



HAL
open science

Considérations topologiques sur les contributions des orbitales moléculaires localisées aux constantes d'écran magnétique

Jean-René Didry, Françoise Cabaret, Jean Guy

► **To cite this version:**

Jean-René Didry, Françoise Cabaret, Jean Guy. Considérations topologiques sur les contributions des orbitales moléculaires localisées aux constantes d'écran magnétique. *Journal de Physique et le Radium*, 1962, 23 (2), pp.65-72. 10.1051/jphysrad:0196200230206500 . jpa-00236619

HAL Id: jpa-00236619

<https://hal.science/jpa-00236619>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

CONSIDÉRATIONS TOPOLOGIQUES SUR LES CONTRIBUTIONS DES ORBITALES MOLÉCULAIRES LOCALISÉES AUX CONSTANTES D'ÉCRAN MAGNÉTIQUE

par JEAN-RENÉ DIDRY, FRANÇOISE CABARET et JEAN GUY

(Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris et Groupe de Chimie théorique de l'École Polytechnique).

Résumé. — Lorsque l'on peut admettre que la fonction propre électronique caractérisant l'état fondamental d'une molécule est convenablement représentée par un produit simple d'orbitales moléculaires réelles, il devient possible de définir en tout point par rapport auquel la position relative de la molécule reste invariante une constante d'écran additive $\bar{\sigma} = \sum_k \bar{\sigma}_k$ où $\bar{\sigma}_k$ est la contribution de la k^{e} orbitale. Il est particulièrement intéressant de connaître les variations de $\bar{\sigma}_k$ suivant les positions des points envisagés, et ceci peut se traduire graphiquement à l'aide d'une famille de surfaces liées à la k^{e} orbitale, $\bar{\sigma}_k$ demeurant constante sur chacune de ces surfaces. Dans le présent article, les allures de ces surfaces ont été déterminées pour la molécule H_2 , ce qui permet de dégager un certain nombre de conclusions générales importantes quant aux effets des orbitales usuelles localisées sur les déplacements chimiques observés en résonance magnétique nucléaire.

Abstract. — If we can admit that the electronic eigenfunction, characteristic of the fundamental state of a molecule, is suitably represented by a simple product of real molecular orbitals, it becomes possible to define, at every point directly bound in relative position to the whole molecule, a magnetic screening constant with additive properties $\bar{\sigma} = \sum_k \bar{\sigma}_k$ where $\bar{\sigma}_k$ represents the k^{th} orbital contribution. The changes of $\bar{\sigma}_k$ with respect to the positions of the points considered are particularly interesting and it appears suitable to study this problem graphically, using a family of surfaces connected with the k^{th} orbital and for which the value of $\bar{\sigma}_k$ remains constant along each of these surfaces. In the present work, the shapes of such surfaces have been precisely determined for the H_2 — molecule and discussion of the results obtained leads to some general conclusions, important for a clear understanding of the chemical shifts observed in nuclear magnetic resonance and due to the usual localized orbitals.

Introduction. — Théoriquement, les positions des raies de résonance magnétique nucléaire correspondant à une molécule donnée et pour laquelle on dispose d'une hypothèse de structure peuvent être complètement déterminées à l'aide de relations relativement simples lorsque l'on a su préalablement calculer d'une part les diverses constantes de couplage J traduisant l'interaction des noyaux à spins non nuls et d'autre part les constantes moyennes d'écran magnétique $\bar{\sigma}$ attachées à ces mêmes noyaux. On sait de plus que le spectre devient particulièrement simple (raie fine unique) pour toute molécule ne comportant que des noyaux actifs équivalents (hydrogène, fluor, méthane, tétrafluorométhane, acétylène, éthylène, benzène

cyclohexane, etc.), les constantes $\bar{\sigma}$ intervenant d'ailleurs seules dans ces cas particuliers [1].

Il est donc essentiel de disposer de méthodes suffisamment adaptées à l'évaluation des constantes $\bar{\sigma}$, caractéristiques des déplacements chimiques, si l'on veut arriver à une interprétation complète et non-empirique des spectres, permettant de confirmer ou d'infirmier des structures supposées.

Après un bref rappel des hypothèses nécessaires à la définition de $\bar{\sigma}$, suivi des équations fondamentales découlant de l'application de la méthode de variation, nous nous sommes donc proposé dans ce travail de bien mettre en évidence successivement les points suivants :

a) Il est possible de séparer le très complexe

problème général en problèmes monoélectroniques partiels lorsque l'on suppose que la fonction propre électronique caractérisant l'état fondamental de la molécule est convenablement représentée par un produit simple d'orbitales moléculaires. La constante $\bar{\sigma}$ prend dans ces conditions la forme additive $\bar{\sigma} = \sum_k \bar{\sigma}_k$ où $\bar{\sigma}_k$ représente la contribution de la k^e orbitale.

b) Des méthodes d'approximation très analogues à celles déjà utilisées avec succès pour le calcul des susceptibilités diamagnétiques [2] deviennent dès lors applicables.

c) A partir de (a) mais indépendamment de (b), il est encore possible d'établir une formule asymptotique pour les constantes partielles $\bar{\sigma}_k$, valable à des distances suffisamment grandes de l'orbitale considérée. Ce type de relation apparaît en quelque sorte comme l'analogie quantique de certaines formules fort approximatives dérivant de la mécanique classique et dans lesquelles interviennent les anisotropies de tenseurs partiels empiriques des susceptibilités [3].

