Institutional Repository - Research Portal
Dépôt Institutionnel - Portail de la Recherche
researchportal.unamur.be
University of Namur

RESEARCH OUTPUTS / RÉSULTATS DE RECHERCHE

Étude théorique de la structure de bandes des systèmes périodiques

Andre, Jean-Marie

Publication date:
1968

Link to publication

Citation for pulished version (HARVARD):
Andre, J-M 1968, 'Étude théorique de la structure de bandes des systèmes périodiques', Ph.D., Université Catholique de Louvain.

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

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

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

Download date: 03. Jul. 2025

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTÉ DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE QUANTIQUE

FACULTÉS UNIVERSITAIRES DE NAMUR
LABORATOIRE DE
CHIMIE THÉORIQUE APPLIQUÉE
RUE DE BRUXELLES 61
B-5000 NAMUR (BELGIQUE)
TÉL. 081 / 22 90 61

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STRUCTURE DE BANDES DES SYSTÈMES PÉRIODIQUES

Dissertation de Doctorat
Jean-Marie ANDRÉ

1968

Examinateurs MM. Les Professeurs

A. BRUYLANTS

J.C. JUNGERS

A. VAN TIGGELEN

M. VAN MEERSSCHE

G. LEROY

Qu'il me soit permis à la fin de ce travail d'exprimer mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur le Professeur LEROY pour l'intérêt profond qu'il a porté à mes recherches et pour le soutien qu'il m'a toujours accordé.

Je tiens également à exprimer ma sincère reconnaissance à tous les professeurs de la Faculté des Sciences qui ont contribué à ma formation scientifique; en particulier, j'exprime ma vive gratitude à Monsieur le Professeur VAN MEERSSCHE qui m'a initié à la chimie physique.

Enfin, je remercie l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture pour les mandats successifs qu'il m'a octroyé ainsi que l'Université Catholique de Louvain, le Ministère de l'Education Nationale et de la Culture, la Chambre de Commerce Suédoise en Belgique et au Luxembourg pour les subsides qui m'ont permis d'effectuer plusieurs séjours à l'étranger.

RESUME.

Nous proposons une méthode théorique permettant une étude quantitative de la structure de bandes des systèmes périodiques conjugués.

Cette méthode, la méthode des orbitales cristallines, réduit, grâce à l'utilisation du théorème de BLOCH, l'ordre élevé du déterminant séculaire des grands systèmes périodiques.

Reposant sur l'approximation monoélectronique, ce procédé exige la connaissance des éléments de matrice de l'opérateur du champ auto-cohérent du système considéré. Nous déduisons le formalisme complet de la méthode LCAO-SCF-CO et son schéma de calcul. En particulier, les phénomènes de divergence qui apparaissent si l'on sépare les termes d'interaction électronique et les termes de coeur de l'opérateur monoélectronique sont examinés en détail.

Deux applications sont décrites. Dans l'étude d'une chaîne polyénique infinie, nous reproduisons l'alternance entre les longueurs de liaison. Notre procédé est le seul à fournir ce résultat sans référence à l'expérience. La structure de bandes nous amène, de plus, à formuler une nouvelle théorie de l'évolution du spectre électronique des polyènes en fonction de la taille du système. Dans l'étude du graphite, les caractéristiques électroniques sont reproduites correctement et notre procédé permet de distinguer les propriétés d'un plan de graphite de celles du cristal réel.

SAMENVATTING.

Wij stellen een teoretische metode voor, om kwantitatief de bandenstruktuur van gekonjugeerde periodieke systemen te bestuderen.

Dank zij het gebruik van de stelling van BLOCH, verlaagt deze metode de hoge orde van de seculaire determinant in grote periodieke systemen.

Gesteund op de mono-elektronische benadering, vereist dit procédé de kennis van de matrixelementen van de self-consistent-field-operator van het beschouwde systeem. Wij ontwikkelen volledig het formalisme van de LCAO-SCF-CO-metode, evenals haar rekenschema. De divergentieproblemen, die optreden, indien men de elektronen-wisselwerkingstermen en de core-termen scheidt, worden bijzonder nauwkeurig onderzocht.

Wij beschrijven twee toepassingen. In de studie van een oneindige polyeenketen, wordt de afwisseling tussen de bindingslengten weergegeven. Ons procédé is het enige, dat dit resultaat bereikt zonder beroep te doen op het experiment. Bovendien leidt de bandenstruktuur ons tot de formulering van een nieuwe teorie over de evolutie van het elektronisch spektrum van de polyenen in funktie van hun lengte. In de studie van grafiet, worden de elektronische karakteristieken korrekt voorspeld, en ons procédé laat toe de eigenschappen van een grafiet-vlak te onderscheiden van die van het werkelijke kristal.

