Représentation de nuages électroniques à l'aide d'un micro-ordinateur

par Michel TROPIS,
Lycée d'Arsonval, 19100 Brive.

Les premiers ordinateurs ont été construits pour la réalisation de calculs complexes. La théorie quantique des atomes et molécules, dont les calculs pourraient mobiliser des cerveaux pendant des années, n'a ainsi pu bien se développer qu'à partir de la mise en œuvre de telles machines. Aujourd'hui, les micro-ordinateurs possèdent les mêmes caractéristiques que les gros ordinateurs d'il y a quelques années. Pour autant, leurs capacités sont encore bien insuffisantes pour la plupart des calculs moléculaires. Il est cependant possible de les utiliser dans des cas excessivement limités.

Nous allons montrer comment on peut utiliser un micro-ordinateur pour représenter des coupes des nuages électroniques des atomes et molécules simples étudiés dans les classes secondaires. Le programme mis au point sur un appareil bon marché est conçu pour permettre au professeur d'illustrer son cours en lui évitant les multiples efforts et l'infinie patience nécessaires lors de la simple utilisation d'un bâton de craie.

I. DEFINITION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE.

D'après la théorie de la mécanique ondulatoire, le mouvement d'un ensemble de N particules est régi par l'équation différentielle de SCHRÖDINGER dont la formulation abrégée générale $H\psi = E\psi$(*) n'en masque pas moins une très grande complexité [1]. H opérateur différentiel agit sur la fonction d'onde totale ψ solution de l'équation. C'est une fonction de 3 N variables, c'est-à-dire les coordonnées des N particules en cartésiennes x_i, y_i, z_i ou en sphériques $r_i, \vartheta_i, \varphi_i$ (i = 1 à N). La valeur propre E de cette équation différentielle est l'énergie totale du système.

Vouloir résoudre littéralement une équation différentielle à 3 N variables est absolument utopique et les efforts de tous ceux qui ont travaillé sur cette théorie ont porté sur la séparation

(*) Equation de SCHRÖDINGER pour un système où le potentiel est indépendant du temps ; ψ : solution stationaire.

des variables. L'équation de SCHRÖDINGER est valable pour tous les types de particules ; dans tout ce qui suit nous nous limiterons au cas des systèmes atomiques et moléculaires.

La première approche de résolution a été faite par BORN et OPPENHEIMER [2] qui proposent de séparer noyaux et électrons et de ne conserver dans l'équation que ce qui concerne le nuage électronique. Celle-ci n'en reste pas moins insoluble au-delà d'un seul électron, aussi en 1928, HARTREE propose-t-il une résolution progressive (dite auto-cohérente) en recherchant une solution ψ mise sous la forme d'un produit de facteurs :

$$\psi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \ldots \varphi_N(N)$$

où (1) est une symbolisation de $(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)$, coordonnées du premier électron. Ce modèle ne satisfait pas FOCK car il ne tient pas compte d'un des principes fondamentaux de cette théorie qu'est l'indiscernabilité des électrons [1]. A tout moment, chaque électron, qui n'a pas de trajectoire définie, doit pouvoir s'échanger avec un autre et cette propriété doit apparaître dans la mise en équation. Aussi est-il proposé [3] de mettre ψ sous la forme d'une somme de N produits de facteurs, chacun différant du précédent par la permutation de deux électrons [comme $\varphi_2(5) \ldots \varphi_5(2)$]. SLATER montre alors que la fonction d'onde ψ se met sous la forme mathématique d'un déterminant d'ordre N.

Par rapport au modèle simple de HARTREE, la première conséquence est l'apparition d'un terme correctif sur l'énergie totale E. Cette correction appelée énergie d'échange porte en fait sur la partie potentielle de l'énergie et peut donc être associée à une force appelée force d'échange. Cette force d'échange ne peut, par conséquent, être considérée comme une autre catégorie de force à distance.

En introduisant la fonction ψ mise sous la forme d'un déterminant de SLATER dans l'équation de SCHRÖDINGER, HARTREE obtient une série d'équations différentielles plus simples, chacune correspondant à un seul électron et dont la formulation commune est $h\varphi = \varepsilon\varphi$. φ est une fonction des trois seules coordonnées d'un des électrons et ε est son niveau d'énergie. La résolution simultanée par un processus auto-cohérent de ce système d'équations de HARTREE-FOCK fournit donc le spectre d'énergie du système. Chaque solution φ est obtenue sous forme complexe et son conjugué φ^* obtenu en changeant le signe de la partie imaginaire est aussi une solution. Cette théorie qui consiste à ramener l'équation générale de SCHRÖDINGER à celle concernant une seule particule est connue sous le nom de modèle à un électron de HARTREE et de FOCK [3].

L'ensemble des fonctions d'onde à un électron φ fourni par cette méthode est orthonormé c'est-à-dire satisfait aux deux conditions suivantes :

$$\int \varphi_i \, \varphi^*_i \, dv = 1 \qquad \text{et pour } i \neq j \qquad \int \varphi_i \, \varphi^*_j \, dv = 0.$$

La première condition signifie que chacune des fonctions porte un électron et la seconde, que deux fonctions différentes ne se recouvrent pas ou encore, qu'elles sont orthogonales.

Dans ces conditions, on démontre [4, 5] qu'on peut évaluer la probabilité de passage d'un quelconque des N électrons dans un volume élémentaire dv centré au point de coordonnées r, ϑ, φ.