d) Les précédents résultats conduisent enfin logiquement à faire correspondre à la k^e orbitale une famille de surfaces telle que $\bar{\sigma}_k$ reste invariante le long de chacune de ces surfaces, que nous désignerons par le terme de surfaces « d'isoécran ». A titre de test, les surfaces d'isoécran de la molécule H_2 ont été déterminées aussi correctement que possible afin de se faire une idée de cette cartographie essentielle pour les interprétations spectrales.

e) On a donc pu comparer pour la molécule d'hydrogène les résultats donnés par la relation asymptotique et par le calcul complet effectué en (d). Il en est résulté que la relation asymptotique ne devient à peu près valable que pour de très grandes distances, ce qui lui enlève toute efficacité pratique. La topologie des surfaces d'isoécran peut d'ailleurs être discutée à son tour, afin de prévoir qualitativement les modifications qui doivent apparaître lors de l'étude d'orbitales localisées différentes.

Définition de $\bar{\sigma}$ et équations fondamentales. —

La définition la plus immédiate de la constante d'écran magnétique $\bar{\sigma}$ attachée à un noyau résulte de quelques considérations classiques fort simples relatives à une molécule ne possédant qu'un seul noyau à moment magnétique propre μ différent de zéro. Lorsqu'une telle molécule se trouve en effet soumise à l'action d'un champ magnétique extérieur $\vec{\mathcal{H}}$, il en résulte des modifications des mouvements des divers électrons entraînant une légère variation du champ local moyen au niveau du noyau et l'on écrira

$$\vec{\mathcal{H}}_{\text{local moyen}} = \vec{\mathcal{H}}(1 - \bar{\sigma}),$$

d'où l'expression suivante pour l'énergie en présence du champ perturbateur

$$E = E_0 - \mu \cdot \vec{\mathcal{H}}(1 - \bar{\sigma}). \quad (1)$$

Cette relation (1) est suffisante pour définir $\bar{\sigma}$ qui sera d'ailleurs le plus souvent positive, l'effet des modifications des mouvements électroniques étant très généralement au total de type diamagnétique.

Une fois admise la précédente définition pour $\bar{\sigma}$, il convient de traiter à nouveau le problème de l'énergie par l'intermédiaire de la mécanique quantique, afin de découvrir les expressions permettant effectivement le calcul de $\bar{\sigma}$. C'est en fait la méthode de variation qui sera seule acceptable, car il est bien connu que la théorie des perturbations conduit pratiquement à des difficultés numériques insurmontables : même lorsque l'on convient de ne pas tenir compte du spectre continu de la molécule non perturbée, qui est cependant loin d'avoir un effet négligeable [4], nos connaissances restent toujours bien trop limitées en ce qui concerne les fonctions propres et les énergies des états excités discrets.

L'une des modalités les plus faciles quant à l'application de la méthode de variation est sans doute celle détaillée par Stephen [5] et généralisant un procédé déjà suivi par l'un de nous et Tillieu [2, 6] en vue de la détermination des susceptibilités diamagnétiques. Renvoyant le lecteur au mémoire de Stephen pour les raisonnements suivis, nous allons nous borner à indiquer ici quelques résultats fondamentaux qui nous sont indispensables, en utilisant toutefois une notation très légèrement différente.

Si la fonction propre électronique ψ_0 caractérisant l'état électronique fondamental de la molécule est supposée réelle, on peut écrire pour la fonction propre perturbée par le champ $\vec{\mathcal{H}}$

$$\psi = \psi_0 \left[1 + \frac{i\pi e}{\hbar c} \vec{\mathcal{H}} \cdot \mathbf{G} \right], \quad (2)$$

où \mathbf{G} est un vecteur réel dont les trois composantes sont des fonctions des coordonnées des divers électrons et qui doivent satisfaire aux équations aux dérivées partielles

$$\begin{aligned} \psi_0 \sum_k \Delta_k G_u + 2 \sum_k \text{grad}_k \psi_0 \cdot \text{grad}_k G_u \\ = 2 \sum_k \left(v_k \frac{\partial}{\partial v_k} - w_k \frac{\partial}{\partial w_k} \right) \psi_0, \end{aligned}$$

avec

$$(u, v, w) = (x, y, z). \quad (3)$$

Bien entendu, le vecteur \mathbf{G} , solution des équations (3), devra satisfaire aux conditions générales de la mécanique quantique, c'est-à-dire que ψ définie par (2) devra être uniforme et de carré sommable.

Dans ces conditions, pour une molécule supposée

à position globale fixe dans l'espace (sans vibration ni rotation), l'énergie prend la forme

$$E = E_0 - \mu \cdot \left[\left(1 - \frac{\vec{\sigma}}{\sigma} \right) \mathcal{K} \right], \quad (4)$$

où la constante d'écran apparaît sous la forme d'un tenseur symétrique de second rang σ dont les composantes ont pour expression, conformément d'ailleurs à une relation déjà indiquée par Das et Bersohn [7]

$$\frac{4mc^2}{e^2} \sigma_{uv} = \frac{4mc^2}{e^2} \sigma_{vu} = \sum_k \left\{ 2 \int \psi_0^2 \frac{r_k^2 \delta_{uv} - u_k v_k}{r_k^3} d\tau - \int \frac{\psi_0^2}{r_k^3} [(r_k \wedge \nabla_k)_u G_v + (r_k \wedge \nabla_k)_v G_u] d\tau \right\}, \quad (5)$$

(δ_{uv} est le symbole de Kronecker ; r_k est le vecteur position du k^e électron et l'origine des coordonnées est prise au noyau étudié).