INTRODUCTION.

Du point de vue théorique, un cristal ou un système périodique infini est une molécule géante caractérisée par une symétrie de translation.

Dans l'approximation du modèle indépendant, chaque électron est décrit par une orbitale décrivant sa position et son énergie dans le champ moyen des noyaux et des autres électrons du système. En passant d'un système moléculaire à un cristal, les niveaux monoélectroniques convergent l'un vers l'autre et donnent naissance à une série de bandes d'énergie caractéristiques du cristal infini.

La structure de ces bandes électroniques permet la détermination de toutes les caractéristiques énergétiques. En particulier, le premier potentiel d'ionisation et l'électroaffinité peuvent être assimilés respectivement aux énergies de la dernière orbitale occupée de la bande de valence et de la première orbitale inoccupée de la bande de conduction et la différence entre ces deux quantités est une mesure de la première énergie d'excitation du système. De plus, les populations électroniques et les largeurs de bandes interdites sont fondamentales dans l'interprétation des propriétés magnétiques et conductrices des solides.

Le but du présent travail est de proposer une méthode permettant une étude quantitative de la structure de bandes des systèmes périodiques conjugués. Après une étude critique des différents procédés utilisés en physique de l'état solide, nous déduisons le formalisme de la méthode des orbitales cristallines que nous appliquons ensuite à l'étude des propriétés électroniques et des caractéristiques énergétiques d'une chaîne polyénique infinie et du cristal de graphite.

CHAPITRE I : LES PRINCIPALES METHODES UTILISEES EN PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE.

I.1. La théorie des orbitales dans le traitement théorique des systèmes polyélectroniques.

Jusqu'à la fin du 19ème siècle, on admettait généralement que la matière était constituée d'atomes, insécables par définition. La découverte du rayonnement cathodique par THOMSON en 1897 et les résultats de RUTHERFORD en 1911 sur la diffraction des particules α amenèrent à postuler l'existence de noyaux positifs et d'électrons négatifs en interaction électrostatique.

La théorie atomique de BOHR constitue le premier essai satisfaisant d'interprétation du mouvement des électrons dans les atomes. Remarquant l'analogie entre les dimensions d'un moment angulaire et la constante de PLANCK, il proposait un postulat de quantification imposant aux électrons d'un atome de se mouvoir sur des circonférences remplissant la condition:

$$(\vec{p}.\vec{r}) = n \frac{h}{2\pi} \qquad (I-1)$$

Combinant cette dernière avec les relations de la Mécanique Classique :

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{e^2}{a} \qquad (I-2)$$

et

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{a} \qquad (I-3)$$

BOHR expliquait remarquablement la structure du spectre de l'hydrogène atomique, retrouvait la constante de RYDBERG et ouvrait le domaine de l'atomistique moderne.

La théorie de BOHR a donné naissance à deux idées fécondes : le concept d'orbites électroniques définies et la relation étroite entre la répartition des électrons dans les atomes et la structure de la matière.

Malheureusement, cette théorie n'est vérifiée que pour les systèmes monoélectroniques : l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes. Cette limitation est due essentiellement au fait que la théorie de BOHR est un mélange de notions classiques et quantiques. Bien vite, il apparut nécessaire d'abandonner les notions classiques en généralisant les conceptions quantiques de BOHR.
Cette généralisation fut accomplie indépendamment en 1925 par SCHRODINGER, HEISENBERG et DIRAC dont les théories étaient vérifiées expérimentalement dès 1926 par DAVISSON et GERMER. Un des résultats importants de la nouvelle théorie quantique fut l'abandon de la notion d'orbite. Les relations d'incertitude d'HEISENBERG imposent, en effet, l'impossibilité de déterminer, a priori, la position et la vitesse d'un électron et il nous est désormais impossible d'observer le mouvement individuel d'un électron. Tous les renseignements possibles sont contenus dans une fonction d'état du système, appelée fonction d'onde. Le carré de son module nous renseigne sur la probabilité de trouver le système dans une configuration donnée. La notion d'orbite ou de trajectoire est remplacée par celle de probabilité d'existence de certaines configurations du système.

