.0836 | 1.0788 |
| R6 | 1.3094 | 1.3208 |
| R7 | 1.0833 | 1.0752 |
| R8 | 1.0834 | 1.0758 |
| R9 | 1.4256 | 1.4916 |
| α_1 | 118.4670 | 118.9504 |
| α_2 | 116.4353 | 116.5552 |
| α_3 | 110.3374 | 109.7744 |
| α_4 | 117.5859 | 117.2033 |
| α_5 | 117.5859 | 118.0646 |
| α_6 | 122.7376 | 122.2235 |
| α_7 | 122.7980 | 122.4496 |
| α_8 | 109.8008 | 109.7339 |
| β_1 | 59.1073 | 58.6542 |

β_1 est l'angle dièdre formé par le plan de la molécule et le plan contenant le silicium, l'hydrogène concerné et le carbone central lié à ce silicium.

Ensuite, les polarisabilités et hyperpolarisabilités sont calculées via le programme HONDO. L'orientation des molécules dans le repère cartésien est identique à celle des chaînes de polyacétylène. Initialement, nous étudions l'influence de la base pour chacune des familles: soufrées et siliciées. Ensuite, nous comparons les propriétés électroniques des molécules des différentes familles entre elles et avec les chaînes de polyacétylène.

Dans la table 6.2., sont repris les résultats obtenus pour les molécules soufrées. Les améliorations de la valeur de l'énergie sont du même ordre de grandeur que l'on passe de la base STO-3G à la base 3-21G ou de la base 3-21G à la base 6-31G.

| Formule | base | Energie | P.I.(eV) | μ (D) | α_{xx} | α_{yy} | α_{zz} | α | γ |
|---|--------|------------|----------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------|
| C ₄ H ₆ S Exp.[VI.3] | STO-3G | -546.2006 | 6.156 | 0.843 | 5.55 | 26.11 | 67.51 | 33.07 73.5 | 585.4 |
| | 3-21G | -549.6025 | 8.415 | 1.673 | 17.31 | 46.62 | 101.8 | 55.24 | 1048 |
| | 6-31G | -552.3211 | 8.338 | 1.751 | 21.44 | 48.29 | 105.8 | 58.49 | 1426 |
| C ₆ H ₈ S ₂ | STO-3G | -1015.3262 | 5.428 | 0.0 | 8.63 | 40.98 | 129.7 | 59.76 | 2711 |
| | 3-21G | -1021.6017 | 7.985 | 0.0 | 28.5 | 73.5 | 193.4 | 98.50 | 3931 |
| | 6-31G | -1024.6352 | 7.903 | 0.0 | 35.34 | 76.14 | 199.6 | 103.7 | 4722 |

Table 6.2: Propriétés électroniques des molécules soufrées (unités atomiques).

| Formule | base | Energie | P.I.(eV) | μ (D) | α_{xx} | α_{yy} | α_{zz} | α | γ |
|--|--------|-----------|----------|-----------|---------------|---------------|---------------|----------|----------|
| C ₄ H ₈ Si | STO-3G | -439.8076 | 8.560 | 0.025 | 13.60 | 30.64 | 57.49 | 33.91 | 6.93 |
| | 3-21G | -442.6173 | 10.087 | 0.551 | 30.27 | 53.34 | 91.19 | 58.27 | 1442.3 |
| C ₆ H ₁₂ Si ₂ | STO-3G | -802.5404 | 8.296 | 0.0 | 24.49 | 49.38 | 104.6 | 59.48 | 324.4 |
| | 3-21G | -807.6336 | 10.003 | 0.0 | 53.32 | 86.24 | 165.7 | 101.9 | 4734 |

Table 6.3: Propriétés électroniques des molécules siliciées (unités atomiques).

Par contre, l'accroissement des polarisabilités est plus grand quand on passe de la base STO-3G à la base 3-21G. Une constatation identique concerne les premiers potentiels d'ionisation et les moments dipolaires. En effet, quand on passe de la base 3-21G à la base 6-31G l'amélioration de la base est dirigée vers une meilleure représentation des couches internes dont les propriétés telles que les polarisabilités, les premiers potentiels d'ionisation et les moments dipolaires ne dépendent que faiblement. De tels résultats peuvent nous éviter d'effectuer les calculs avec la base 6-31G pour les molécules siliciées. Les résultats de ces molécules siliciées sont donnés à la table 6.3. où nous décelons l'amélioration des divers résultats suite au remplacement de la base STO-3G par la base 3-21G.