Cette probabilité est $p = \sum_{i=1}^{N} \varphi_i \cdot \varphi^*_i \, dv$ et la densité de probabilité ou densité électronique est alors :

$$D(r, \vartheta, \varphi) = \frac{p}{dv} = \sum_{i=1}^{N} \varphi_i(r, \vartheta, \varphi) \cdot \varphi^*_i(r, \vartheta, \varphi).$$

Cette définition est obligatoirement liée aux deux conditions d'orthonormalité déjà citées et en intégrant D sur tout l'espace, on retrouve le nombre total d'électrons.

II. LA DENSITE ELECTRONIQUE DES HYDROGENOIDES.

L'atome H, les ions He^+, Li^{2+}, ... n'ont qu'un seul électron et sont appelés systèmes hydrogénoïdes. L'équation de SCHRÖDINGER prend alors une forme simple et sa résolution est analytique [6]. Les solutions, fonctions d'onde à un électron appelées encore « orbitales atomiques » prennent la forme :

$$\varphi(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\vartheta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

avec :

$R_{nl}(r) = A_{nl}(r) \cdot \exp\left(-\frac{Z}{n} r\right)$ ou fonctions de LAGUERRE

$\Theta_{lm}(\vartheta) = P_{lm}(\vartheta)$ ou polynômes de LEGENDRE

$\Phi_m(\varphi) = \exp(-i m \varphi)$

les produits $\Theta\Phi = Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ étant connus sous le nom d'harmoniques sphériques. On voit apparaître les trois nombres quantiques principal, orbital et azimutal n, l et m. Toute combinaison linéaire de ces fonctions est aussi solution de l'équation de SCHRÖDINGER. Comme elles sont sous forme complexe, on les combine avec leur conjugué pour obtenir des fonctions réelles.

$$u_{cos} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi + \varphi^*) \qquad \text{et} \qquad u_{sin} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (\varphi - \varphi^*).$$

Et la densité électronique dans un état quantique n, l, m est alors :

$$D = u^2 = A^2_{nl}(r) \cdot \exp\left(-\frac{2Z}{n} r\right) \cdot P^2_{lm}(\vartheta) \cdot U^2(\varphi)$$

où $U(\varphi) = \cos m\varphi$ ou $\sin m\varphi$ est la partie réelle de Φ.

Cette densité doit ensuite être traduite en termes de coordonnées cartésiennes pour pouvoir être représentée commodément. Il s'agit là de la vraie densité électronique en un point que l'on peut trouver tabulée dans certains ouvrages [4, 7] et que l'on doit utiliser pour la représentation des nuages. Prenons comme exemple le cas de l'état fondamental $1s$ de l'atome d'hydrogène. La densité est donnée par $D = \exp(-2r)/\pi$ et son maximum $1/\pi$ se situe au centre de l'atome.

On définit également une autre densité appelée densité radiale mais qui ne doit servir que pour la définition des « orbitales chimiques », notion complexe et confuse assez peu représentative de la réalité du nuage. Il s'agit de la probabilité totale entre deux sphères de rayons r et $r + dr$. Par intégration de D sur le volume $dv = 4\pi r^2 dr$, on obtient comme expression de cette probabilité $4\pi r^2 R^2_{nl} dr$. Pour l'état $1s$ de l'hydrogène, on obtient la valeur $16\pi r^2 \exp(-2r) dr$ qui s'annule au centre de l'atome car $r = 0$. Cette densité radiale est donc en contradiction avec la véritable densité et ne doit pas être utilisée pour la représentation des nuages. D'ailleurs, elle ne peut être définie pour les molécules qui n'ont pas un centre unique. Il faut se défaire de l'image, qu'on voit encore trop souvent dans certains manuels, qui présente la région centrale de l'atome d'hydrogène comme à peu près vide alors que la densité maximale tendrait à reproduire l'orbite de BOHR.

III. LA DENSITE ELECTRONIQUE DES AUTRES ATOMES.

La théorie d'HARTREE-FOCK ne s'applique pas aux hydrogénoïdes qui n'ont qu'un électron, par contre tous les autres atomes entrent dans son domaine d'application. Son point de départ est une hypothèse sur la forme prise par la fonction d'onde totale ψ. Il s'agit donc d'une approximation. D'autres théories plus élaborées comme l'interaction de configurations permettent de mieux cerner la réalité, on dit qu'elles se situent au-delà du modèle à un électron.

Contrairement au cas des hydrogénoïdes, la résolution des équations d'HARTREE-FOCK n'est pas analytique. Il faut encore faire une hypothèse sur la forme prise par les fonctions d'onde à un électron. Parmi tous les modèles proposés, nous ne retiendrons que celui de SLATER en 1930 [3] parce qu'applicable à beaucoup

d'éléments. Il donne aux orbitales atomiques une forme déduite de celle des hydrogénoïdes :

$$\varphi = \frac{(2\zeta)^{n-1/2}}{\sqrt{(2n-2)!}} \cdot r^{n-1} \cdot \exp(-\zeta r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi).$$

On retrouve les trois nombres quantiques n, l et m, il y a ainsi une fonction différente pour chaque paire d'électrons. Le numéro atomique intervient dans la valeur de la constante ζ. Pour le calcul de cette dernière, SLATER propose une formule plus ou moins empirique :

$$\zeta = \frac{Z_{eff}}{n}$$

avec :

$$Z_{eff} = Z - 0{,}3 \cdot (N - 1) \text{ pour la couche } n = 1$$

ou :

$$Z_{eff} = Z - 0{,}35 \cdot (N - 1) - 0{,}85 \cdot N_1 - N_2 \text{ pour les autres}$$

dans laquelle : Z est le numéro atomique, N est le nombre d'électrons dans la couche étudiée n, N_1 celui dans la couche inférieure $n-1$ et N_2 le nombre d'électrons dans les couches encore plus internes ($\leqslant n-2$). Les électrons plus externes n'interviennent pas, les électrons d sont classés dans une couche supérieure. On trouvera une tabulation de Z_{eff} dans la référence [7] et nous donnons quelques exemples dans le tableau I. Dans la théorie de SLATER, l'exposant ζ prend la même valeur pour s et p d'une même couche mais, par la suite, d'autres auteurs ont donné des valeurs plus affinées [8, 9].