La fonction d'onde du système est solution d'une équation différentielle appelée "équation de SCHRODINGER" :

$$H \Psi = E \Psi \qquad \text{(I-4)}$$

Dans le cadre de l'approximation de BORN et OPPENHEIMER et en ne considérant que les interactions coulombiennes entre électrons et noyaux, l'hamiltonien d'un système, dans un état stationnaire, s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^{n} \left(- \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}}\right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \frac{e^2}{r_{ii'}}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \frac{Z_p Z_q e^2}{r_{pq}} \qquad \text{(I-5)}$$

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

Les solutions exactes de l'équation de SCHRODINGER indépendante du temps ne peuvent, à l'heure actuelle, être obtenues que dans le cas des systèmes monoélectroniques. Il est, dès lors, nécessaire de recourir à des méthodes d'approximation pour déterminer les fonctions d'onde des états stationnaires d'un système polyélectronique.

Le procédé qui s'est avéré le plus utile repose sur le théorème des variations. Il est, en effet, aisé de montrer que les énergies associées aux états stationnaires d'un système sont des limites inférieures pour les valeurs moyennes de l'énergie obtenues à partir d'une fonction approchée. Il est possible, dès lors, d'introduire dans une fonction d'essai un ou

plusieurs paramètres variationnels qui peuvent, par minimisation, faire converger la solution approchée vers la solution réelle.

Une forme d'essai généralement utilisée pour la fonction d'onde est le produit de fonctions monoélectroniques appelées orbitales par analogie avec les orbites de l'atome de BOHR. Cette situation correspond, physiquement, à un modèle de particules indépendantes et se traduit par un hamiltonien monoélectronique de la forme :

$$h_i = - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + V_i \qquad \text{(I-6)}$$

V_i peut s'interpréter comme le potentiel électrique moyen que ressent l'électron i.

Ce procédé dû à HARTREE[1], ne tient pas compte du principe de PAULI. SLATER[2] a amélioré l'idée de HARTREE en approchant la fonction d'onde par un déterminant construit sur des spins-orbitales, produits de fonctions d'espace et de fonctions de spins:

$$\Psi = A\ \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)....\phi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\phi_n(2n)\beta(2n) \qquad \text{(I-7)}$$

Il faut remarquer ici qu'une fonction du type (I-7) n'est fonction propre de l'opérateur S_z^2 que si l'on utilise deux fois la même orbitale associée à deux fonctions de spins différentes.

On peut obtenir les meilleures spins-orbitales de la fonction (I-7), en résolvant la pseudo-équation aux valeurs propres de HARTREE-FOCK[3] :

$$h^{HF}\ \phi_i = \varepsilon_i\ \phi_i \qquad \text{(I-8)}$$

où

$$h^{HF}(1)\ \phi_i(1) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_1^2\ \phi_i(1) - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{1p}}\ \phi_i(1) \qquad (I\text{-}9)$$

$$+ \sum_j \{\int \phi_j^*(2) \left|\frac{1-P_{12}}{r_{12}}\right| \phi_j(2) dv_2\}\ \phi_i(1)$$

Si les orbitales sont doublement occupées, on a explicitement:

$$h^{HF}(1)\ \phi_i(1) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_1^2\ \phi_i(1) - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{1p}}\ \phi_i(1)$$

$$+ \sum_j \{[2\int \phi_j^*(2)\ \phi_j(2)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ dv_2]\ \phi_i(1)$$

$$- [\int \phi_j^*(2)\ \phi_i(2)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ dv_2]\ \phi_j(1)\} \qquad (I\text{-}10)$$

SLATER[4] a discuté en détail l'interprétation de l'équation(I-10): le troisième terme représente évidemment l'énergie potentielle électrostatique d'un électron dans un état i soumis au champ moyen des autres électrons; le quatrième terme, le terme d'échange, possède une origine quantique sans analogie classique. Ce terme réduit l'interaction électrostatique des électrons et reflète le principe de PAULI qui interdit à deux électrons de spins parallèles de se trouver dans le voisinage l'un de l'autre. Enfin, les énergies d'orbitales peuvent être reliées à des potentiels d'ionisation par le théorème de KOOPMANS[5].
Dans le déterminant de SLATER, la relation avec les orbites de BOHR est devenue assez vague. Il apparait, en effet, que dans les produits antisymétrisés, nous n'avons plus de correspondance biunivoque entre électrons et orbitales. Par contre, nous gardons la possibilité de visualiser la structure d'un atome ou d'une molécule en utilisant des orbitales doublement occupées.

On peut d'ailleurs décrire le système périodique des éléments sur cette base.
Signalons, enfin, qu'il n'existe pas de correspondance univoque entre fonction d'onde et orbitale. En effet, toute transformation unitaire modifie les orbitales sans transformer les fonctions d'onde. C'est ainsi que, dans les molécules, on peut utiliser des orbitales, soit délocalisées sur l'ensemble des noyaux, soit localisées autour des coeurs, des liaisons et des paires libres des atomes constituants.