La lecture des tables 6.2. et 6.3. montre que les polarisabilités longitudinales sont plus grandes pour les molécules soufrées. Elles croissent aussi plus rapidement que ce soit en base STO-3G ou en base 3-21G. Ceci peut s'expliquer par le relais de la conjugaison mieux effectué par le soufre possédant deux paires libres que par le silicium dépourvu de paire libre. Nous pouvons aussi interpréter les faits par une alternance plus grande des liaisons pour les chaînes siliciées: la liaison C-Si est en moyenne 0.07 Å plus longue que la liaison C-S. Le volume atomique du silicium étant plus important que celui du soufre, le silicium est plus polarisable et les polarisabilités perpendiculaires et transversales sont plus importantes pour les molécules siliciées. La présence de deux hydrogènes sur le silicium contribue aussi à cette différence.

Comme pour toutes les chaînes étudiées, les premiers potentiels d'ionisation diminuent quand la taille de la chaîne augmente. Ces premiers potentiels d'ionisation croissent quand la base est plus complexe; et sont plus grands pour les molécules siliciées. Les moments dipolaires calculés nous permettent d'affirmer l'influence des hydrogènes fixés sur le silicium dans la réduction du moment dipolaire de cette molécule. Les résultats des secondes hyperpolarisabilités sont ininterprétables pour la base STO-3G, car ils sont sous-estimés pour les molécules siliciées. Toutefois, les résultats en base 3-21G laissent présager de meilleurs effets non linéaires pour les molécules siliciées.

D'une manière plus pratique, nous comparons l'évolution des polarisabilités et secondes hyperpolarisabilités longitudinales en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée ainsi que l'évolution des polarisabilités et secondes hyperpolarisabilités moyennes en fonction du volume des molécules et cela pour les bases STO-3G et 3-21G.

| Molécules | Longueur de la chaîne | Volume de la chaîne | $\alpha_{//}$ | α | $\gamma_{//}$ | γ |
|--|-----------------------|---------------------|---------------|----------|---------------|----------|
| C ₄ H ₆ S | 9.86 | 565.5 | 67.5 | 33.1 | 1685 | 585.4 |
| C ₆ H ₈ S ₂ | 17.39 | 875.2 | 129.7 | 59.8 | 10483 | 2711 |
| C ₄ H ₈ Si | 10.39 | 660.0 | 57.5 | 33.9 | -826.2 | 6.93 |
| C ₆ H ₁₂ Si ₂ | 18.52 | 1046.0 | 104.6 | 59.5 | -531.2 | 324.4 |
| C ₆ H ₈ | 11.58 | 617.1 | 90.8 | 43.9 | 23409 | 4396 |
| C ₈ H ₁₀ | 16.25 | 812 | 143.5 | 66.0 | 88630 | 16950 |

Table 6.4.: Comparaison des propriétés optiques en base STO-3G (unités atomiques).

| Molécules | Longueur de la chaîne | Volume de la chaîne | $\alpha_{//}$ | α | $\gamma_{//}$ | γ |
|--|-----------------------|---------------------|---------------|----------|---------------|----------|
| C ₄ H ₆ S | 10.05 | 574.3 | 101.8 | 55.2 | 2210 | 1048 |
| C ₆ H ₈ S ₂ | 17.71 | 879.3 | 193.4 | 98.5 | 13143 | 3931 |
| C ₄ H ₈ Si | 10.56 | 666.7 | 91.2 | 58.3 | 1823 | 1442 |
| C ₆ H ₁₂ Si ₂ | 18.84 | 1048.0 | 165.7 | 101.9 | 11093 | 4734 |
| C ₈ H ₁₀ | 16.18 | 783.5 | 218.9 | 103.6 | 187505 | 35525 |

Table 6.5.: Comparaison des propriétés optiques en base 3-21G (unités atomiques).

Les résultats sont repris aux tables 6.4. et 6.5. En ce qui concerne les polarisabilités, les bases STO-3G et 3-21G montrent les mêmes tendances. Les polarisabilités longitudinales pour une même longueur de chaîne sont non seulement plus grandes pour les chaînes de polyacétylène mais elles croissent aussi plus rapidement que dans le cas des molécules soufrées et siliciées. La même constatation apparaît dans les polarisabilités moyennes pour un même volume. Ce type de représentation accentue les différences entre les molécules soufrées et siliciées: les effets sont plus grands pour des composés plus petits de la famille des molécules soufrées. Les secondes hyperpolarisabilités sont caractérisées par des énormes valeurs dans les chaînes de polyacétylène: il y a presque un ordre de grandeur de différence par rapport aux molécules soufrées et siliciées. Ces résultats encore incomplets sur cette série de molécules montrent déjà la difficulté du calcul des hyperpolarisabilités et la nécessité de trouver et de mettre au point une approche plus cohérente et moins empirique.