La programmation des orbitales de SLATER reste relativement complexe à cause des harmoniques sphériques Y_{lm}. Mais SHAVITT et KARPLUS ont montré qu'on peut judicieusement décomposer ces orbitales en une série (théoriquement infinie) de fonctions gaussiennes facilement programmables. Les calculs de physique moléculaire se font en général avec un développement limité à 3 ou 4 termes dont les coefficients ont été tabulés par HUZINAGA [10]. Les énergies sont alors reproduites à mieux que 99,5 %. Pour ce qui nous intéresse, la reproduction des nuages électroniques avec une précision limitée par l'écran graphique de l'ordinateur, un développement limité au premier terme est largement suffisant. Ainsi nous utiliserons comme fonctions orbitales atomiques réelles les expressions suivantes dites gaussiennes cartésiennes :

$$u = A\, x^{\beta} y^{\gamma} z^{\delta} \exp(-\alpha (n\zeta)^2 r^2) \quad \text{avec} \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Les valeurs des constantes, A, β, γ, δ et α sont données pour les premières sous-couches dans le tableau II.

Tableau I :

EXPOSANTS DES ORBITALES ATOMIQUES

Elément	Niveau	Z_{eff}	Slater ζ	Gaussienne a
H	1s	1	1	0,283
C	2s	3,25	1,625	0,218
	2p	3,25	1,625	0,478
N	2s	3,9	1,95	0,319
	2p	3,9	1,95	0,689
O	2s	4,55	2,275	0,435
	2p	4,55	2,275	0,938
F	2s	5,2	2,6	0,568
	2p	5,2	2,6	1,225
P	3s	4,8	1,6	0,080
	3p	4,8	1,6	0,244
S	3s	5,45	1,817	0,104
	3p	5,45	1,817	0,315
Cl	3s	6,1	2,033	0,130
	3p	6,1	2,033	0,394

Système d'unités: ---unités atomiques---
Temps: seconde
Longueur: premier rayon de Bohr $a_0 = 0{,}0529$ nm
Masse: masse de l'électron
Charge: charge du proton.

Tableau II :

CARACTERISTIQUES DES ORBITALES GAUSSIENNES CARTESIENNES

$$u_{n\ell m} = B\, \zeta^{\frac{\ell+3}{2}}\, x^{\beta} y^{\gamma} z^{\delta} \exp(-\alpha n^2 \zeta^2 r^2)$$

$n\ell m$	B	β	γ	δ	α
1s	0,276	0	0	0	0,283
2s	0,111	0	0	0	0,0210
$2p_x$	0,169	1	0	0	0,0453
$2p_y$	0,169	0	1	0	0,0453
$2p_z$	0,169	0	0	1	0,0453
3s	0,0532	0	0	0	0,00349
$3p_x$	0,0756	1	0	0	106
$3p_y$	0,0756	0	1	0	0,0106
$3p_z$	0,0756	0	0	1	0,0106

Chaque orbitale atomique est associée à une paire d'électrons mais certains peuvent être célibataires. La densité électronique totale fait donc intervenir le taux d'occupation t_i de chaque orbitale. Pour M orbitales atomiques :

$$D = \sum_{i=1}^{M} t_i \cdot u_i^2 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{M} t_i = N \text{ (nombre d'électrons).}$$

Cette formule montre que les densités s'ajoutent. On peut donc se contenter de ne représenter que telle ou telle partie du nuage, une seule orbitale ou une couche. On s'aperçoit alors que les différentes couches ne peuvent être représentées à la même échelle. Les nuages internes sont pratiquement ponctuels par rapport à la couche externe. Pour cette raison, on n'a pas à les faire figurer lors d'une représentation totale de l'atome. D'ailleurs, dans le tableau I, nous ne donnons que les caractéristiques des orbitales atomiques de valence.

Cette propriété permet d'éluder un problème qui n'a pas encore été précisé. La définition de la densité électronique vue dans le paragraphe I suppose que les fonctions monoélectroniques sont orthogonales entre elles. Or, les orbitales de SLATER ne le sont qu'à l'intérieur d'une même couche et elles ont un léger recouvrement entre couches différentes pour un azimut commun. Cette particularité est donc sans influence sur la représentation de la seule couche externe.

IV. LE NUAGE ELECTRONIQUE DES MOLECULES.

Les calculs relatifs aux atomes non hydrogénoïdes se faisant obligatoirement avec des approximations, ceux des molécules sont donc encore plus approchés. La faute en revient encore au terme d'échange introduit par FOCK sans lequel la séparation des variables dans l'équation de SCHRÖDINGER serait bien plus évidente. Parmi toutes les méthodes utilisées pour les molécules, nous ne retiendrons que la méthode non empirique L.C.A.O. (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) développée par ROOTHAN à partir de 1951 [11].

1) Les orbitales moléculaires.

Chaque électron est associé à une « orbitale moléculaire » u_m fonction d'onde réelle à un électron, solution d'une des équations de HARTREE-FOCK $h\,u_m = \varepsilon_m\,u_m$. Les électrons étant tous appariés, il existe dans la molécule un autre électron ayant la même orbitale. Il n'y a donc que N/2 orbitales moléculaires différentes, chacune ayant un taux d'occupation égal à 2.