En conclusion, on peut dire que l'approximation du modèle indépendant fournit un langage pour décrire le mouvement des électrons dans les atomes, les molécules ou les solides. Si on veut obtenir des données quantitatives, il est nécessaire de résoudre les équations de HARTREE-FOCK.
Celles-ci sont très difficilement solubles dans le cas des solides et il est nécessaire de simplifier la forme de l'équation monoélectronique (I-10); nous montrons dans le paragraphe 2 les procédés utilisés en physique de l'état solide.
Par contre, même la théorie élaborée de HARTREE-FOCK ne calcule que 99,5% de la valeur expérimentale de l'énergie de l'état fondamental. Si cet accord est satisfaisant, l'erreur est du même ordre de grandeur que les différences énergétiques que l'on peut mesurer. Ceci montre la nécessité de surpasser la théorie originale de HARTREE-FOCK en tenant compte de la corrélation électronique. Nous décrirons dans le paragraphe 3 les procédés proposés dans ce but.

I.2. La théorie des bandes dans les systèmes périodiques infinis.

I.2.1. Le théorème de BLOCH et les zones de BRILLOUIN.

Avant d'examiner les méthodes d'approximation utilisées pour résoudre l'équation monoélectronique, il est nécessaire de simplifier le problème en tenant compte de la périodicité caractéristique des cristaux. Tout système périodique infini possède, en effet, une symétrie de translation que l'on peut caractériser par trois vecteurs $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ délimitant une maille primitive du cristal.
Le réseau cristallin est alors représenté par un ensemble de noeuds définis par la relation :

$$\vec{A}\, n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \qquad \text{(I-11)}$$

avec n_1, n_2, n_3 entiers.

L'expression (I-11) peut se mettre sous la forme matricielle:

$$A\, n = \begin{vmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{vmatrix} \qquad \text{(I-12)}$$

De plus, il est avantageux de considérer un réseau réciproque construit sur trois vecteurs de base $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$, remplissant les conditions:

$$(\vec{a}_i, \vec{b}_j) = 2\pi\, \delta_{ij} \qquad \text{(I-13)}$$

Le réseau réciproque possède ainsi l'ensemble de noeuds:

$$\vec{B}\, m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \qquad \text{(I-14)}$$

qui s'exprime en langage matriciel de façon analogue à (I-12):

$$m\ B = (m_1, m_2, m_3) \begin{vmatrix} b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z} \end{vmatrix} \qquad \text{(I-15)}$$

L'équation (I-13) se met plus simplement sous la forme:

$$A.B = 2\pi\ 1 \qquad \text{(I-16)}$$

Les vecteurs de base du réseau réciproque peuvent, dès lors, s'obtenir facilement à partir des vecteurs du réseau direct par une inversion de matrice.
En effet,

$$A\ B = 2\pi\ 1$$

$$A^{-1}\ A\ B = A^{-1}\ 2\pi\ 1$$

$$1\ B = 2\pi\ A^{-1}\ 1$$

$$B = 2\pi\ A^{-1} \qquad \text{(I-17)}$$

A partir de ces considérations, on définit un opérateur de translation $T(\vec{A}n)$ tel qu'il agisse sur une fonction $f(\vec{r})$ en fournissant la valeur de cette fonction au point $(\vec{r} + \vec{A}n)$:

$$T(\vec{A}n)\ f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{A}n) \qquad \text{(I-18)}$$

Pour un système périodique, caractérisé par les vecteurs $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$, l'opérateur de translation T commute avec l'hamiltonien monoélectronique.

Soit:

$$T(\vec{An})\ \{h(\vec{r})\ \phi(\vec{r})\} = h(\vec{r} + \vec{An})\ \phi(\vec{r} + \vec{An}) \qquad (I\text{-}19)$$

si on admet la périodicité du potentiel:

$$h(\vec{r} + \vec{An}) = h(\vec{r}) \qquad (I\text{-}20)$$

(I-19) s'écrit maintenant:

$$T(\vec{An})\ \{h(\vec{r})\ \phi(\vec{r})\} = h(\vec{r})\ T(\vec{An})\ \phi(\vec{r}) \qquad (I\text{-}21)$$

L'équation (I-21) définit la condition de commutation des opérateurs T et h.
Il faut remarquer que la relation "cruciale" est l'équation(I-20). L'opérateur monoélectronique contient, en effet, des termes de répulsion électronique et d'échange. On voit immédiatement que le potentiel de répulsion électronique est périodique grâce à la périodicité de la densité électronique; le potentiel d'échange, par son caractère non local, nécessite un examen plus approfondi.

