

Rapport  
d'activité  
1988

CHIMIE QUANTIQUE  
ET CALCULS  
SCIENTIFIQUES

ECOLE POLYTECHNIQUE

**E**n 1794, à l'instigation de Gaspard MONGE et de Lazare CARNOT, la Convention crée, en pleine période révolutionnaire, l'Ecole Polytechnique destinée « à former des ingénieurs en tous genres, à rétablir l'enseignement des sciences exactes et à donner une haute formation scientifique à des jeunes gens, soit pour être employés par le Gouvernement aux travaux de la République, soit pour reporter dans leur foyer l'instruction qu'ils auront reçue et y prodiguer les connaissances utiles ».

Dans un environnement aujourd'hui bien différent notre mission demeure ; le monde a changé et de si considérable façon que notre tâche est plus vaste et plus complexe.

L'Ecole Polytechnique c'est environ sept cent cinquante élèves présents à Palaiseau, plus de deux cents enseignants, près de neuf cents chercheurs, ingénieurs ou techniciens dans les laboratoires, environ cinq cents militaires et civils se consacrant à la formation des élèves et à la marche générale de l'établissement.

De cette longue tradition nous avons hérité deux principes qui guident notre action :

- l'excellence à rechercher sans cesse,
- la pluridisciplinarité pour rester ouvert aux formes multiples du savoir.

**Maurice BERNARD**  
Directeur de l'Enseignement  
et de la Recherche

# CHIMIE QUANTIQUE ET CALCULS SCIENTIFIQUES

Directeur : **Henri-Pierre GERVAIS**

Maître de conférences à l'Ecole Polytechnique

Téléphone : 60 19 41 76

EA - DCCS - RA -- 1988.

## SOMMAIRE

<b>PERSONNEL DE RECHERCHE</b>	<b>2</b>
<b>EXPOSE GENERAL</b>	<b>3</b>
<b>EXPOSE ANALYTIQUE</b>	<b>4</b>
I - LES SYSTEMES TRIATOMIQUES MCO COMME MODELES DE LA CHIMISORPTION DU MONOXYDE DE CARBONE	
II - EFFETS VIBRONIQUES DANS LE DIMERE (CO) ... (CO)	<b>8</b>
III - CORRECTIONS ROVIBRONIQUES AFFECTANT LES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE	<b>10</b>
IV - CALCUL DES POLARISABILITES ELECTRIQUES STATIQUES OU DYNAMIQUES	<b>13</b>
<b>PUBLICATIONS</b>	<b>17</b>

**PERSONNEL DE RECHERCHE****CHERCHEURS**

Henri-Pierre	GERVAIS	Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique Directeur du Laboratoire
Gaston	BERTHIER	Docteur ès Sciences, Directeur de Recherche au CNRS
Jean-Pierre	FLAMENT	Docteur ès Sciences, Chargé de Recherche au CNRS
Michèle	SUARD	Docteur ès Sciences, Professeur à l'ENSJF
Mireille	TADJEDDINE	Docteur ès Sciences, Maître de Conférences à l'ENSET

**STAGIAIRES ET VISITEURS**

Noureddine	EL BAKALI-KASSIMI	Etudiant, préparation thèse de Doctorat
Nathalie	ROUGEAU	Etudiante, préparation thèse de Doctorat
Laurence	BRUNET	Docteur ès Sciences, Ecole Normale Supérieure de Montrouge
Abdelali	DAOUDI	Université de RABAT, Stagiaire Thèse d'Etat, puis Visiteur

## EXPOSE GENERAL

Les aspects les plus marquants de l'activité du groupe DCCS durant l'année 88 peuvent se ranger en trois classes :

- les systèmes métal de transition - monoxyde de carbone (MCO) se sont avérés constituer un modèle très réaliste du phénomène de chimisorption ; leur étude a permis d'introduire une méthodologie nouvelle, dont l'application à d'autres structures organo-métalliques est en cours,
- l'introduction des perturbations vibroniques est une étape indispensable dans un calcul réaliste des constantes d'écran magnétique,
- la méthode invariante de jauge utilisée pour le calcul des perturbations magnétiques a été étendue avec succès au cas des polarisabilités électriques statiques ou dynamiques.

## EXPOSE ANALYTIQUE

### 1 - LES SYSTEMES TRIATOMIQUES MCO COMME MODELES DE LA CHIMISORPTION DU MONOXYDE DE CARBONE

Largement exploré par A. Daoudi dans le cadre de sa thèse de Doctorat d'Etat (soutenue en Février 88), ce sujet de recherche est aujourd'hui suffisamment maîtrisé pour qu'on puisse énoncer de solides conclusions.

Dès 1962, Blyholder avait proposé d'interpréter le spectre infrarouge de molécules CO fixées sur le fer comme celui d'une espèce triatomique linéaire MCO, où M est le site d'adsorption du monoxyde.

Il y a dix ans, Berthier a étendu ce concept, en envisageant la possibilité de prendre les systèmes M-C-O comme point de départ pour une modélisation des processus de chimisorption de l'oxyde de carbone sur les surfaces métalliques. La molécule M-C-O linéaire, seule considérée dans l'étude, convient pour l'adsorption de CO "sur le sommet" (Fig. 1), mais on aurait pu envisager d'autres modèles de métal-carbonyle pour des conditions expérimentales différentes, par exemple le carbonyle MCO tordu ou même le carbonyle en pont,  $M_2CO$ , pour l'adsorption "sur le côté".

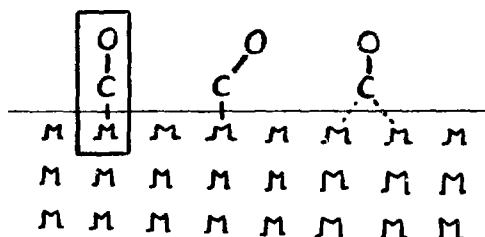


Figure 1

Comme support de l'étude, on aurait pu choisir les systèmes  $M(CO)_6$ , pour lesquels on dispose d'une foule de données expérimentales ; mais leur taille les rend peu accessibles à un calcul vraiment poussé. La structure triatomique MCO, par contre, se prête à un travail en profondeur dont les résultats peuvent être confrontés à quelques données expérimentales obtenues en phase gazeuse ou en matrice de gaz rare.