Dans la méthode L.C.A.O., l'orbitale u_m est développée sur les p orbitales atomiques occupées u_i des divers atomes de la molécule :

$$u_m = \sum_{i=1}^{p} C_i \cdot u_i.$$

Ces orbitales atomiques réelles sont identiques à celles qu'on utilise pour l'étude des atomes seuls et dont les expressions ont été données dans le paragraphe précédent. On comprend que cette méthode est à la physique moléculaire ce que la série de FOURIER est à l'étude des oscillations. Plus l'ensemble de base d'orbitales atomiques sera riche, meilleure sera la description de la molécule. La résolution des équations de HARTREE-FOCK conduit alors à la détermination des coefficients C_i que l'on peut présenter sous forme d'une matrice de N/2 lignes et p colonnes.

2) La densité électronique.

Avec des orbitales moléculaires développées en série d'orbitales atomiques et un taux d'occupation commun de deux, la densité s'exprime par :

$$D = \sum_{m=1}^{N/2} 2\, u_m\, u_m = \sum_{i,j} \left(\sum_{m} 2\, C_i\, C_j \right) u_i\, u_j$$

les coefficients $P_{ij} = \sum_{m} 2\, C_i\, C_j$ peuvent être présentés sous forme d'une matrice symétrique $p \times p$ appelée matrice densité.

Deux remarques s'imposent sur l'orthonormalité des fonctions. Lorsque les orbitales moléculaires sont déduites de la résolution des équations de HARTREE-FOCK, elles sont nécessairement normées et orthogonales. Mais nous verrons, dans le paragraphe suivant, qu'on peut déterminer *a priori* un jeu d'orbitales moléculaires. Celles-ci devront être orthonormalisées avant le calcul de D. Parmi les deux procédés connus pour ce faire, le plus commode est celui de GRAM-SCHMIDT [12]. Il s'agit d'une méthode dissymétrique qui privilégie la première fonction et peut alors provoquer une déformation insensible du nuage.

Quant aux orbitales atomiques, n'étant pas toutes centrées au même endroit, elles ne sont pas nécessairement orthogonales, même si elles appartiennent au même niveau. Cela n'a pas d'influence sur la densité si les u_m le sont entre elles. Bien sûr, les valeurs des recouvrements entre les orbitales atomiques interviennent lors du processus d'orthonormalisation de GRAM-SCHMIDT.

3) Construction d'orbitales moléculaires localisées.

La résolution des équations de HARTREE-FOCK n'est pas du niveau d'un simple micro-ordinateur. Il faut donc pouvoir se procurer les coefficients des orbitales moléculaires ou les éléments de la matrice densité. Les publications où on peut en trouver les valeurs sont assez rares mais l'ouvrage de SNYDER et

BASCH [9] en donne une série très complète. Il est par ailleurs possible de déterminer *a priori* les orbitales d'une molécule par des considérations simples sur la localisation des électrons.

Les orbitales moléculaires d'HARTREE-FOCK, à cause de l'indiscernabilité, sont en principe délocalisées c'est-à-dire que chacune d'entre elles se développe sur pratiquement toutes les orbitales atomiques du système. Ceci est contraire à la notion chimique de liaison localisée introduite par LEWIS en 1916 et reprise par PAULING dans la théorie des orbitales moléculaires [13]. Suivant cette notion, le nuage d'une paire d'électrons de liaison devrait se localiser uniquement sur les deux orbitales atomiques qui ont fusionné pour donner la liaison. La contradiction n'est qu'apparente car le passage d'orbitales localisées à des orbitales délocalisées peut se faire dans les deux sens à l'aide d'un ensemble de combinaisons linéaires sans modifier la densité électronique.

Dans les paragraphes suivants (*), nous allons montrer comment construire des orbitales moléculaires localisées dans quelques cas simples en utilisant les trois règles suivantes :

— chaque orbitale u_m se développe sur une ou deux orbitales atomiques (pures ou hybridées),

— elle respecte la condition de normalisation $\int u_m u_m \, dv = 1$,

— le jeu d'orbitales ainsi construit est orthogonalisé par le processus de GRAM-SCHMIDT.

Comme déjà vu pour les atomes, on ne s'intéresse qu'aux couches externes, d'ailleurs les nuages internes des molécules sont pratiquement identiques à ceux des atomes libres [14].

a) CAS DE LIAISONS NON POLARISÉES.

Deux orbitales atomiques u_i et u_j fusionnent pour donner une orbitale moléculaire $u_m = A\,u_i + B\,u_j$. La liaison étant symétrique, on a $A = B$ et, en appliquant la condition de normalisation, on arrive à :

$$A = B = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

où $S = \int u_i u_j \, dv$ est le recouvrement entre les deux orbitales atomiques. Il peut être analytiquement calculé pour des gaussiennes cartésiennes (tableau III).

(*) *N.D.L.R.* : Voir à ce sujet, l'article de J.-P. LAUNAY, B.U.P. n° 591, page 569.

Tableau III :

RECOUVREMENT ENTRE DEUX ORBITALES GAUSSIENNES CARTESIENNES D'EXPOSANTS a ET b ET DISTANTES DE R

$$S = A \left(\frac{2}{a+b} \right)^{\frac{3}{2}} (ab)^{\frac{3}{4}} \exp \left(- \frac{ab}{a+b} R^2 \right)$$

s_a	s_b	$A = 1$
s_a	p_{xb}	$A = \frac{2ab^{1/2}}{a+b} (x_a - x_b)$
p_{xa}	p_{xb}	$A = \frac{2(ab)^{1/2}}{a+b} \left(1 - \frac{2ab}{a+b} (x_a - x_b)^2 \right)$
p_{xa}	p_{yb}	$A = \frac{4(ab)^{3/2}}{(a+b)^2} (x_a - x_b) (y_a - y_b)$

Exemple de la molécule H_2.