En effet, si l'on associe l'opérateur de translation au déplacement d'une seule coordonnée (1), par exemple, on peut écrire:

$$T(\vec{An})\ \{\sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}_2)\ \frac{P_{12}}{|\vec{r}_{12}|}\ \phi_j(\vec{r}_2)\ dv_2\}\ \phi_i(\vec{r}_1) \qquad (I\text{-}22)$$

$$= T(\vec{An})\ \{\sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}_2)\ \phi_i(\vec{r}_2)\ \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\ dv_2\}\ \phi_j(\vec{r}_1) \qquad (I\text{-}23)$$

$$= \{\sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}_2)\ \phi_i(\vec{r}_2)\ \frac{1}{|\vec{r}_1 + \vec{An} - \vec{r}_2|}\ dv_2\}\ \phi_j(\vec{r}_1 + \vec{An}) \qquad (I\text{-}24)$$

En changeant l'origine de l'intégration sur les coordonnées (2) de $\vec{An}$, on ne modifie pas la valeur de l'intégrale, et on obtient ainsi l'équation (I-26):

$$(I\text{-}22) = \{\sum_j \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}_2+\vec{An})\ \phi_i(\vec{r}_2+\vec{An})}{|\vec{r}_1+\vec{An}-\vec{r}_2-\vec{An}|}\, dv_2\}\ \phi_j(\vec{r}_1+\vec{An}) \qquad (I\text{-}25)$$

$$= \{\sum_j \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}_2)\ \phi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{12}|}\, dv_2\}\ T(\vec{An})\ \phi_j(\vec{r}_1) \qquad (I\text{-}26)$$

qui vérifie les propriétés de commutation du potentiel d'échange et de l'opérateur de translation.

Puisque l'opérateur monoélectronique h et l'opérateur de translation commutent, ils admettent le même système de fonctions propres, et il est normal de choisir les orbitales parmi les fonctions propres de l'opérateur de translation.

BLOCH[6] a montré que ces fonctions propres pouvaient s'écrire:

$$\phi(\vec{r} + \vec{An}) = T(\vec{An})\ \phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{An}}\ \phi(\vec{r}) \qquad (I\text{-}27)$$

L'expression (I-27) peut encore se simplifier et l'on peut prendre pour fonctions propres de l'opérateur de translation des fonctions de la forme:

$$\phi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}\ u(\vec{k}, \vec{r}) \qquad (I\text{-}28)$$

si $u(\vec{k}, \vec{r})$ possède la périodicité du réseau.
L'équation (I-28) montre que les orbitales cristallines $\phi(\vec{k},\vec{r})$ sont caractérisées par un vecteur d'onde $\vec{k}$, défini dans l'espace réciproque. En chaque point de cet espace réciproque, on peut, dès lors, définir une orbitale cristalline satisfaisant le théorème de BLOCH (I-27) à laquelle est associée une énergie monoélectronique $\varepsilon(\vec{k})$. Nous verrons dans la suite comment préciser les valeurs de $\varepsilon(\vec{k})$.

Le raisonnement ci-dessus concerne un cristal parfait, infini dans les trois directions de l'espace. L'ensemble des opérateurs de translation $T(\vec{A}n)$ est d'ordre infini. En vue d'étudier un cristal réel de dimensions finies, il est nécessaire d'introduire des conditions aux limites. Toutefois, vu le faible nombre d'atomes en surface du cristal, il est normal de penser que ces conditions aux limites ont peu d'influence sur le comportement global du système et il est ainsi licite d'utiliser les conditions les plus commodes au point de vue mathématique. On utilise universellement les conditions périodiques de BORN-VON KARMAN[7].
Leur interprétation physique se conçoit le plus facilement en examinant une chaîne de N atomes identiques. Si le nombre d'atomes N est très grand, le comportement d'une chaîne ouverte ou fermée est identique. Les effets des limites ne s'étendent, en effet, que sur quelques atomes. Ainsi, si l'on considère une chaîne ouverte, on peut traiter le problème théorique comme une chaîne cyclique, en admettant que l'orbitale reprend périodiquement la même valeur après N atomes. Ceci permet d'utiliser un ensemble d'opérateurs d'ordre fini. Dans l'étude des propriétés de cette chaîne ouverte, il est nécessaire de prendre un nombre d'atomes N suffisamment grand pour que les résultats en soient indépendants. Dans ces conditions, le problème sera traité correctement, excepté en ce qui concerne les effets de surface, aspect important que nous négligerons au cours de ce travail.