#### Systemes étudiés

Plusieurs calculs quantiques de type *ab initio* avaient déjà traité de la fixation d'un CO sur un atome de la série nickel-palladium-platine. Il n'en était pas de même du fer, malgré l'importance de cet élément dans les réactions de catalyse notamment : seuls avaient été étudiés jusqu'ici les systèmes de type  $Fe(CO)_n$  (à Strasbourg) et la molécule  $FeN_2$ , isoélectronique de  $FeCO$  (à Stockholm).

Le travail effectué à l'Ecole Polytechnique a donc pris comme thème central la colonne Fe-Ru-Os (Fig. 2), ainsi que le titane et le cuivre : ces deux éléments occupent des places symétriques dans le tableau périodique, tandis que Ti et Fe sont équivalents du point de vue trou-particule si on adopte l'hypothèse (vérifiée au cours de l'étude) que la formation d'une liaison M-CO implique, dans la première ligne de transition, le passage par une configuration électronique  $3d^{n+1} 4s^1$  du métal (configuration indiquée entre parenthèses dans la Figure 2).

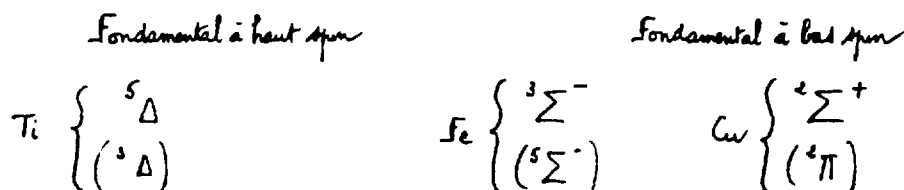
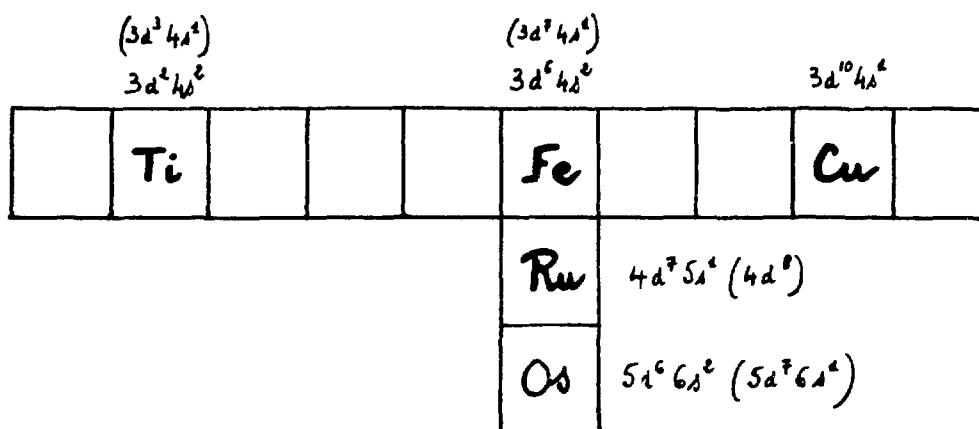


Figure 2

### Méthode de calcul

Elle repose sur la chaîne de programmes ab initio HONDO-CIPSI, aménagée spécialement pour ces composés avec l'aide de JP Flament. En particulier des pseudo-potentiels, tabulés par A. Daoudi pour les métaux avec l'équipe de JP Malrieu à Toulouse, remplacent pour chaque atome les couches internes ; pour le métal, les paramètres de ce pseudo-potentiel tiennent compte des effets relativistes (qui croissent vite lorsqu'on descend de Fe à Os).

### Résultats

1/ **du point de vue méthodologique**, la construction des O.M. occupées et virtuelles servant à l'interaction de configuration exige d'inclure la possibilité de calculs SCF en couches ouvertes, par une technique itérative de type quadratique simplifié.

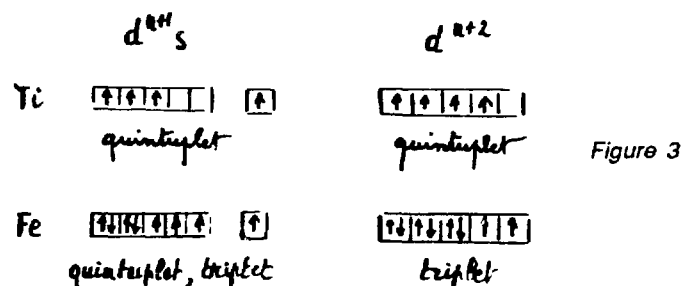
Par ailleurs, pour accélérer la convergence de la méthode CIPSI (perturbation configurationnelle), il est avantageux de remplacer les O.M. SCF canoniques par le jeu d'orbitales naturelles approchées issues du calcul d'IC après un certain nombre d'itérations CIPSI.

### 2/ Structure d'équilibre

L'étude a permis d'établir des règles simples gouvernant le spin de l'état fondamental (indiqué sans parenthèses dans le bas de la Figure 2) ainsi que son type de symétrie :

**Recette pour prédire le spin** : faire comme si les niveaux  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  provenant des configurations  $d^{n+1}s$  et  $d^{n+2}$  du métal étaient dégénérés, et appliquer la règle de "stabilisation par échange" des théories du champ cristallin.

Ainsi, pour Ti et Fe :



**Recette pour prédire le type de symétrie** : prendre comme configuration prédominante dans l'état fondamental celle qui représente un bon donneur  $\pi$  et un bon accepteur  $\sigma$  (cf. définition de la donation  $\sigma$  et de la rétrodonation  $\pi$  en 4).