Il y a deux électrons donc une seule orbitale moléculaire de liaison. Avec $a = 0{,}283$ pour l'hydrogène et une distance de 1,4 a_0, on obtient S = 0,758 d'où $u_1 = 0{,}533\ (u_{H_1} + u_{H_2})$.

Exemple de la molécule Cl_2.

On peut ne pas tenir compte de l'hybridation préalable à la liaison, celle-ci se faisant par les orbitales 3 p_x d'exposant $a = 0{,}389$ distantes de 3,8 a_0. L'orbitale moléculaire de liaison est :

$$u_m = 0{,}829\,(u_{3\,p_x} + u'_{3\,p_x})$$

et l'ensemble des 7 orbitales moléculaires de valence peut être représenté par la forme matricielle suivante :

	Cl				Cl'				
	3s	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	3s	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	
1	1	0	0	0	0	0	0	0	paire libre Cl
2	0	0	1	0	0	0	0	0	"
3	0	0	0	1	0	0	0	0	"
4	0	0	0	0	1	0	0	0	paire libre Cl'
5	0	0	0	0	0	0	1	0	"
6	0	0	0	0	0	0	0	1	"
7	0	0,829	0	0	0	0,829	0	0	liaison

b) CAS DE LIAISONS POLARISÉES PAR DIFFÉRENCE D'ÉLECTRONÉGATIVITÉ.

Dans le développement $u_m = A\,u_i + B\,u_j$, les coefficients A et B sont maintenant différents. Pour les calculer, on fait une

analyse de la population électronique telle que l'a proposée MULLIKEN. La densité électronique liée à u_m est :

$$2\,u_m\,u_m = 2\,A^2\,u_i\,u_i + 2\,B^2\,u_j\,u_j + 4\,A\,B\,u_i\,u_j.$$

Les deux premiers termes localisent la charge sur chacun des deux atomes alors que le troisième la localise sur leur recouvrement. On partage alors ce dernier terme en deux parties égales qu'on répartit entre les deux atomes. La charge totale du premier est ainsi $\int (2\,A^2\,u_i\,u_i + 2\,AB\,u_i\,u_j)\,dv = 2\,A^2 + 2\,AB\,S$ et celle de l'autre $2\,B^2 + 2\,AB\,S$. La liaison étant polarisée, l'un des atomes porte un nombre d'électron égal à $1 + \delta$ et l'autre $1 - \delta$. La différence est $2\,\delta = 2\,(A^2 - B^2)$ et le total $2 = 2\,(A^2 + B^2 + 2\,AB\,S)$. La résolution de ce système de deux équations fournit les valeurs de A et B. En première approximation, on a :

$$A = \frac{1 + \delta/2\,(1 + S)}{\sqrt{2\,(1 + S)}} \quad \text{et} \quad B = \frac{1 - \delta/2\,(1 + S)}{\sqrt{2\,(1 + S)}}$$

D'autre part, la charge δ peut être déduite de la définition du moment dipolaire en divisant la différence d'électronégativité entre les deux atomes par la longueur de la liaison avec toutes les conversions d'unités qui s'imposent [6, 13].

Exemple de la molécule HCl.

Les électronégativités de Cl et H [7] sont 3,2 et 2,2, ce qui donne un moment dipolaire $\mu = 3{,}2 - 2{,}2 = 1$ debye. La longueur de la liaison étant $1{,}274 \cdot 10^{-10}$ m, on obtient :

$$\delta\,e = \mu/R = 0{,}785 \cdot 10^{-10} \text{ ues. cgs}$$

et, comme la charge de l'électron vaut $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ ues. cgs, on calcule $\delta = 0{,}16$.

Le recouvrement entre les orbitales $1\,s$ de H ($a = 0{,}283$) et $3\,p_x$ de Cl ($b = 0{,}394$) calculé à l'aide du tableau III est 0,478. On arrive alors à $A = 0{,}650$ pour l'orbitale la plus chargée et $B = 0{,}511$, et le jeu complet d'orbitales localisées est, avant orthonormalisation de GRAM-SCHMIDT :

	H	3s	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	
1	0,511	0	0,650	0	0	liaison Cl-H
2	0	1	0	0	0	paire libre
3	0	0	0	1	0	"
4	0	0	0	0	1	"

c) CAS DE LIAISON ENTRE HYBRIDES.

Les raisonnements des deux paragraphes précédents sont aussi valables lorsqu'on remplace les deux orbitales atomiques u_i et u_j par des orbitales hybrides. Ces hybrides sont des combinaisons linéaires d'orbitales d'un même atome. Le jeu d'hybrides d'un atome est orthonormal et l'axe médian de chacun donne l'orientation de la liaison. En utilisant la technique particulière de construction d'hybrides [6], on peut constituer une table donnant les coefficients de mélange c_i pour des hybridations sp^1 à sp^3 avec différentes orientations spatiales. A l'aide des recouvrements entre les orbitales pures u_i (tableau III) et des coefficients c_i et c'_i des deux hybrides de liaison, on calcule le recouvrement S entre ces deux hybrides. Par application des formules obtenues dans les deux paragraphes précédents, on obtient A et B. Les coefficients C_i de l'orbitale moléculaire de liaison sont alors $A \cdot c_i$ et $B \cdot c'_i$. La technique est identique pour la liaison entre un hybride et une orbitale atomique pure. A titre de comparaison avec les exemples précédents, nous donnons les résultats obtenus pour les molécules HCl et Cl_2 avec une hybridation sp^3 du chlore telle que l'hybride de liaison soit axé suivant O*x*.