VII) Conclusions et perspectives.

Dans ce travail, nous avons voulu montrer comment la méthode de Hartree-Fock permet de préciser les polarisabilités et les premières hyperpolarisabilités de quelques systèmes modèles.

Nous avons précisé l'efficacité numérique des méthodes HFFF et CPHF dans différents types de bases atomiques.

Ainsi, nous avons déterminé le niveau de confiance que nous pouvons mettre en nos résultats: la base 3-21G est efficace pour calculer de bonnes valeurs approchées des polarisabilités longitudinales. Cette capacité unidirectionnelle est à mettre à l'actif de la compensation de la limitation de la base par la contribution d'un plus grand nombre d'atomes et donc indirectement de fonctions de base à la représentation de la fonction d'onde totale. Toutefois, l'utilisation d'une base STO-3G, encore moins complexe mais accélérant les calculs, nous permet de suivre tout aussi efficacement les évolutions des diverses polarisabilités au travers d'un facteur d'échelle. La comparaison entre les valeurs expérimentales des secondes hyperpolarisabilités et nos calculs nous révèle les énormes limites des bases utilisées: elles sont incapables de représenter correctement la périphérie des molécules, la région la plus influencée par l'application d'un champ électrique. Dans ce domaine, de sérieuses améliorations sont nécessaires afin d'obtenir des résultats représentatifs de nos composés.

Les résultats obtenus permettent de tirer quelques conclusions utiles pour des recherches plus appliquées:

-les polarisabilités et hyperpolarisabilités électriques moléculaires sont exaltées quand la taille des oligomères étudiés augmente.

-une alternance des liaisons et des densités électroniques plus forte diminue les (hyper)polarisabilités.

-une bonne conjugaison électronique le long de la chaîne assure de meilleures polarisabilités et hyperpolarisabilités: nous avons visualisé cela en comparant les fortes non-linéarités des chaînes de polyacétyle par rapport aux molécules soufrées, elles-mêmes, plus polarisables que les molécules siliciées.

-la nature chimique des chaînes a une énorme importance: elle influence les polarisabilités et hyperpolarisabilités électriques moléculaires en jouant non seulement sur l'alternance des liaisons, et la conjugaison électronique mais aussi sur la localisation des

charges le long de la chaîne et la géométrie de celle-ci. A titre de comparaison, il serait intéressant de comparer les molécules soufrées et siliciées à leurs analogues oxygénés et carbonés: quel sera l'effet de l'hétéroatome sur la géométrie, la conjugaison, l'alternance de la chaîne?

Enfin, les méthodes décrites dans ce travail ont leurs propres limitations liées essentiellement à la corrélation électronique. Plus une molécule est grande, plus l'erreur de corrélation sera importante et plus des mécanismes de localisation électronique deviendront primordiaux. L'utilisation de méthodes telles que l'interaction de configurations limitée aux simples et doubles excitations améliore les résultats mais ne respecte pas l'exigence de consistance de taille primordiale dans le domaine des grandes molécules que sont les polymères. L'approche en fonction de Green-Hartree-Fock [VII.1] à plusieurs corps offre la possibilité d'introduire ces phénomènes de corrélation tout en conservant la représentation en structure de bandes pour les polymères. Pour introduire exactement la contrainte de consistance de taille, des procédés tels que les méthodes de perturbation de Möller-Plesset [VII.2] devraient être envisagées. Une dernière remarque serait d'attirer l'attention sur l'effet du champ électrique sur la périodicité des polymères qui soulève des problèmes quant à l'utilisation du théorème de Bloch. C'est dans cette direction cependant que nous voyons une issue aux problèmes posés par la taille des grandes molécules.

Il nous plaît de terminer notre mémoire en paraphrasant R.Daudel: "Si la chimie quantique passe actuellement au service de l'homme, ce service sera d'autant plus long et bénéfique si l'homme, aussi, reste à son service."

Références bibliographiques.

Chapitre I.

[I.1] R. Daudel, *La chimie quantique, Que sais-je?*, PUF, 120, (1973).

Chapitre II.

[II.1] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, (Macmillan, New York, 1982).

[II.2] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 79, 361, (1926).

[II.3] M. Born et J. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 571, (1927).

[II.4] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 34, 1293, (1929).