Le problème du calcul de l'énergie se trouve ainsi résolu pour une molécule qui ne présenterait ni vibrations ni rotation. Deux hypothèses sont alors implicitement admises par la plupart des auteurs afin de tenir compte de ces mouvements nucléaires, bien qu'il n'existe pas encore, à notre connaissance, des justifications satisfaisantes quant à leur validité complète. On suppose tout d'abord que les vibrations se traduisent par un effet de moyenne auquel pourrait être associé un nouveau tenseur d'écran dont les composantes ne différeraient pas significativement de celles calculées pour la position d'équilibre de la molécule. S'il est bien certain qu'une compensation partielle des varia-

tions de σ doit avoir lieu de part et d'autre de la position d'équilibre pour une vibration normale donnée, celle-ci ne peut être totale ainsi que le confirme un examen, même superficiel, des formes analytiques (5) et (3) et les erreurs commises dépendront surtout de l'amplitude des vibrations et des valeurs plus ou moins importantes des dérivées premières des composantes σ_{uv} par rapport aux coordonnées normales de vibration. Quant aux mouvements de rotation, on se borne à supposer l'équiprobabilité des diverses orientations de la molécule dans l'espace, ce qui permet encore d'effectuer une moyenne classique sur toutes les positions, d'où le

remplacement du tenseur σ par le scalaire égal au tiers de sa trace. On pose par suite pour $\bar{\sigma}$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} \text{Trace} \left(\frac{\vec{\sigma}}{\sigma} \right) \quad (6)$$

et c'est cette dernière relation (6) qui établit la correspondance recherchée avec l'égalité de définition (1), naturellement à condition que les mouvements moléculaires de rotation soient suffi-

samment libres (cas des gaz et d'assez nombreux liquides à l'exclusion des solides).

Réduction du problème à l'étude d'équations monoélectroniques lorsque la fonction propre électronique non perturbée est prise sous la forme d'un produit simple d'orbitales. — Une simplification très intéressante pour la résolution de (3) apparaît rapidement lorsque l'on admet que la fonction propre totale non perturbée peut être assimilée à un produit simple d'orbitales, soit

$$\psi_0 = \prod_k \Phi_{k0}(k). \quad (7)$$

Une telle hypothèse n'est évidemment pas conforme au principe d'exclusion, mais il pourrait toutefois être longuement discuté des mérites comparés des fonctions du type (7) et des fonctions analogues antisymétrisées que l'on en déduit par formation d'un déterminant. En fait, les écarts dans les résultats proviennent essentiellement de l'impossibilité où l'on est de trouver une solution rigoureuse de l'équation de Schrödinger aussi bien du type (7) que du type analogue antisymétrisé, par suite de l'interaction coulombienne entre les divers électrons. Rien ne permet cependant de préférer *a priori* l'une ou l'autre de ces formulations analytiques et (7) présente l'avantage de conduire immédiatement à une séparation des coordonnées des divers électrons. Ainsi que cela a déjà été fait dans le cadre de l'étude des susceptibilités [8] et repris par Stephen pour les constantes d'écran, on posera pour chaque orbitale perturbée

$$\Phi_k = \Phi_{k0} \left[1 + \frac{i\pi e}{hc} \frac{\vec{\sigma}}{\sigma} \cdot \mathcal{G}_k \right] \quad (8)$$

où le vecteur \mathcal{G}_k ne dépendra plus que des coordonnées du k^e électron, ce qui revient encore à admettre pour \mathcal{G} la forme

$$\mathcal{G} = \sum_k \mathcal{G}_k. \quad (9)$$

Il apparaît de cette façon que l'équation (3) se trouvera satisfaite si les composantes des divers \mathcal{G}_k sont les solutions des équations monoélectroniques séparées

$$\Phi_{k0} \Delta \mathcal{G}_{ku} + 2 \text{grad } \mathcal{G}_{ku} \cdot \text{grad } \Phi_{k0} = 2 \left[v_k \frac{\partial}{\partial v_k} - w_k \frac{\partial}{\partial w_k} \right] \Phi_{k0} \quad (10)$$

que l'on peut d'ailleurs également présenter de la manière intrinsèque suivante [9], particulièrement utile lorsque l'on désire traiter le problème à l'aide de coordonnées non cartésiennes

$$\nabla^2 (\Phi_{k0} \mathcal{G}_k) - \mathcal{G}_k \nabla^2 (\Phi_{k0}) = -2 \nabla \wedge (\Phi_{k0} r_k). \quad (11)$$