Dans le cas tridimensionnel, on définit par analogie un domaine cyclique délimité par les arêtes $N_1\vec{a}_1$, $N_2\vec{a}_2$, $N_3\vec{a}_3$ et contenant ainsi $N = N_1.N_2.N_3$ cellules unitaires. Si ce domaine est suffisamment grand et possède dans chaque direction des dimensions macroscopiques, plutôt qu'atomiques, nous pouvons être sûrs que les résultats physiques obtenus seront indépendants de N.

Au point de vue formel, l'application des conditions aux limites de BORN-VON KARMAN revient à écrire:

$$\phi(\vec{r} + N_1\vec{a}_1 + N_2\vec{a}_2 + N_3\vec{a}_3) = \phi(\vec{r}) \qquad \text{(I-29)}$$

De ces conditions associées au théorème de BLOCH (I-27), découle directement:

$$e^{i\vec{k}N\vec{a}_1} = e^{i\vec{k}N\vec{a}_2} = e^{i\vec{k}N\vec{a}_3} = 1 \qquad \text{(I-30)}$$

si l'on précise $\vec{k}$:

$$\vec{k} = \kappa_1\vec{b}_1 + \kappa_2\vec{b}_2 + \kappa_3\vec{b}_3 \qquad \text{(I-31)}$$

les conditions (I-30) imposent automatiquement:

$$\kappa_1 N_1 = m_1 \qquad m_1 = \text{entier}$$
$$\kappa_2 N_2 = m_2 \qquad m_2 = \text{entier}$$
$$\kappa_3 N_3 = m_3 \qquad m_3 = \text{entier}$$

et les seules valeurs possibles de $\vec{k}$ s'obtiennent immédiatement:

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\vec{b}_3$$

$$= N^{-1}(m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3) \qquad \text{(I-32)}$$

Les opérateurs de translation $T(\vec{A}n)$ sont des opérateurs cycliques d'ordre N.

En effet:

$$T(N\vec{A}) = T^N(\vec{A})$$

$$T(N\vec{A})\ \phi(\vec{r}) = T^N \phi(\vec{r})$$

$$= \phi(\vec{r} + N\vec{A})$$

$$= 1.\phi(\vec{r}) \qquad \text{(I-33)}$$

d'où

$$(T^N - 1) = 0 \qquad \text{(I-34)}$$

Pour des groupes finis, on peut définir aisément les opérateurs de projection correspondant aux translations par la technique de LOWDIN[8]:

$$O_k = N^{-1} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{A}n}\ T(-\vec{A}n) \qquad \text{(I-35)}$$

Il est aisé de montrer que les opérateurs de projection satisfont les relations suivantes:

$$O_k^2 = O_k \qquad \text{(I-36)}$$

$$O_k\, O_\ell = 0 \qquad \text{si } k \neq \ell \qquad \text{(I-37)}$$

$$O_k\, \Omega\, O_\ell = 0 \qquad \text{si } k \neq \ell \qquad \text{(I-38)}$$

Ω est un opérateur quelconque

$$O_k^+ = O_K \qquad \text{(I-39)}$$

Le formalisme très simple des opérateurs de projection permet de démontrer plusieurs théorèmes nécessaires dans les applications pratiques.

Une fonction de BLOCH s'écrit plus simplement sous la forme:

$$\phi(\vec{k},\vec{r}) = O_k \, \phi(\vec{r}) \qquad \text{(I-40)}$$

L'opérateur de projection (O_k) "sélectionne" dans la fonction $\phi(\vec{r})$ la composante qui obéit au théorème de BLOCH avec le vecteur d'onde $\vec{k}$.

Dès lors, les orbitales cristallines appartenant à deux points différents de l'espace k sont orthogonales. En effet:

$$\begin{aligned} \langle \phi(\vec{k},\vec{r}) | \phi(\vec{k}',\vec{r}) \rangle &= \langle O_k \phi(\vec{r}) | O_{k'} \phi(\vec{r}) \rangle \\ &= \langle \phi(\vec{r}) | O_k^{+} O_{k'} | \phi(\vec{r}) \rangle \\ &= \langle \phi(\vec{r}) | \phi(\vec{r}) \rangle \delta_{kk'} \end{aligned} \qquad \text{(I-41)}$$

De plus, dans ces conditions, elles n'interagissent pas:

$$\begin{aligned} \langle \phi(\vec{k},\vec{r}) | h | \phi(\vec{k}',\vec{r}) \rangle &= \langle O_k \phi(\vec{r}) | h | O_{k'} \phi(\vec{r}) \rangle \\ &= \langle \phi(\vec{r}) | O_k^{+} \, h \, O_{k'} | \phi(\vec{r}) \rangle \\ &= \langle \phi(\vec{r}) | O_k \, h \, O_k | \phi(\vec{r}) \rangle \delta_{kk'} \end{aligned} \qquad \text{(I-42)}$$

Ce théorème présente des conséquences importantes pour préciser les probabilités de transition entre différents états ou pour élaborer un procédé d'interaction de configuration.