[II.5] D.H. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 24, 328, (1928).

[II.6] V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126, (1930).

[II.7] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, (1951).

[II.8] R. Mc Weeny et B.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, (Academic Press, 1969).

[II.9] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833, (1955).

[II.10] W.J. Hehre, R.F. Stewart et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 51, 2657, (1969).

[II.11] R. Ditchfield, W. J. Hehre et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54, 724, (1971).

[II.12] P.C. Hariharan et J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 28, 213, (1973).

[II.13] I. Shavitt, *Methods in computational Physics*, Vol. 2, (Academic Press, New York, 1963).

[II.14] J.S. Binkley, M.J. Frish, D.J. Defrees, K. Raghavachari, R.A. Whiteside, H.B. Schlegel, E.M. Fluder et J.A. Pople, *Gaussian 82* (Carnegie-Mellon University, 1981).

Chapitre III.

[III.1] A. Hinchliffe et R.W. Munn, *Molecular Electromagnetism*, (John Wiley and sons limited, 1985).

- [III.2] H.D. Cohen et C.C.J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **43**, 534, (1965).
- [III.3] J.A. Pople, L.W. Mc Iver et N.S. Ostlund, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2960, (1968).
- [III.4] voir par exemple: P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, (Oxford University Press, New York, 1983).
- [III.5] J.B. Hurst et Michel Dupuis. *Molecular polarisability and hyperpolarisabilities from coupled-perturbed Hartree-Fock*" (I.B.M., New York)
- [III.6] J.A. Pople et al, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.*, **13**, 225, (1979).
- [III.7] J.D. Watts, H.O. Villar et M. Dupuis, IBM Technical Report KGN-78, August 29, (1986); M. Dupuis et J.D. Watts, *Theor. Chim. Acta*, **71**, 91, (1987).

Chapitre IV.

- [IV.1] A.Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, (Macmillan, New York, 1982)

Chapitre V.

- [V.1] J. G. Fripiat, J. Delhalle et J.M. André, *Int. J. Quant. Chem.*, **23**, 1179, (1983).
- [V.2] Handbook of Chemistry and Physics 66th edition (1985-1986).
- [V.3] J.P. Hermann, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Orsay, (1974).
- [V.4] N.J. Bridge et A.D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1426, (1967).
- [V.5] J.F. Ward et C.K. Miller, *Phys. Rev.* **A19**, 826, (1979).
- [V.6] V. Bodart, Thèse de doctorat, F.N.D.P., Namur, (1987).
- [V.7] J.F. Ward et D.S. Elliot, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5438 (1978).
- [V.8] E.F. McIntyre et H.F. Hameka, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3481 (1978).
- [V.9] J.N.Churchill, F.O.Arntz, *Am.J.Physics*, **37**, 693 (1969).
- [V.10] V.P. Bodart, J. Delhalle et J.M. André, Springer Series in Solid State Sciences, **63**, 191, (1985).
- [V.11] J.M. André, C. Barbier, V.P. Bodart et J. Delhalle dans *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, D.S. Chemla et J. Zyss (Eds), Vol.2, 137, Academic Press, (1987).

[V.12] J.M. André, J.O. Morley et J. Zyss, dans *Molecules in physics, chemistry and biology*, vol.II, 615, (D.Reidel, Dordrecht, 1988).

Chapitre VI.

[VI.1] G.N. Hills et W.J. Jones, *Faraday Trans. II*, **71**, 812, (1975).

[VI.2] J.F. Ward et D.S. Elliot, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5438, (1978).

[VI.3] *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th edition.

[VI.4] R.Lazzaroni, Thèse de doctorat, F.N.D.P., Namur (1987).

[VI.5] V. P. Bodart, J. Delhalle, J.M. André et J. Zyss, *Can. J. Chem.*, **63**, 1631, (1985).

[VI.6] L. Yang, Q.Z.Wang, P.P.Ho, R.Dorsinville, R.R.Alfano, W.K.Zou et N.L.Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1245, (1989).

[VI.6] J.B.Hurst, M.Dupuis et E.Clementi, *J.Chem.Phys.* **89**, 365, (1988).

[VI.7] B.A. Trofimov, S.V.Amosova, N.K.Gusarova et G.K.Musorin, *Tetrahedron*, **38**, 713, (1982).

Chapitre VI.

[VII.1] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, (Macmillan, New York, 1982).

[VII.2] P.Jorgensen et J.Simons, "*Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*", p.149, (Academic Press, , 1988)

BUMP



0 0 4 9 8 1 5 9 7

*FM B02/1989/02