Exemple de la molécule HCl.

S = 0,679 A = 0,619 B = 0,472.

	H	3s	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	
1	0,472	0,309	0,535	0	0	Liaison Cl-H
2	0	0,5	-0,289	0,816	0	paire libre
3	0	0,5	-0,289	-0,408	0,707	"
4	0	0,5	-0,289	-0,408	-0,707	"

Exemple de la molécule Cl_2.

S = 0,503 A = B = 0,577.

	Cl				Cl'				
	3s	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	3s	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	
1	0,5	-0,289	0,816	0	0	0	0	0	paire libre Cl
2	0,5	-0,289	-0,408	0,707	0	0	0	0	"
3	0,5	-0,289	-0,408	-0,707	0	0	0	0	"
4	0	0	0	0	0,5	0,289	-0,816	0	paire libre Cl'
5	0	0	0	0	0,5	0,289	0,408	0,707	"
6	0	0	0	0	0,5	0,289	0,408	-0,707	"
7	0,289	0,499	0	0	0,289	-0,499	0	0	liaison

V. TECHNIQUE DE PROGRAMMATION.

Le programme a été réalisé sur Sinclair ZX 81 équipé d'une carte graphique et occupe en entier les 16 K de mémoire.

L'écran de l'ordinateur est divisé en 5 376 carrés (64 lignes et 84 colonnes), chacun étant lui-même subdivisé en 3×3 points élémentaires. L'allumage sélectif de ces points permet de colorer plus ou moins le carré dans une gamme variant de 0 à 9.

Au début de l'exécution du programme, il faut communiquer à la machine le type et l'exposant de chaque orbitale atomique gaussienne, les coefficients des orbitales moléculaires localisées ou non ou bien les éléments de la matrice densité et enfin les coordonnées des centres des atomes. Ces dernières sont calculées à partir des données stéréochimiques trouvées dans certains ouvrages [7] puis multipliées par un facteur d'échelle. Ce facteur peut être modifié à volonté pour adapter la grandeur de la figure à celle de l'écran. Il représente le nombre de carrés d'écran correspondant à l'unité atomique de longueur 0,0529 nm, les coordonnées et les exposants des gaussiennes étant tous exprimés dans ce même système d'unités.

La machine calcule la densité électronique au centre de chacun des carrés puis noircit celui-ci en fonction de la valeur obtenue. Pour passer de cette valeur exprimée en unités atomiques (1 *u. a* de densité $= 6{,}76 \cdot 10^{30}$ électrons. m^{-3}) au noircissement on multiplie par un coefficient, d'ailleurs modifiable, dont la valeur a été ajustée à 50 afin de satisfaire la plupart des cas courants.

Pour l'allumage un par un des points élémentaires de l'écran (il peut y en avoir 50 000), l'ordre graphique PLOT s'avère très lent alors que le recours au langage machine permet d'aller jusqu'à 300 fois plus vite.

Les calculs étant relativement longs (une heure trente pour HCl ou Cl_2) on ne calcule que la moitié ou un quart de l'écran lorsque les molécules sont symétriques. Les figures obtenues peuvent être enregistrées sur support magnétique puis repassées en série à l'aide d'un autre petit programme.

Ce programme permet d'illustrer le cours de chimie à tous les niveaux en évitant de commettre trop d'erreurs. Un des reproches que l'on peut faire à ces figures est de donner la fausse impression que le nuage électronique puisse avoir des limites précises [15]. Malheureusement, l'écran d'un micro-ordinateur n'a pas la possibilité de dessiner des dégradés aussi élaborés que ceux de la très sophistiquée méthode de Monte-Carlo qui calcule la densité en un grand nombre de points et utilise un écran à très grande résolution. De toute manière, notre esprit est-il bien capable de concevoir qu'un atome ou une molécule puisse avoir des prolongements jusqu'à l'infini ?

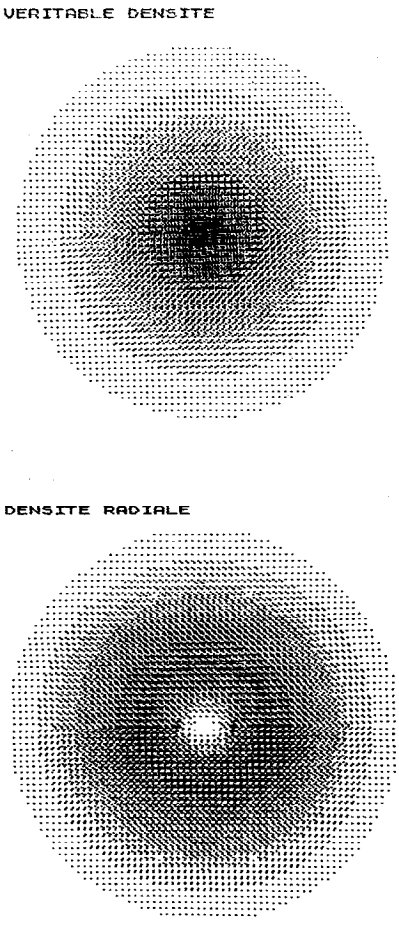
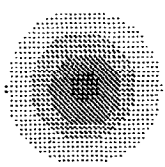
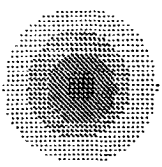
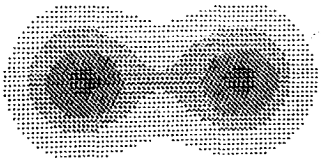


Fig. 1. — Le nuage de l'atome d'hydrogène (la densité radiale ne doit pas être utilisée pour une telle représentation).