Ainsi, pour Ti et Fe :

		$2\pi$	$1\delta$	$4\sigma$	$5\sigma$	$3\pi$	
Ti	$\Sigma$	2	0	1	1	0	$^5\Delta$
	$\Pi$	1	2	0	1	0	
	$\Delta$	2	1	0	1	0	
Fe	$\Sigma$	4	2	1	1	0	$^3\Sigma^-$
	$\Pi$	3	2	2	1	0	
	$\Delta$	2	3	2	1	0	

Ces règles, dont la généralité dépasse la précision du calcul (ce qui laisse à penser que ses résultats se conserveront lorsque cette précision est accrue), ont été vérifiées sur l'exemple du vanadium, abordé par A. DAOUDI lors d'une visite post-doctorale au Laboratoire en fin 88 (l'état fondamental de VCO serait  $^6\Sigma$  ; le caractère de sextuplet prévu est en accord avec les résultats expérimentaux fournis par l'ESR).

### 3/ Formation du fondamental

Dans la première ligne de transition, elle a lieu effectivement à partir de la configuration  $3d^m 4s^1$  du métal (celle de Cu), qui implique en général la promotion de celui-ci à un état excité  $3d^{n+1} 4s^1$  (cf. Figure 5 pour le fer)



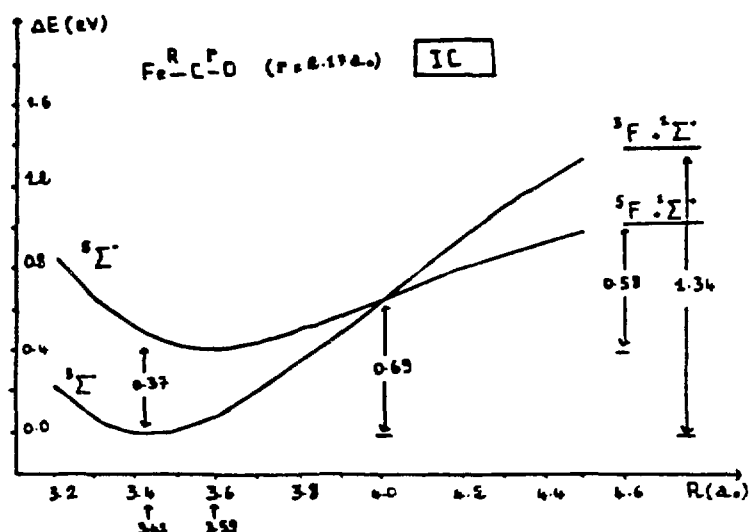


Figure 5

Quand on remplace le fer par ses homologues supérieurs, on constate un renversement de configuration au niveau du ruthénium, puis un retour à la configuration  $d^7 s^1$  au niveau de l'osmium. L'état  $^3F$  ( $4d^8$ ) obtenu pour le ruthénium est conforme à la stabilisation de la couche 4d par rapport à la couche 5s, que l'on observe spectroscopiquement dans la deuxième période. L'état  $^3F$  ( $5d^7 6s^1$ ) de l'osmium s'explique par l'apparition d'effets relativistes stabilisant préférentiellement la couche 6s, dans la troisième période.

#### 4/ Mécanismes gouvernant la formation de l'espèce MCO

Les théories classiques attribuent les particularités structurales des métaux-carbonyles à l'intervention de deux mécanismes électroniques antagonistes (Figure 6) :

- la donation  $\sigma$ , qui met en jeu un doublet libre de CO ; elle crée la liaison M-CO, donc accentue le caractère **moléculaire** de cet édifice, sans toucher aux caractéristiques du bloc CO,
- la rétrodonation  $\pi$  qui, envoyant des électrons dans l'orbitale anti-liante  $\pi^*$  du bloc CO, tend à affaiblir celui-ci ; elle a, donc un caractère **dissociatif**.

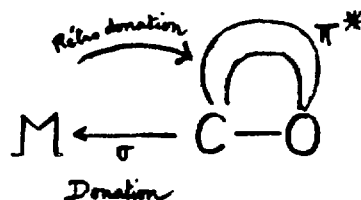


Figure 6

Pour faire apparaître au sein du calcul les divers facteurs gouvernant la stabilité de l'édifice, Bagus avait proposé d'effectuer une analyse poussée de l'énergie au cours de l'IC ; ce procédé conduit malheureusement à des résultats compliqués peu exploitables. Berthier a eu l'idée de pratiquer, au contraire, une analyse de population au sens de Mulliken, portant sur les orbitales naturelles ; dans cette méthode, moins fine mais plus proche du raisonnement chimique, il est facile de distinguer au niveau de chaque atome les contributions respectives des types  $\sigma$  et  $\pi$  ; une comparaison des résultats obtenus pour le système MCO et pour le monoxyde de carbone fournit immédiatement une estimation de l'importance relative de la donation et de la rétrodonation.

De manière générale, on observe que seules les populations du carbone et du métal varient de manière significative : l'essentiel des échanges électroniques s'effectue entre deux fragments, le métal et l'unité CO, conformément à l'image intuitive des chimistes. En outre la colonne du fer constitue une zone de transition entre les métaux à faible nombre d'électrons d, tels le titane, pour lesquels la rétrodonation est prédominante, et les métaux plus riches en électrons (mais dont le nombre de charge Z est grand), favorisant au contraire la donation.

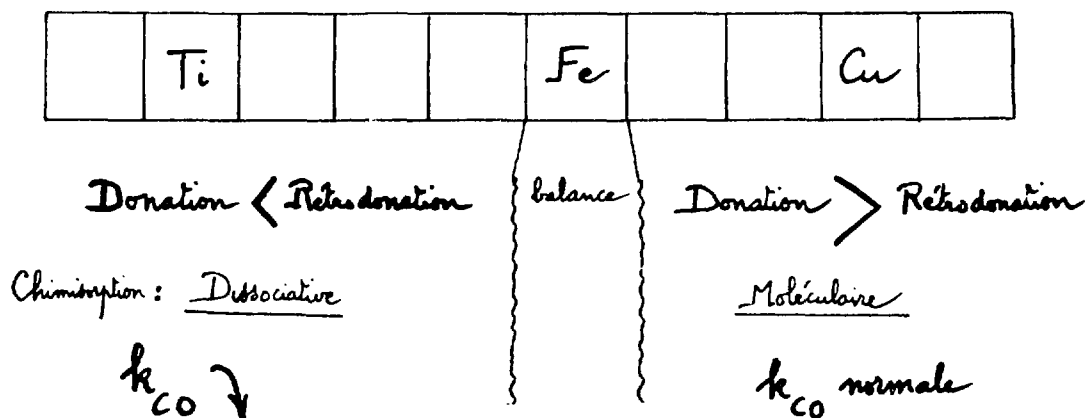


Figure 7

L'ensemble du tableau périodique peut donc être scindé en deux zones où prédominent respectivement la chimisorption dissociative et la chimisorption moléculaire (Fig. 7), la liaison C-O étant affaiblie (avec diminution de la constante de force  $k_{CO}$ ) ou normale. Le calcul confirme donc en tous points la classification empirique établie antérieurement par Broden sur des bases expérimentales.