L'examen de (5) montre ensuite que le tenseur $\frac{\vec{\sigma}}{\sigma}$

deviendra la somme de tenseurs partiels $\vec{\bar{\sigma}}_k$ pour lesquels les composantes seront

$$\sigma_{kuv} = \frac{e^2}{4mc^2} \left\{ 2 \int \frac{\Phi_{ko}^2}{r_k^3} \frac{\delta_{uv} - u_k v_k}{r_k^3} d\tau - \int \frac{\Phi_{ko}^2}{r_k^3} [(r_k \wedge \nabla)_u G_{kv} + (r_k \wedge \nabla)_v G_{ku}] d\tau \right. \quad (12)$$

Cependant, comme nous ne sommes pratiquement intéressés que par la valeur moyenne $\bar{\sigma}_k = \frac{1}{3} [\sigma_{kuv} + \sigma_{kuv} + \sigma_{kuv}]$, on aboutit encore par sommation à une relation fondamentale intrinsèque [9]

$$\bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2} \int \frac{\Phi_{ko}^2}{r_k^3} \frac{r_k (2r_k - \text{rot } G_k)}{r_k^3} d\tau. \quad (13)$$

Dans cette relation (13), il convient de remarquer que $(2r_k - \text{rot } G_k)$ reste invariant lors d'un changement d'origine, compte-tenu des modifications alors subies par la solution acceptable G_k [8]. Il est par suite loisible de résoudre (10) ou (11) en se référant à un système quelconque (origine O') puis de se servir de l'expression transformée

$$\bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2} \int \frac{\Phi_{ko}^2}{r_k^3} \frac{r_k (2r'_k - \text{rot } G'_k)}{r_k^3} d\tau, \quad (13')$$

les deux vecteurs-position se trouvant liés par la relation de changement d'origine, soit

$$r_k = OO' + r'_k.$$

Formes analytiques simples acceptables pour les vecteurs G_k . — Le problème de la détermination des constantes $\bar{\sigma}$ se trouve par conséquent ramené au calcul des quadratures (13) ou (13') sous réserve que les solutions de (11) puissent être préalablement obtenues. Or, les équations (11) sont également celles qui interviennent au cours du calcul des susceptibilités magnétiques par la méthode de variation et comme leurs solutions rigoureuses ne peuvent être atteintes que dans un très petit nombre de cas particuliers, on recherche habituellement pour ce problème préliminaire des solutions approchées du type

$$G_x = \lambda_x yz, \quad G_y = \lambda_y zx, \quad G_z = \lambda_z xy, \quad (14)$$

après avoir choisi pour Ox , Oy et Oz des axes cartésiens privilégiés liés à la symétrie de l'orbitale étudiée et pour lesquels l'origine coïncide avec le centre de gravité électronique. Les paramètres λ_x , λ_y , λ_z sont par ailleurs ajustés à l'aide de la méthode de variation [2]. Étant donné que ces formes analytiques donnent de bons résultats en ce qui concerne les susceptibilités [10], les relations (14) peuvent à leur tour être portées dans les qua-

dratures (13), ce qui permet d'atteindre des valeurs numériques approchées des $\bar{\sigma}_k$, soit

$$\frac{6mc^2}{e^2} \bar{\sigma}_k = 2 \int \frac{\Phi_{ko}^2 r_k r'_k}{r_k^3} d\tau - \int \frac{\Phi_{ko}^2 [(\lambda_z - \lambda_y) xx' + (\lambda_x - \lambda_z) yy' + (\lambda_y - \lambda_x) zz']}{r_k^3} d\tau \quad (15)$$

(origine au noyau étudié pour x, y, z et au centre de gravité électronique de la k^e orbitale pour x', y', z').

Formules asymptotiques pour les constantes $\bar{\sigma}_k$. — Divers auteurs ont essayé d'obtenir une approximation pour $\bar{\sigma}_k$ permettant de connaître cette constante à partir de certaines anisotropies magnétiques et de la position du noyau. Le procédé le plus simple a consisté à supposer que l'effet d'écran produit pouvait être calculé à l'aide de la mécanique classique en admettant que les conséquences des perturbations des mouvements électroniques devaient être équivalentes à celles que donneraient des moments magnétiques induits convenables et localisés aux divers autres noyaux présents dans la molécule [3].

Or, une formule assez analogue peut à son tour être établie à partir de la relation quantique (13') et nous renvoyons à un précédent travail pour sa démonstration [11], en indiquant toutefois dans ce paragraphe les résultats obtenus en vue de leur discussion. Il faut tout d'abord définir un nouveau

tenseur symétrique \vec{K} associé à la k^e orbitale, de composantes

$$K_{uv} = -\frac{e^2}{8mc^2} \int \Phi_{ko}^2 [u'_k (2v'_k - \text{rot}_v G'_k) + v'_k (2u'_k - \text{rot}_u G'_k)] d\tau. \quad (16)$$

Ce tenseur a la propriété de présenter la même trace que le tenseur moléculaire des susceptibilités cependant que son anisotropie est différente. Si les axes de référence $O'x$, $O'y$ et $O'z$ sont ensuite choisis de façon à réduire à sa diagonale principale

la représentation matricielle de \vec{K} cependant que le noyau étudié sera repéré par ses coordonnées X, Y, Z par rapport à ce système, on trouve que $\bar{\sigma}_k$ tend asymptotiquement, pour une distance $R = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$ suffisamment grande, vers l'expression

$$\bar{\sigma}'_k = \frac{2}{3R^5} [(X^2 - Y^2) (K_{xx} - K_{yy}) + (Y^2 - Z^2) (K_{yy} - K_{zz}) + (Z^2 - X^2) (K_{zz} - K_{xx})] \quad (17)$$