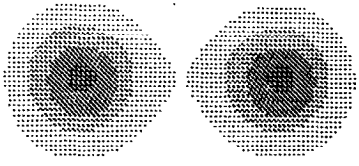


2 ATOMES H A 6*A0

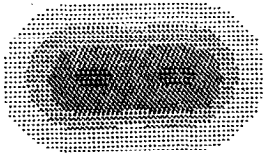




2 ATOMES H A 4*A0



2 ATOMES H A 4.9*A0



2 ATOMES H A 3*A0

Pour tous les cas: (d = 6 à 1,4)

Une orbitale moleculaire:

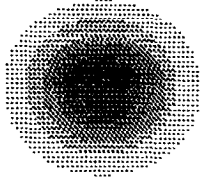
$$u_m = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (u_{H_1} + u_{H_2})$$

avec pour u_{H_1} et u_{H_2} : type s
a = 0,283

avec $S = \exp (-a\, d^2 / 2)$

Facteur d'échelle: 8,7

Format : 64 x 84



2 ATOMES H A 1.4*A0. MOLECULE H2

Fig. 2. — Formation de la molécule d'hydrogène.

```
MATRICE DENSITE
1 1.635
2 -0.6531.106
3 0      0      2.007
4 -0.1560.362 0      1.635
5 -0.362-0.5000      0.653 1.106
6 0      0      -0.12 0      0
  2.007
```

```
MATRICE DENSITE
1 1.594
2 -0.6091.199
3 0      0      2
4 0.207 0.56  0      0.45
```

```
**********
FACTEUR D ECHELLE A0 = 9
FORMAT DU NUAGE : 64 * 84
2 CENTRE(S) ATOMIQUE(S)
   X        Y        Z
1  -17      0        0
2  17       0        0
```

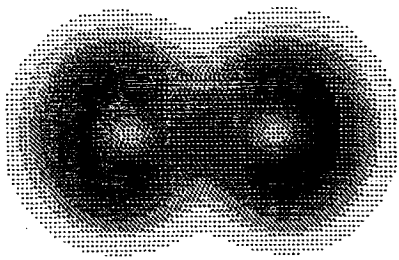
```
**********
FACTEUR D ECHELLE A0 = 10
FORMAT DU NUAGE : 64 * 84
2 CENTRE(S) ATOMIQUE(S)
   X        Y        Z
1  -4       0        0
2  20       0        0
```

```
**********
6 ORBITALE(S) ATOMIQUE(S)
CENTRE TYPE    ALPHA
   1      1     0.13
   1      2     0.394
   1      3     0.394
   2      1     0.13
   2      2     0.394
   2      3     0.394
```

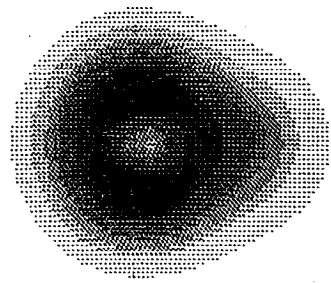
```
**********
4 ORBITALE(S) ATOMIQUE(S)
CENTRE TYPE    ALPHA
   1      1     0.13
   1      2     0.394
   1      3     0.394
   2      1     0.28
```

```
TYPE :    S   T=1
          PX  T=2
          PY  T=3
          PZ  T=4
**********
```

```
TYPE :    S   T=1
          PX  T=2
          PY  T=3
          PZ  T=4
**********
```



MOLECULE DE CHLORE

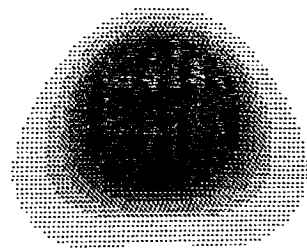


MOLECULE HCL

Fig. 3. — Molécules de chlore et de chlorure d'hydrogène.

```
FACTEUR D ECHELLE A0 = 11
FORMAT DU NUAGE : 64 * 72
3 CENTRE(S) ATOMIQUE(S)
    X          Y          Z
1   0          7.2        0
2   -15.7      -5         0
3   15.7       -5         0

********************************
5 ORBITALE(S) ATOMIQUE(S)
NBRE SS EFFET (FIN DE LISTE): 1
CENTRE TYPE   ALPHA
   1     1    0.435
   1     2    0.938
   1     3    0.938
   2     1    0.283
   3     1    0.283
   1     4    0.938

TYPE :    S   T=1
          PX  T=2
          PY  T=3
          PZ  T=4
********************************
RECOUVREMENTS
1 1
2 0      1
3 0      0      1
4 0.552 -0.244-0.19 1
5 0.552 0.244 -0.19 0.316 1
6 0      0      0      0      0
  1

********************************
MATRICE DENSITE
1 1.24
2 0      1.156
3 0.614 0      1.621
4 0.202 -0.527-0.3250.41
5 0.202 0.527 -0.325-.071 0.41
6 0      0      0      0      0
  2

********************************
```

```
QUELS SONT LES AXES DE SYMETRIE

1. AUCUN
2. HORIZONTAL SEUL
3. VERTICAL SEUL
4. HORIZONTAL ET VERTICAL

CAS NUMERO : 3

APRES L APPARITION DU NUAGE
TAPEZ :

0 ARRET
1 ECHELLE MODIFIEE
2 AUTRE NOIRCISSEMENT
3 IMPRIMANTE

********************************
```