Nous entamons actuellement, en liaison avec une équipe du Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, l'étude des composés formés entre les ions  $Cu^+$  et des alcanes. Les deux protagonistes étant des systèmes en couches fermées, il est important de mettre en lumière le type de liaison qui les unit, en appliquant les méthodes introduites au cours du travail précédent.

## II - EFFETS VIBRONIQUES DANS LE DIMERE (CO) ... (CO)

Nous avons réévalué l'énergie de van der Waals du système (CO) ... (CO), pris dans sa géométrie en T (Fig. 8), en tenant compte des vibrations de chaque unité monomère, supposées indépendantes et

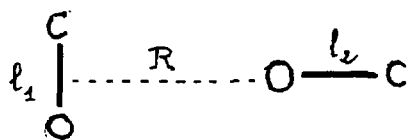


Figure 8

caractérisées par les nombres quantiques  $v_1$ , et  $v_2$ . Adoptant les conventions suivantes :

$$\langle E((CO)_2) \rangle_{v_1, v_2} = E_0 + E_a + E_h + E_c$$

où :

$E_0$  est l'énergie du dimère à l'équilibre vibrationnel défini par :  $l_1 = l_2 = 1,13 \text{ \AA}$

$E_a$  est le terme de correction dû à l'anharmonicité des vibrations de chaque monomère

$E_h$  est le terme de correction harmonique de chaque monomère (mettant en jeu les dérivées secondes  $\frac{\partial^2 E}{\partial l_i^2}$ )

$E_c$  est le terme de correction anharmonique associé à la dérive croisée  $\frac{\partial^2 E}{\partial l_1 \partial l_2}$

on a, à la température T :

$$E(T) = \frac{\sum_{v1} \sum_{v2} \langle E((CO)_2) \rangle_{v1, v2} \cdot \exp(-E_{v1, v2}/kT)}{\sum_{v1} \sum_{v2} \exp(-E_{v1, v2}/kT)}$$

où  $E_{v1, v2} = h \omega_0 (v1, v2)$

Dans cette étude préliminaire, nous avons limité au niveau SCF le calcul de l'énergie en chaque point de la surface E (I1, I2, R). L'examen des résultats numériques montre que :

i) la vibration des monomères provoque un décalage global de l'énergie de la molécule  $(CO)_2$  vers les valeurs positives ;

ii) ce décalage n'affecte pas la position du creux de potentiel (d'environ  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ H}$  et qui se situe vers  $3,3 \text{ \AA}$ ) ni l'énergie de dissociation du dimère. Cette dissociation étant totale à partir de  $R = 50 \text{ \AA}$ , il est commode de décrire l'énergie du système par la quantité  $E_R - E_{50}$  tabulée ci-dessous :

	$E_2 - E_{50}$	$E_{2,5} - E_{50}$	$E_3 - E_{50}$	$E_{3,5} - E_{50}$	$E_4 - E_{50}$
Escf (H)	0,056553	0,008575	0,000612	- 0,000338	- 0,000251
T = 0	0,056421	0,008554	0,000605	- 0,000343	- 0,000254
T = 300	0,056421	0,008554	0,000605	- 0,000343	- 0,000254
T = 600	0,056419	0,008553	0,000605	- 0,000343	- 0,000254
T = 1000	0,056407	0,008552	0,000604	- 0,000344	- 0,000254
T = 2000	0,056360	0,008545	0,000603	- 0,000345	- 0,000255

On note un net abaissement de  $E_R - E_{50}$  pour  $R = 2$  et  $2,5 \text{ \AA}$ , lorsque la température dépasse  $1000^\circ\text{K}$ . Pour  $R = 2 \text{ \AA}$ , notamment, la diminution de  $E_2 - E_{50}$  atteint  $2 \cdot 10^{-4} \text{ H}$  pour  $T = 2000^\circ\text{K}$ , soit une valeur presque aussi importante que le creux de potentiel à  $3,3 \text{ \AA}$  (ni  $E_{3,5} - E_{50}$  ni  $E_4 - E_{50}$  ne subissent de perturbation sensible, par ailleurs, dans les mêmes conditions).

Il y a donc, à courte distance, abaissement sensible de la partie répulsive du potentiel d'interaction, au fur et à mesure que la température s'élève. Ce résultat confirme une hypothèse émise par le centre d'études du CEA à Vaujour, pour qui l'étude était effectuée.

### III - CORRECTIONS ROVIBRONIQUES AFFECTANT LES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE

Dans sa thèse d'Etat, soutenue en 87, M. Rérat avait mis au point une méthode invariante de jauge pour le calcul des constantes d'écran et des susceptibilités magnétiques. Nous en rappelons brièvement le principe ; plongée dans un champ magnétique  $B_0$ , une molécule comportant un spin nucléaire  $I$  prend l'énergie suivante :

$$E = E_0 - \gamma_1 (1 - \sigma_1) \vec{B}_0 \cdot \vec{I} - \frac{1}{2} \vec{B}_0 \cdot \vec{\chi} \cdot \vec{B}_0 + \dots$$

où  $\sigma_1$  est la constante (ou le tenseur) d'écran associé au noyau  $I$ ,  $\vec{\chi}$  le tenseur de susceptibilité magnétique. Tout calcul de  $\sigma_1$  et  $\chi$  implique une évaluation de l'énergie au second ordre, donc de la fonction perturbée d'ordre un. Dans le cas magnétique, où la perturbation est imaginaire pure, le ket perturbé d'ordre un est développé sous la forme :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \left[ \underbrace{\sum_w a_w |w\rangle}_A + \underbrace{\sum_n c_n |n\rangle}_B \right] \frac{iq}{\hbar}$$

où la partie A assure l'invariance de jauge liée aux translations d'origine (tout en améliorant quelque peu la qualité de la base d'orbitales atomiques) tandis que la partie B reproduit les calculs traditionnels utilisant les kets  $|n\rangle$  fournis par la méthode SCF suivie éventuellement d'une interaction de configuration plus ou moins poussée.