Il est également intéressant de préciser l'évolution des énergies monoélectroniques $\varepsilon(\vec{k})$ lorsque l'on passe d'un point à un autre dans l'espace réciproque.
Les bandes d'énergie $\varepsilon(\vec{k})$ sont symétriques vis-à-vis du point $k = 0$.

En effet:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \langle\phi(\vec{k},\vec{r})|h|\phi(\vec{k},\vec{r})\rangle = \langle\phi(\vec{r})|O_k^+ \; h \; O_k|\phi(\vec{r})\rangle \quad \text{(I-43)}$$

$$\varepsilon(-\vec{k}) = \langle\phi(-\vec{k},\vec{r})|h|\phi(-\vec{k},\vec{r})\rangle = \langle\phi(\vec{r})|O_k \; h \; O_k^+|\phi(\vec{r})\rangle \quad \text{(I-44)}$$

puisque

$$O_k^+ = O_k$$

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(-\vec{k}) \quad \text{(I-45)}$$

La courbe d'énergie $\varepsilon(\vec{k})$ est périodique dans l'espace réciproque.
Si $\vec{K}$ représente une translation du réseau réciproque,

$$\phi(\vec{k},\vec{r}) = O_k \; \phi(\vec{r}) \quad \text{(I-46)}$$

$$\phi(\vec{k}+\vec{K},\vec{r}) = O_{k+K} \; \phi(\vec{r}) \quad \text{(I-47)}$$

$$O_{k+K} = N^{-1} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{A}n} \; e^{i\vec{K}\vec{A}n} \; T(-\vec{A}n)$$

$$= N^{-1} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{A}n} \; T(-\vec{A}n) = O_k \quad \text{(I-48)}$$

on voit que

$$\phi(\vec{k},\vec{r}) \equiv \phi(\vec{k}+\vec{K},\vec{r}) \quad \text{(I-49)}$$

et

$$\varepsilon(\vec{k}) \equiv \varepsilon(\vec{k}+\vec{K}) \quad \text{(I-50)}$$

L'équation (I-50) nous apprend que les bandes d'énergie $\varepsilon(\vec{k})$ sont périodiques dans l'espace réciproque et, dès lors, tout volume égal à celui de la maille réciproque contient tous les états monoélectroniques d'un électron évoluant dans un champ de potentiel périodique. Comme il ressort de l'équation (I-32), ce volume contient N états correspondant à N extrémités possibles du vecteur $\vec{k}$. BRILLOUIN a proposé de choisir ce polyèdre d'une façon bien particulière. Dans le langage de bandes d'énergie, l'équation (I-50) montre que deux points $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ séparés par une translation du réseau réciproque sont équivalents.

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K} \qquad \text{(I-51)}$$

En imposant la condition supplémentaire $|\vec{k}'|^2 = |\vec{k}|^2$, BRILLOUIN obtient les équations des plans qui bissectent normalement les lignes joignant l'origine aux noeuds les plus proches du réseau. Le polyèdre compris entre ces plans est connu comme la première zone de BRILLOUIN et sert à représenter tous les états monoélectroniques possibles dans un système. Les équations de ces plans sont:

$$|\vec{k}'|^2 = |\vec{k}|^2 = |\vec{k} + \vec{K}|^2 \qquad \text{(I-52)}$$

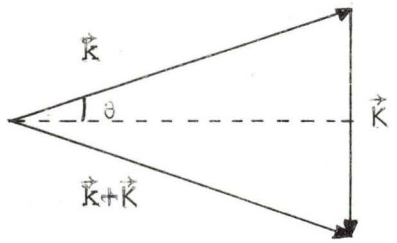
ou encore

$$2(\vec{k},\vec{K}) = (\vec{K},\vec{K}) \qquad \text{(I-53)}$$

Il est remarquable de constater que l'équation (I-53) correspond aux conditions de diffraction de BRAGG. En effet, la représentation graphique (I-1) montre clairement que si $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ et $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$

$$|\vec{K}| = 2|\vec{k}| \sin\theta \qquad \text{(I-54)}$$

Figure I-1.