Cette valeur $\bar{\sigma}'_k$ fait bien apparaître les différences $(K_{xx} - K_{yy})$, $(K_{yy} - K_{zz})$ et $(K_{zz} - K_{xx})$ caractéristiques de l'anisotropie du tenseur \vec{K} . De

plus (17) se simplifie lorsque la k^e orbitale correspond à un électron de type $\sigma(O'z)$ suivant l'axe de la liaison : la symétrie implique alors $K_{xx} = K_{yy}$ et, définissant l'anisotropie $\Delta(K)$ par la seule différence

$$\Delta(\vec{K}) = K_{zz} - K_{xx} = K_{zz} - K_{yy}, \quad (18)$$

on obtient

$$\bar{\sigma}'_k = \frac{2\Delta}{3K^3} [2Z^2 - X^2 - Y^2]. \quad (19)$$

Il convient surtout de noter pour l'instant que la mécanique quantique fait intervenir l'anisotropie \vec{K} et non du tenseur $\vec{\chi}_k$ des susceptibilités de la k^e orbitale. L'une de ces anisotropies ne peut pas, en général, être déduite de l'autre ; toutefois, lorsque l'approximation (14) est prise pour G'_k , il est facile de vérifier, mais uniquement dans le cas des liaisons σ , que

$$\Delta(\vec{\chi}_k) = -2N\Delta(\vec{K}), \quad (20)$$

ce qui pourrait permettre de transformer (19) en se servant de l'anisotropie du tenseur des susceptibilités (le nombre d'Avogadro N présent dans (20) a été introduit pour tenir compte du fait que les susceptibilités diamagnétiques ainsi que leurs anisotropies sont usuellement exprimées en quantités

molaires tandis que \vec{K} est essentiellement moléculaire). Cependant, les paragraphes suivants montreront clairement que l'on ne peut remplacer $\bar{\sigma}_k$ par $\bar{\sigma}'_k$, sans commettre de grossières erreurs tant que la distance R n'est pas supérieure à 8 ou 10 unités atomiques (soit encore 5 à 6 Å) : cette malheureuse constatation rend illusoire tout espoir d'application pratique des formules pourtant séduisantes (17) ou (19), leurs analogues semi-empiriques déduites de considérations classiques n'ayant par ailleurs aucune chance de présenter une validité supérieure.

Définition des surfaces d'isoécran. — Dans toute molécule de configuration bien déterminée et pour laquelle on sera effectivement en droit de négliger les corrections dues aux mouvements de vibration, la position relative de la k^e orbitale par rapport au point (noyau étudié) où l'on doit évaluer $\bar{\sigma}_k$ reste inchangée, quelle que soit l'orientation globale de la molécule dans l'espace et les équations intrinsèques (13) et (13') permettent en principe le calcul. Réciproquement, on peut donc définir une valeur $\bar{\sigma}_k$ bien précise en tout point invariablement lié à la k^e orbitale et le lieu géométrique de tous les points pour lesquels $\bar{\sigma}_k$ prendra la même valeur définira une surface appartenant à une famille qu'il

paraît convenable de dénommer « famille de surfaces d'isoécran ». Si ces surfaces, accompagnées des valeurs $\bar{\sigma}_k$ qui leur sont attachées, peuvent être connues avec suffisamment de précision, on pourra en déduire immédiatement la valeur de $\bar{\sigma}$ en tout point de la molécule par de simples lectures sur les graphiques correspondants, suivies de l'application de la loi d'additivité. De plus, la forme de ces surfaces permettra une comparaison rapide de l'influence d'une orbitale donnée dans telle ou telle région de l'espace.

Il serait donc souhaitable de dresser de véritables cartes des surfaces d'isoécran pour toutes les orbitales couramment rencontrées dans les molécules, et nous avons voulu étudier ici à titre de test ce qui se passe pour la molécule d'hydrogène H_2 . On peut reprocher à cet exemple son absence d'applicabilité directe, car la liaison H — H forme une molécule à elle seule et ne se trouve donc jamais liée de manière invariable à un troisième noyau. Cependant, ce problème théorique a l'avantage de la simplicité. Il constitue une étude préliminaire indispensable et fort instructive, permettant, par analogies, de dégager certaines règles générales.

Pour obtenir les surfaces d'isoécran de H_2 , il convient donc d'appliquer la relation (15) en un nombre de points suffisants et nous avons choisi ceux régulièrement espacés le long de 4 droites passant par le centre de symétrie de la molécule et respectivement inclinées de 0° , 30° , 60° et 90° par rapport à la liaison.

Une difficulté technique assez importante se présente d'autre part lorsque les orbitales Φ_0 sont prises de la forme L. C. A. O. car (15) contient dans ces conditions des intégrales à trois centres particulièrement difficiles à résoudre par suite de la présence de dénominateurs en r^3 . Il nous a donc paru préférable de choisir pour Φ_0 , tout au moins pour cette première étude, la forme plus inusuelle mais théoriquement aussi acceptable

$$\Phi_0 = N \sqrt{e^{-2\alpha r_1} + e^{-2\alpha r_2}} \quad (21)$$

qui n'introduit plus dans (15) que des intégrales à deux centres. Cela nécessitait toutefois un travail supplémentaire d'ajustement du paramètre α , qui peut heureusement être conduit à son terme sans difficultés particulières.