Dans la dernière phase d'application de cette méthode "mixte" il convenait d'examiner l'influence des perturbations rovibroniques, avant toute comparaison avec l'expérience. Pour une molécule diatomique A-B (Fig. 9), le procédé est le suivant : posant  $Q = R - R_e$

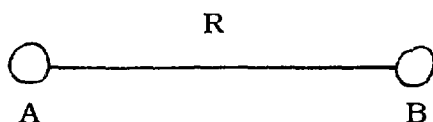


Fig. 9

( $R_e$  est la distance interatomique d'équilibre), on effectue un développement de la constante d'écran  $\sigma(Q)$ , en série entière autour de  $Q = 0$ , sous la forme :

$$\sigma(Q) = \sigma_0 + \sigma_1 Q + \sigma_2 Q^2 + \dots$$

et le résultat théorique que l'on doit comparer à la valeur expérimentale est en fait :

$$\langle \sigma \rangle = \sigma_0 + \sigma_1 \langle Q \rangle + \sigma_2 \langle Q^2 \rangle + \dots$$

où  $\langle Q \rangle$ ,  $\langle Q^2 \rangle$ , etc. sont des valeurs moyennes calculées (pour la température de l'expérience) compte tenu des vibrations du système A-B ainsi que de la distorsion centrifuge provoquée par sa rotation.

Deux systèmes de référence ont été abordés :

### a/ la molécule $H_2$ et ses variétés isotopiques

Le caractère un peu académique de cet exemple ne doit pas tromper : il s'agit d'un cas où les effets purement électroniques sont simples, les états excités fort éloignés du fondamental, dont le ket  $| \sigma \rangle$  peut être connu avec une très bonne approximation. C'est donc le support d'un calcul poussé, dont les résultats peuvent être comparés à des données expérimentales précises et fiables.

Sur la *Figure 10* ci-dessous, on peut constater que :

- la correction de "point-zéro", différence entre  $\sigma_e$  et  $\sigma_0 = \sigma(0^\circ K)$  est ici peu importante ( $10^{-2}$  en valeur relative), mais non négligeable,

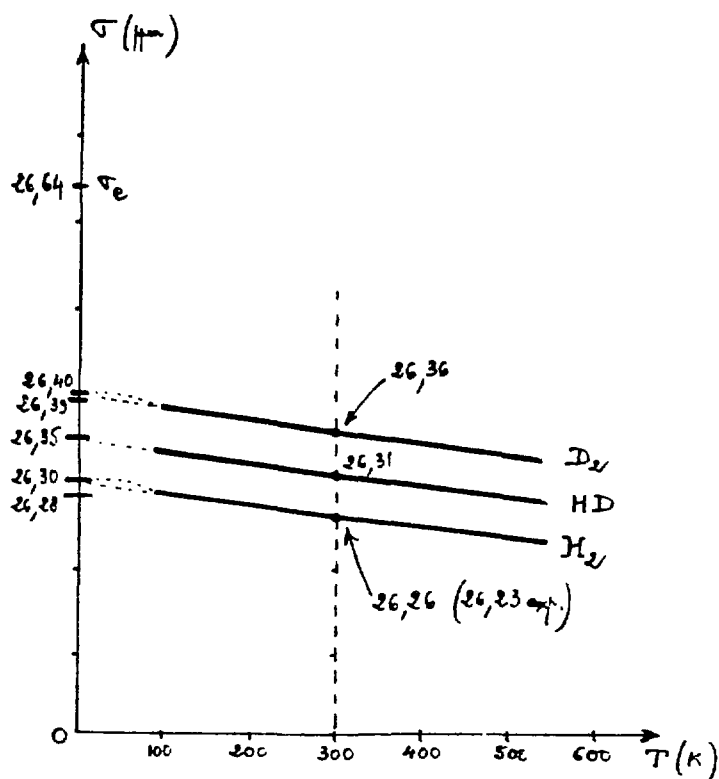


Figure 10

- la température n'affecte que faiblement le résultat, ce qui est normal pour un vibreur de fréquence propre élevée,
- les valeurs expérimentales existantes (notamment les écarts isotopiques) sont reproduites avec une très bonne précision.

En outre (et cette remarque, valable également dans l'exemple de CO ci-dessous, avait été avancée comme hypothèse de travail par C. Jameson), l'anharmonicité des vibrations joue un rôle important et rend presque égales les contributions des termes en  $Q$  et en  $Q^2$ . Enfin l'introduction de la corrélation électronique provoque simplement une translation en bloc de la courbe  $\sigma(Q)$ ; il en résulte une grande simplification du calcul, qui peut être mené presque partout au niveau SCF, seule l'évaluation précise de  $\sigma_e$  nécessitant une IC poussée.

### b/ le monoxyde de carbone CO et ses variétés isotopiques

Dans cette espèce où beaucoup d'influences électroniques se contrebalancent, les constantes d'écran  $\sigma_c$  et  $\sigma_o$  s'annulent avec changement de signe au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre 1,13 Å (Fig. 11), phénomène déjà observé de longue date pour le moment dipolaire. Dans le développement de  $\sigma(Q)$  le premier terme  $\sigma_e$  est donc ici beaucoup plus faible que la partie  $\sigma_1 Q + \sigma_2 Q^2$  : la correction vibronique devient essentielle, en particulier pour expliquer la différence de signe entre les valeurs de  $\sigma_o$  à la géométrie d'équilibre et dans les conditions expérimentales.