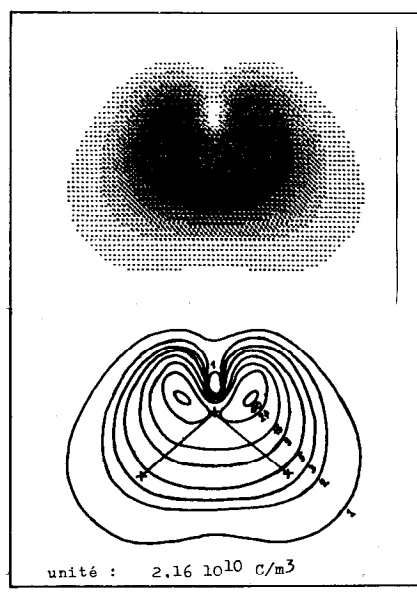


Fig. 4. — La molécule d'eau et les courbes d'équidensité du nuage de liaison.

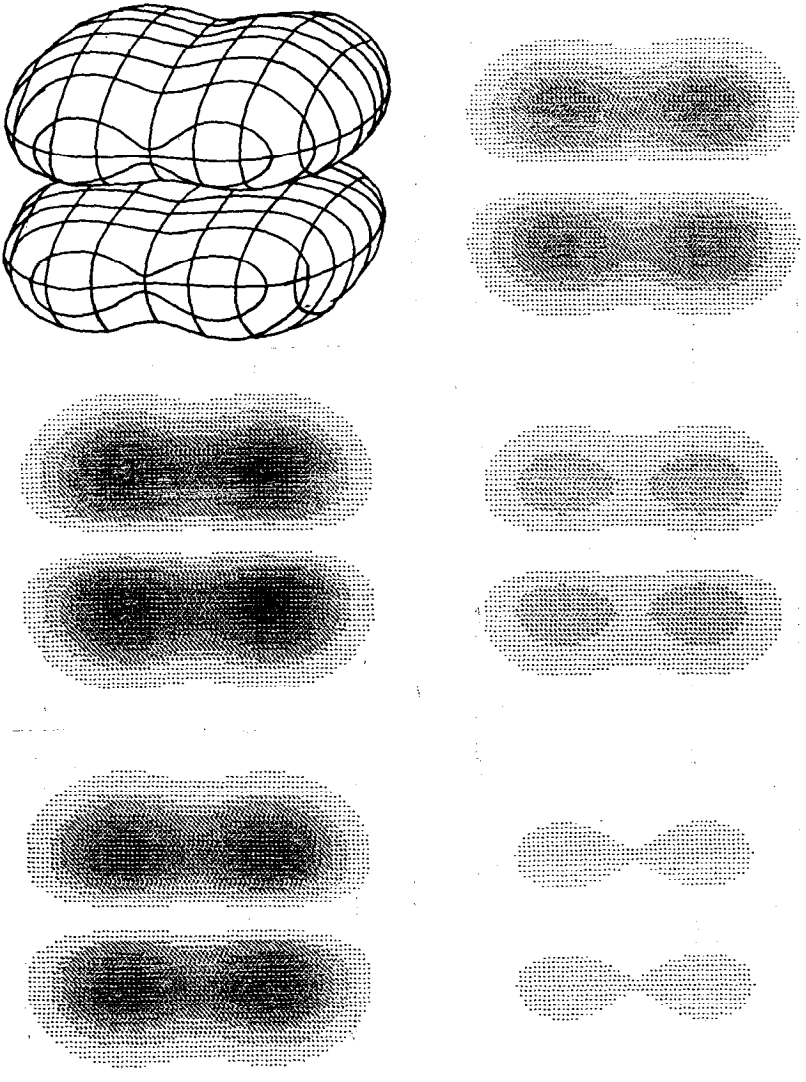


Fig. 5. — Le « scannogramme » d'une liaison π permet de composer une image en volume.

BIBLIOGRAPHIE

[1] L. LANDAU et E. LIFCHITZ. — *Mécanique quantique* (Ed. Mir, 1967).

[2] J.-N. MURREL, S. KETTLE et J.-M. TEDDER. — *Valence Theory* (Ed. John Wiley, 1965).

[3] J.-C. SLATER. — *Quantum Theory of Atomic Structure* (Ed. Mc Graw Hill, 1960).

[4] M. FAYARD. — *Structure électronique des Atomes et des Molécules simples* (Ed. Hermann, 1969).

[5] R. Mc WEENY et B. SUTCLIFFE. — *Methods in Molecular Quantum Mechanics* (Ed. Academic Press, 1969).

[6] G. PANNETIER. — *Chimie générale. Atomistique. Liaisons chimiques* (Ed. Masson, 1966).

[7] M. BERNARD et F. BUSNOT. — *Aide-mémoire. Chimie générale et minérale,* tome 1 (Ed. Dunod, 1978).

[8] E. CLEMENTI et C. ROETTI. — *Atomic Data Nuclear Data Tables,* vol. 14 (1974).

[9] L.-C. SNYDER et H. BASCH. — *Molecular Wave Functions and properties* (Ed. Wiley Interscience, 1972).

[10] S. HUZINAGA. — *Progress in Theoretical Physics* (Supp. au vol. 40, 1967).

[11] J.-C. SLATER. — *Quantum Theory of Molecules and Solids* (Ed. Mc Graw Hill, 1963).

[12] G. CHOQUET. — *Cours d'analyse* (Ed. Masson, 1969).

[13] L. PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond* (Ed. Cornell Press, 1960).

[14] M. TROPIS. — *Journal de Chimie physique,* vol. 75-10 (1978).

[15] A. GUINIER. — B.U.P. n° 620, janvier 1980.