Ajustement du paramètre α de l'orbitale choisie pour représenter H_2 . — A partir de l'orbitale (21) où N est le facteur de normalisation, la fonction propre adaptée à l'existence de 2 électrons apparés dans H_2 sera $\psi_0 = \varphi_0(1)\varphi_0(2)$ et le calcul de l'énergie W définie par

$$W = \int \psi_0 H_0 \psi_0 d\tau \quad (22)$$

conduit à l'expression (d = distance internucléaire)

$$W = -\frac{1}{2d} - \frac{27\alpha}{16} + \alpha^2 + \alpha e^{-2\alpha d} \left[\frac{3}{2\alpha d} + \frac{5}{8} - \frac{3\alpha d}{8} - \frac{\alpha^2 d^2}{12} \right] + \frac{\alpha e^{-\alpha d}}{d} \left\{ \frac{\pi 3}{16} - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (e^{-\alpha d})^{2n+1} \left[\frac{2}{(2n+1)^3} + \frac{2\alpha d}{(2n+1)^2} + \frac{\alpha^2 d^2}{2n+1} \right] \right\} - \frac{\alpha^3 d e^{-\alpha d}}{2} \text{Arc tg [Sh}(\alpha d)]. \quad (23)$$

En utilisant la variable auxiliaire $s = \alpha d$, on voit que W peut encore être mise sous la forme

$$W = -\frac{1}{2d} + A\alpha + B\alpha^2 \quad (24)$$

où les quantités A et B sont uniquement des fonctions de s . Le minimum de W peut par suite être recherché par la méthode de Finkelstein et Horowitz [12], et l'on obtient de cette manière les résultats (en unités atomiques)

$$\alpha = 1,13 \quad d = 1,398 a_0 \quad W_{\text{minimum}} = -1,098 (e^2/a_0) \quad (25)$$

Ajustement du paramètre λ par l'étude des susceptibilités diamagnétiques. — L'étape suivante concerne la détermination du vecteur \mathbf{G} en utilisant l'approximation (14) pour laquelle la symétrie cylindrique de la densité électronique impose

$$\lambda_x = -\lambda_y = \lambda, \quad \lambda_z = 0, \quad (26)$$

et l'application de la méthode de variation à la détermination des susceptibilités principales $\chi_{xx} = \chi_{yy}$ donne

$$\lambda = -\frac{\alpha^2 d^2}{8 + \alpha^2 d^2} = -0,238. \quad (27)$$

A ce stade du calcul, il paraît utile de confronter la distance internucléaire d'équilibre d , l'énergie de dissociation D et les susceptibilités découlant de (21) avec les valeurs expérimentales d'une part et les valeurs déduites des orbitales du type L. C. A. O. d'autre part. Le tableau de comparaison est le suivant

	d	D	α	VALEURS MOLAIRES $\times 10^6$	
				$\bar{\chi} = \frac{2\chi_{xx} + \chi_{zz}}{3}$	$\Delta(\chi) = \chi_{zz} - \chi_{xx}$
Orbitale	—	—	—	—	—
$\Phi_0 = N \sqrt{e^{-2\alpha r_1} + e^{-2\alpha r_2}}$	1,398 a_0	2,67 eV	1,13	-4,31	0,89
Orbitale	—	—	—	—	—
$\Phi_0 = N (e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2})$	1,380 a_0	3,47 eV	1,193	-3,94	0,62
Valeurs expérimentales.	1,40 a_0	4,72 eV	—	-3,94 à -3,99 [13]	—

On constate notamment que l'orbitale choisie (21) donne une distance internucléaire d'équilibre pratiquement exacte cependant que l'énergie de dissociation est plus faible que celle associée à la combinaison usuelle $\Phi_0 = N(e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2})$. Les susceptibilités diamagnétiques trouvées sont par ailleurs acceptables bien qu'un peu trop fortes. Il est évident que la fonction (21) pourrait être améliorée par l'introduction de paramètres supplémentaires, mais la densité électronique qui lui est associée apparaît comme suffisante pour effectuer maintenant des comparaisons valables entre les constantes $\bar{\sigma}$ définies par (13) ou (13') et les constantes asymptotiques $\bar{\sigma}'$ connues par les relations (19), même si quelques réserves devaient être maintenues en ce qui concerne les valeurs séparées de ces deux constantes d'écran.

Calcul des constantes $\bar{\sigma}$ en tout point de l'espace. — Compte-tenu des relations (26) et des valeurs trouvées pour α (25) et λ (27), il va nous

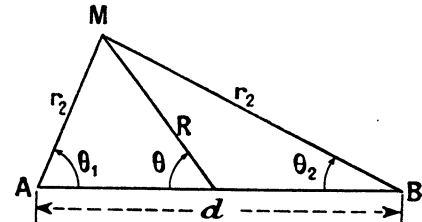


FIG. 1. (Sur le côté AM, lire r_1 au lieu de r_2 .)

suffire d'appliquer la formule (15) pour obtenir en tout point M défini par ses distances r_1 et r_2 aux deux noyaux A et B (cf. fig. 1) la valeur de $\bar{\sigma}$.