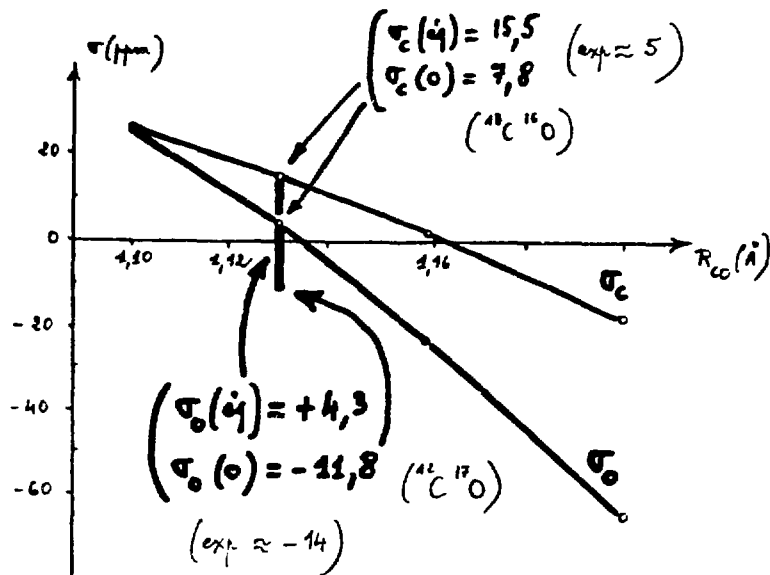


Figure 11

	équilibre	0°K	expérimental
$\sigma_c$	+ 15,5	+ 7,8	+ 5
$\sigma_o$	+ 4,3	- 11,8	- 14

Les écarts isotopiques expérimentaux sont bien reproduits :

$$\sigma_c(^{13}\text{C } ^{17}\text{O}) - \sigma_c(^{13}\text{C } ^{16}\text{O}) = 0,03 \text{ ppm} \quad (\text{exp. } 0,025)$$

$$\sigma_c(^{13}\text{C } ^{18}\text{O}) - \sigma_c(^{13}\text{C } ^{16}\text{O}) = 0,06 \text{ ppm} \quad (\text{exp. } 0,05)$$

$$\sigma_o(^{13}\text{C } ^{17}\text{O}) - \sigma_o(^{12}\text{C } ^{17}\text{O}) = 0,14 \text{ ppm} \quad (\text{exp. } 0,11)$$

Il faut noter que la corrélation électronique joue un rôle crucial dans CO mais, comme déjà observé dans le cas de H<sub>2</sub>, seules les valeurs de  $\sigma_c$  et  $\sigma_o$  à la distance internucléaire d'équilibre nécessitent un calcul poussé d'interaction de configuration : l'évaluation de la perturbation rovibronique peut être menée au niveau SCF.

#### IV - CALCUL DES POLARISABILITES ELECTRIQUES STATIQUES OU DYNAMIQUES

Plongé dans un champ électrique  $\vec{E}$  (dépendant éventuellement du temps), tout système moléculaire acquiert une énergie

$$E = E_o - \vec{\mu}_o \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \dots$$

où  $\vec{\mu}_o$  est son moment dipolaire permanent et  $\vec{\alpha}$  sa polarisabilité (les termes ultérieurs du développement font apparaître les hyperpolarisabilités  $\beta$  et  $\gamma$ , objets du travail d'une partie de notre groupe en 89).

Comme dans la partie III pour les propriétés magnétiques, le calcul de la polarisabilité  $\alpha$  implique une évaluation de l'énergie au second ordre, donc une connaissance précise de la fonction d'onde perturbée d'ordre un. Pour recouvrir à la fois les cas statique et dynamique, l'effet du champ électrique est traduit par un potentiel  $V = V_o \cos \omega t$  dans la jauge appropriée et, suivant la méthode proposée par Karplus, Kolker et Svendsen, on exprime la fonction d'onde d'ordre un sous la forme :

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = e^{i\omega t} |\psi_+^{(1)}\rangle + e^{-i\omega t} |\psi_-^{(1)}\rangle$$

qui vaut en régime stationnaire et loin des résonances. Les kets  $|\psi_{\pm}^{(1)}\rangle$ , qui sont réels (alors que, dans le cas magnétique, la fonction d'onde d'ordre un est imaginaire pure), satisfont l'équation de perturbation :

$$(\hat{H}_o - E_o \pm \hbar\omega) |\psi_{\pm}^{(1)}\rangle + \hat{V}_o |0\rangle = 0$$

à condition d'avoir  $\langle 0 | \hat{V}_o | 0 \rangle = 0$  ce qui, dans l'approximation dipolaire électrique, impose de placer l'origine au barycentre électronique.

Plaçant le champ électrique dans la direction x, pour fixer les idées, on pose ensuite :

$$|\psi_{\pm}^{(1)}\rangle = \underbrace{\sum_u a_u^{x\pm} u |0\rangle}_A + \underbrace{\sum_n c_n^{x\pm} |n\rangle}_B$$

où la partie polynomiale A, proposée anciennement par Kirkwood et Karplus, s'inspire du résultat de la perturbation d'une gaussienne par un champ électrique et améliore la qualité de la base d'orbitales atomiques (voir ci-dessous) tandis que la partie B reproduit les calculs traditionnels utilisant les ket  $|n\rangle$  fournis par la méthode SCF suivie éventuellement d'une interaction de configuration plus ou moins poussée.

Reportant cette expression dans l'équation de perturbation, on obtient pour évaluer les coefficients

$\{a_u^{x\pm}, c_n^{x\pm}\}$  un système linéaire non homogène qui est tout simplement la projection de l'équation de perturbation dans la base  $\{u | 0\rangle, |n\rangle\}$ . La taille de ce système dépend, par les kets  $|n\rangle$ , de la base d'orbitales atomiques de départ et de la plus ou moins grande étendue de l'IC

effectuée ; mais sa résolution ne pose plus de difficultés dans les ordinateurs actuels (où l'on sait atteindre la taille 10.000 effectivement rencontrée dans ce travail).

Le tenseur de polarisabilité s'évalue en fin d'opération par la formule :

$$\alpha_{xv} = \sum_{\pm, w} a_w^{x\pm} \langle vw \rangle + \sum_{\pm, n} c_n^{x\pm} \langle 0 | v | n \rangle$$

Les kets  $|n\rangle$  et le fondamental  $|0\rangle$  étant fournis par un calcul SCF suivi d'une interaction de configuration plus ou moins poussée, il est alors facile d'observer au niveau de  $\alpha$  le rôle de la corrélation électronique et de la base d'O.A. utilisée.

### Remarques

1/ La formulation adoptée pour  $|\psi^{(1)}(t)\rangle$  n'étant valable qu'en régime permanent et loin des résonances, le résultat du calcul de la polarisabilité dynamique  $\alpha(\omega)$  doit présenter une singularité lorsque la pulsation  $\omega$  est égale à la pulsation de Bohr associée à une transition électronique du système moléculaire étudié. Le contrôle de la validité du calcul porte donc non seulement, en ordonnée, sur la valeur de  $\alpha$  en dehors des résonances (valeur qui, en toute rigueur doit être corrigée en tenant compte des effets vibroniques) mais aussi, en abscisse, sur la pulsation des premières transitions qui, la plupart du temps, est connue expérimentalement avec une bonne précision.

A titre d'exemples, la *Figure 12* indique les résultats obtenus pour la molécule d'eau où, pour des raisons de symétrie, les fréquences de résonance les plus basses associées aux trois composantes diagonales du tenseur  $\alpha$  sont bien distinctes, tandis que la *Figure 13* présente les courbes obtenues pour la composante perpendiculaire  $\alpha_{\perp}$  dans le CO.

De manière générale, la base d'O.A. utilisée joue un rôle très important lorsqu'on s'approche d'une résonance, car cette base doit être capable de traduire les particularités de l'état excité mis en jeu. Dans le cas de CO, par exemple, le premier état excité présente un caractère Rydberg assez net, et la base d'O.A. doit comporter des orbitales diffuses.

2/ Sans qu'il soit possible encore d'édicter une règle précise, le rôle de la partie polynomiale A figurant dans  $|\psi^{(1)}\rangle$  peut être fort important, comme l'indique le tableau ci-dessous relatif à la composante perpendiculaire  $\alpha_{\perp}$  de la polarisabilité statique dans trois systèmes :

	$\alpha_{\perp}$ calculé	Contribution du polynome
CO	12,06	63,5%
Li <sub>2</sub>	164	5%
Li <sub>2</sub> <sup>+</sup>	67,25	2%