L'intégrale (15) est complètement résoluble et l'on trouve

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(M) = & \frac{e^2}{3mc^2} \left\{ (2 - \lambda) e^{-2\alpha r_1} \left(\frac{1}{2} + \alpha r_1 \right) \right. \\ & + (1 + \lambda) \alpha^2 d \cos \theta_1 \\ & \left[\frac{1}{2\alpha^2 r_1^2} - e^{-2\alpha r_1} \left(1 + \frac{1}{\alpha r_1} + \frac{1}{2\alpha^2 r_1^2} \right) \right] \\ & + 3\lambda \alpha \cos^2 \theta_1 \\ & \left[-\frac{1}{\alpha^3 r_1^3} + e^{-2\alpha r_1} \left(\alpha r_1 + \frac{3}{2} + \frac{2}{\alpha r_1} + \frac{2}{\alpha^2 r_1^2} + \frac{1}{\alpha^3 r_1^3} \right) \right] \\ & + 3\lambda \alpha \sin^2 \theta_1 \\ & \left. \left[\frac{1}{2\alpha^3 r_1^3} - e^{-2\alpha r_1} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\alpha r_1} + \frac{1}{\alpha^2 r_1^2} + \frac{1}{2\alpha^3 r_1^3} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$+ \left[\text{Termes analogues en } r_2 \text{ et } \theta_2 \right]. \quad (27)$$

Cette formule (27) nous a effectivement servi à déterminer les valeurs numériques de $\bar{\sigma}$ à diverses distances R du centre de la liaison le long de quatre demi-droites issues de ce centre et d'inclinaison $\theta = 0; 30; 60$ et 90° par rapport à la liaison. Les résultats sont donnés dans les tableaux ci-après où se trouvent également portées les valeurs de $\bar{\sigma}'$, facilement accessibles à partir de

$$\Delta \left(\frac{\vec{r}}{R} \right) = \frac{e^2}{4mc^2} \cdot \frac{\lambda}{\alpha^2} \quad (\text{monoélectronique}), \quad (28)$$

ainsi que les rapports $\bar{\sigma}/\bar{\sigma}'$.

a) Inclinaison nulle (axe de la liaison).

R (u. a.)	0	0,7	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7	6,7	10,7
$\bar{\sigma} \times 10^6$	39,5	27,3	6,40	0,939	0,0808	-0,0281	-0,0275	-0,0192	-0,00516
$\bar{\sigma}' \times 10^6$	$-\infty$	-19,3	-1,35	-0,336	-0,131	-0,0637	-0,0357	-0,0220	-0,00540
$\bar{\sigma}/\bar{\sigma}'$	0	-1,41	-4,74	-2,79	-0,617	+0,441	+0,770	+0,873	+0,956

b) Inclinaison $\theta = 30^\circ$.

R (u. a.)	0	0,7	1	2	3	4	5	7	10
$\bar{\sigma} \times 10^6$	39,5	18,3	13,8	3,30	0,424	0,0146	-0,0228	-0,0119	-0,00412
$\bar{\sigma}' \times 10^6$	$-\infty$	-12,0	-4,13	-0,516	-0,153	-0,0646	-0,0331	-0,0120	-0,00413
$\bar{\sigma}/\bar{\sigma}'$	0	-1,50	-3,34	-6,39	-2,77	-0,226	+0,688	+0,992	+0,998

c) Inclinaison $\theta = 60^\circ$.

R (u. a.)	0	1	2	3	5	7	10	15	20
$\bar{\sigma} \times 10^6$	39,5	14,4	2,84	0,443	0,0117	+0,00198	-0,00443	+0,000135	+0,0000998
$\bar{\sigma}' \times 10^6$	$+\infty$	3,826	0,103	0,0306	0,00661	+0,00240	+0,000826	+0,000245	+0,000103
$\bar{\sigma}/\bar{\sigma}'$	0	17,4	27,6	14,5	1,77	+0,825	-5,36	+0,551	+0,969

d) Inclinaison $\theta = 90^\circ$ (médiatrice de la liaison).

R (u. a.)	0	1	2	3	4	5	7	10
$\bar{\sigma} \times 10^6$	39,5	13,3	2,76	0,505	0,110	0,0363	0,0107	0,00334
$\bar{\sigma}' \times 10^6$	$+\infty$	3,31	0,413	0,122	0,0516	0,0264	0,00964	0,00330
$\bar{\sigma}/\bar{\sigma}'$	0	4,02	6,68	4,14	2,13	1,37	1,11	1,01

Construction des surfaces d'isoécran. — Les valeurs de $\bar{\sigma}$ indiquées dans les tableaux du paragraphe précédent sont suffisantes pour obtenir par interpolation des points permettant de construire les traces des surfaces d'isoécran dans un plan

contenant l'axe de la liaison. C'est ainsi que la figure 2 schématise l'ensemble des résultats numériques, même à distance assez élevée du centre de symétrie de la molécule ; elle est intéressante à comparer globalement à la figure 3, pour laquelle

l'échelle et le mode de construction sont identiques, à ceci près que l'on a admis la validité de la relation asymptotique (19). Il résulte nettement de cette confrontation que les relations asymptotiques ne deviennent guère utilisables qu'à des distances R fort élevées (6 unités atomiques au moins le long de

réés par une surface de révolution à deux nappes $\bar{\sigma} = 0$, dont les traces finissent par tendre vers les droites $\theta = \pm 54^\circ 44'$ à très grande distance. Il convient encore de noter que les surfaces d'isoécran sont presque assimilables à des sphères concentriques entre $\bar{\sigma} = +10 \cdot 10^{-6}$ et

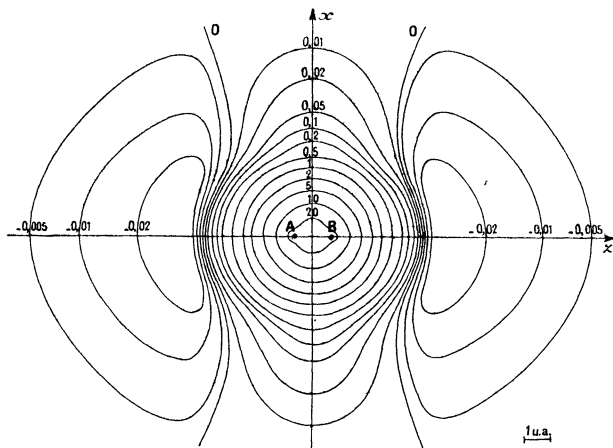


Fig. 2. — Traces des surfaces d'isoécran de H_2 dans le plan xOz . Les 2 noyaux de la molécule sont en A et B. Les valeurs indiquées des constantes $\bar{\sigma}$ sont à multiplier par 10^{-6} .

l'axe et de la médiatrice de la liaison pour que $\bar{\sigma}$ et $\bar{\sigma}'$ présentent un écart relatif inférieur à 20 %). Par ailleurs, les écarts seront d'autant plus considérables, pour R donné, que l'on s'intéressera à une direction voisine de $\theta = 54^\circ 44'$, caractérisant les zéros de la relation asymptotique.

Conclusions topologiques. — [La figure 2 met en évidence une zone positive et deux zones négatives symétriques pour $\bar{\sigma}$, et ces zones se trouvent sépa-

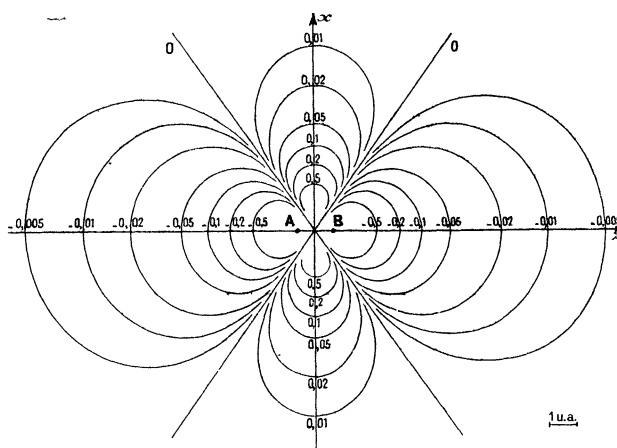


Fig. 3. — Traces des surfaces d'isoécran pour H_2 lorsque la relation asymptotique (19) est supposée valable en tout point de l'espace.

$\bar{\sigma} = +0,5 \cdot 10^{-6}$, et cette constatation empirique peut être fort intéressante au cours des applications numériques.

Pour d'autres orbitales de type σ , il est à prévoir que la structure topologique trouvée ici sera conservée dans son ensemble, avec toutefois une perte plus ou moins accentuée de la symétrie par rapport au plan xOy lorsqu'il s'agira de liaisons hétéronucléaires.

Manuscrit reçu le 22 septembre 1961.

RÉFÉRENCES

- [1] POPLÉ (J. A.), SCHNEIDER (W. G.) et BERNSTEIN (H. J.), High resolution nuclear magnetic resonance, McGraw Hill édit., 1959, 115.
- [2] TILLIEU (J.), *Ann. Physique*, 1957, **2**, 471 et 631.
GUY (J.) et TILLIEU (J.), *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 382 ; 1956, **242**, 1279 et 1436.
BAUDET (J.), TILLIEU (J.) et GUY (J.), *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1756 et 2920.
- [3] POPLÉ (J. A.) et al., High resolution nuclear magnetic resonance, p. 176.
- [4] TILLIEU (J.) et GUY (J.), *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 2222.
- [5] STEPHEN (M. J.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1957, **242**, 264.
- [6] TILLIEU (J.) et GUY (J.), *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 1203.
- [7] DAS (T. P.) et BERSOHN (R.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 849.
- [8] TILLIEU (J.) et GUY (J.), *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 1283.
- [9] GUY (J.) et CABARET (F.), *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 2854.
- [10] GUY (J.), BAUDET (J.) et TILLIEU (J.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 59.
- [11] GUY (J.), CABARET (F.) et DIDRY (J. R.), *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 3439.
- [12] FINKELSTEIN (B. N.) et HOROWITZ (G. E.), *Z. Physik.*, 1928, **48**, 118.
- [13] WILLS (A. P.) et HECTOR (L. G.), *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 209.
SONE (T.), *Philos. Mag.*, 1920, **39**, 305.