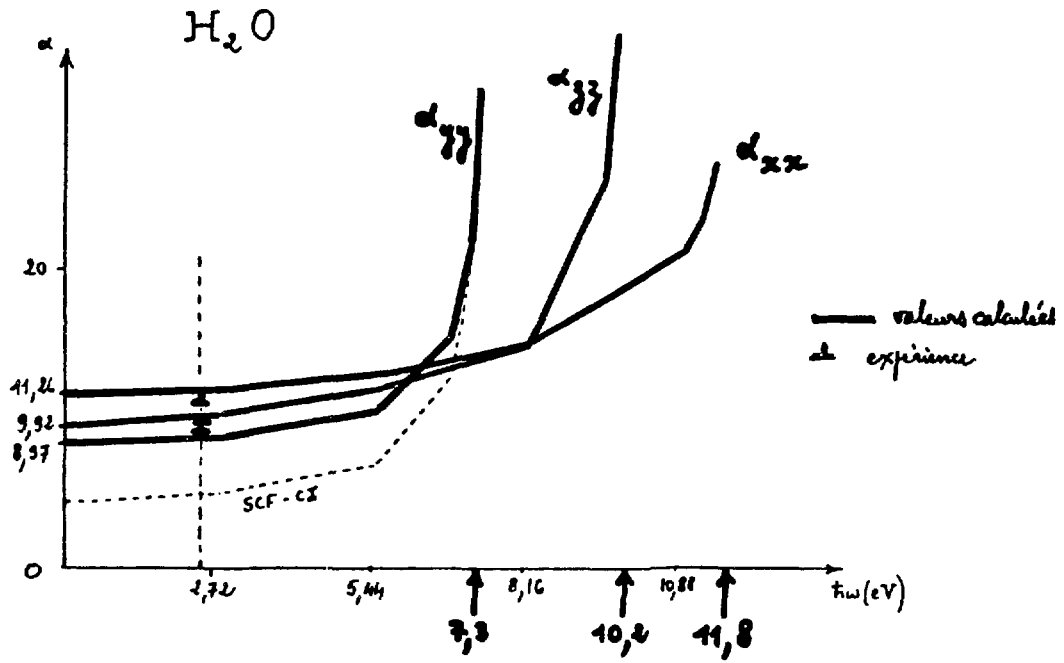


Figure 12

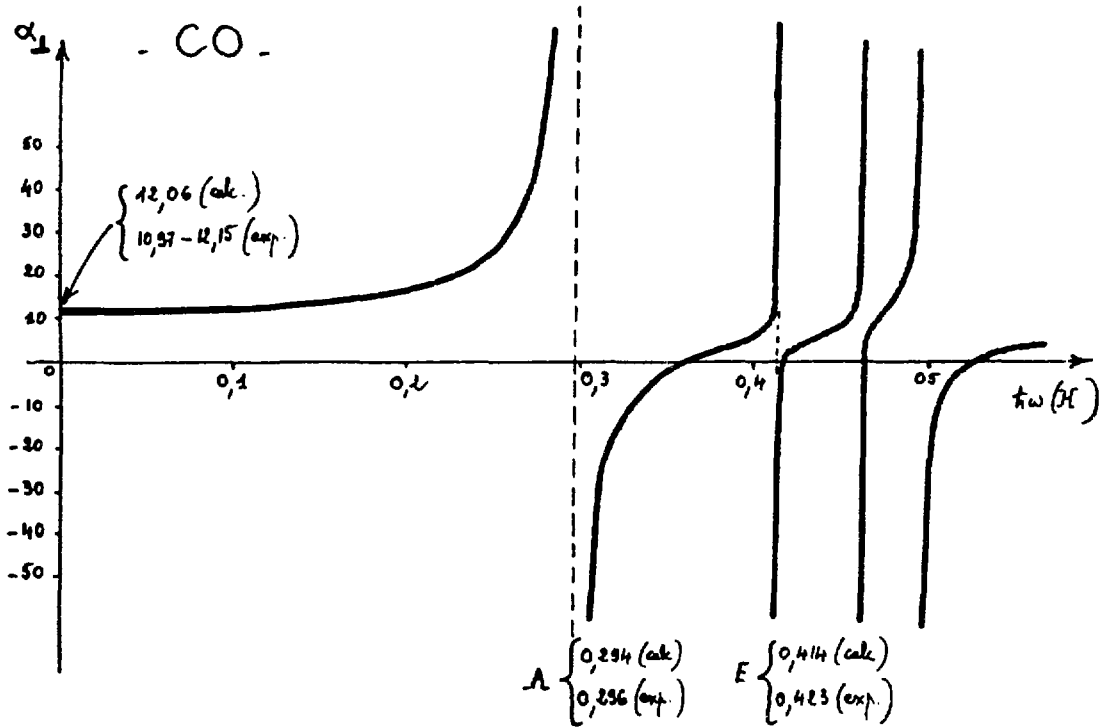


Figure 13

Le travail en ce domaine se poursuit actuellement dans deux directions :

- (i) l'évaluation du rôle des perturbations vibroniques,
- (ii) l'extension de notre méthode aux hyperpolarisabilités de types  $\beta$  et  $\gamma$ , qui sont d'un intérêt primordial en Optique non linéaire (d'où l'établissement actuel de liens très étroits avec le Laboratoire d'Optique Appliquée de l'Ecole Polytechnique).

## PUBLICATIONS

- 1 - J.P. Flament, H.P. Gervais, M. Rérat - J. Mol. Struct. (Theochem)- 164, 121 (1988)  
Gauge-dependent ket calculation of the magnetic properties of molecules - Part 2 - Rovibronic corrections and temperature dependence of screening constants in H<sub>2</sub> and CO
- 2 - G. Berthier, A. Daoudi, J.P. Flament - J. Mol. Struct. (Theochem)- 166, 81 (1988)  
Natural orbitals in the CIPSI algorithm
- 3 - G. Berthier, J.P. Flament, M. Rérat - J. Mol. Struct. (Theochem)- 166, 97 (1988)  
Gauge-dependent ket calculations of dynamical polarizabilities of small molecules - Method and application to H<sub>2</sub>O
- 4 - M. Tadjeddine, J.P. Flament, C. Teichteil - J. Mol. Struct. (Theochem)- 166, 147 (1988)  
Ionization potentials of CH<sub>3</sub>I : ab initio calculations including spin-orbit coupling
- 5 - G. Boucekkine-Yaker, A. Boucekkine, J.P. Flament, G. Berthier - J. Mol. Struct. (Theochem)- 166, 193 (1988)  
Comparison of correlation effects from CI calculations including polarization or eccentric basis functions : BH, CH<sup>+</sup>, Be H<sup>-</sup>, as test cases
- 6 - M. Tadjeddine, J.P. Flament, C. Teichteil - Annales de Physique, supplément au vol. 13, 157 (1988)  
Analyse des états impliqués dans la photoprédissociation de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>
- 7 - M. Tadjeddine, J.P. Flament, C. Teichteil - Chem. Phys., 124, 13 (1988)  
Spin-orbit calculations of the molecular states of CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, related to photofragmentation experiments
- 8 - C. Barbier, G. Berthier, A. Daoudi, M. Suard - Theor. Chim. Acta, 73, 419 (1988)  
On the Fe-CO molecule
- 9 - A. Daoudi, M. Suard, J.C. Barthelat, G. Berthier - C.R. Acad. Sci. Paris, 306, 1337 (1988)  
Structure électronique de la molécule TiCO
- 10 - G. Berthier, A. Daoudi, M. Suard - J. Mol. Struct. (Theochem)- 171, 407 (1988)  
Electronic structure and bonding of transition metal complexes MCO (M = Cu, Fe, Ti)

## COMMUNICATIONS A DES CONGRES

- 11 - G. Berthier, M. Suard, A. Dahrouch, H. Mestdagh - 11th International Mass Spectrometry Conferences (Bordeaux 29/8 - 2/9/88)  
Association complexes of transition metal cations with hydrocarbons - A theoretical and experimental study

## THESE

- 12 - A. Daoudi Thèse d'Etat - 29 Février 88  
Systèmes métal-CO comme modèles de chimisorption - Interaction de configuration et orbitales naturelles

# LABORATOIRES DE RECHERCHE

## DIRECTION DES LABORATOIRES

### BIOLOGIE

Biochimie (BIOC)

### CHIMIE

Chimie Fine (DCF1)

Phosphore & Métaux Transition (DCPH)

Calculs Scientifiques (DCCS)

Synthèse Organique (DCSO)

Mécanismes Réactionnels (DCMR)

### MECANIQUE

Mécanique des Solides (LMS)

Météorologie Dynamique (LMD)

### PHYSIQUE

Solides Irradiés (SESI)

Optique Appliquée (LOA)

Optique Quantique (OPTQ)

Interfaces et Couches Minces (PICM)

Matière Condensée (PMC)

Biophysique (BIOP)

Milieux Ionisés (PMI)

Physique Théorique (CPHT)

Physique Nucléaire Hautes Energies (PNHE)

Utilisation des Lasers Intenses (LULI)

### MATHEMATIQUES

Mathématiques (MAT)

Mathématiques Appliquées (MAP)

### SCIENCES HUMAINES

Econométrie (CECO)

Epistémologie (CREA)

Recherche en Gestion (CRG)

### INFORMATIQUE

Informatique (LIX)

**DCCS** - 91128 Palaiseau Cedex  
Tél. (33)(1) 60 19 41 76 - Télex 601.596 F - Télécopieur 69.41.33.92