Or, il est bien connu que tout vecteur du réseau réciproque est relié à la distance d entre plans parallèles du réseau direct par la relation:

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi m}{d} \qquad \text{(I-55)}$$

en se rappelant que $\vec{k}$ est un vecteur d'onde relié à la longueur d'onde:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \text{(I-56)}$$

on obtient sans difficulté:

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi m}{d} = 2\,\frac{2\pi}{\lambda}\,\sin\theta \qquad \text{(I-57)}$$

d'où

$$2d\,\sin\theta = m\lambda \qquad \text{(I-58)}$$

L'expression (I-58) est la condition de BRAGG.

En résumé, la symétrie de translation du réseau direct permet de choisir les solutions de l'équation monoélectronique parmi les fonctions propres des opérateurs de translation. Les énergies associées à ces orbitales se groupent par bandes d'énergie, périodiques dans l'espace réciproque. Si l'on se choisit une cellule élémentaire, la première zone de BRILLOUIN par exemple, et si l'on fixe les conditions aux limites de BORN-VON KARMAN, il est facile d'énumérer tous les états monoélectroniques d'un électron évoluant dans un champ de forces périodiques. Le problème est de déterminer la fonction $\varepsilon(\vec{k})$ dans la première zone de BRILLOUIN. Dans les paragraphes suivants, nous résumerons les principales méthodes d'approximation de l'équation monoélectronique de HARTREE-FOCK.

I.2.2. La méthode de l'électron libre (Free electron Model : FE)

Le procédé le plus simple de résolution de l'équation monoélectronique (I-8), consiste à étudier l'ensemble des électrons comme un gaz d'électrons sans interaction[9]. En effet, si nous considérons, par exemple, un système infini constitué d'atomes de carbone dans un état d'hybridation sp^2 comme dans les longs polyènes, les deux électrons de la couche (1s) du carbone sont fortement localisés autour des noyaux, trois autres électrons sont utilisés dans les hybrides trigonales et, dès lors, localisés entre les coeurs d'atomes. Le sixième électron ne possède pas de place définie dans la chaîne et sera par conséquent délocalisé sur tout l'ensemble du système. Ceci revient à considérer un potentiel peu variable et à la limite constant.

Dans ces conditions, l'équation de HARTREE-FOCK devient:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_1^2\,\phi_i(1) + V_o\,\phi_i(1) = \varepsilon_i\,\phi_i(1) \qquad \text{(I-59)}$$

avec

$$V_o\,\phi_i(1) = \left\{\sum_j \int |\phi_j(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}}\,dv_2\right\}\phi_i(1)$$

$$+\left\{\sum_j \int \phi_j^*(2)\,\phi_i(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,dv_2\right\}\phi_j(1) - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}}\,\phi_i(1)$$

(I-60)

Remarquons que, d'après l'équation précédente, et, contrairement à ce qui est généralement admis, le modèle de l'électron libre ne néglige pas les effets de répulsion et d'échange, mais les considère implicitement dans un potentiel constant. On peut ainsi admettre formellement qu'une partie de l'interaction électronique est introduite dans l'expression (I-59).

Les solutions de BLOCH s'obtiennent aisément dans ce cas et s'écrivent:

$$\phi_n^{FE}(\vec{k},\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\,e^{i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} \qquad \text{(I-61)}$$

en posant:

$$\varepsilon_i^{FE} = \varepsilon_i - V_o$$

$$\varepsilon^{FE}(n,\vec{k}) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\,|\vec{k}+\vec{K}n|^2 \qquad \text{(I-62)}$$

Dans le cas général, la méthode de l'électron libre présente un intérêt considérable car elle permet de définir aisément diverses notions intéressantes. Si nous considérons un cristal de N mailles et de Z électrons libres par maille, il est aisé d'obtenir le rayon de la sphère de FERMI, sphère

à l'intérieur de laquelle tous les états monoélectroniques sont doublement occupés,

$$k_F = (3\pi^2 ZN)^{1/3} \qquad \text{(I-67)}$$

et la valeur du niveau de FERMI:

$$\varepsilon_F = \frac{h^2 k_F^2}{8\pi^2 m} \qquad \text{(I-68)}$$

Enfin, ce modèle permet d'obtenir une estimation des effets d'échange: le terme d'échange peut, en effet, s'écrire :

$$\{\sum_j \int \phi_j^*(2)\ \phi_i(2)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ dv_2\}\ \phi_j(1) \qquad \text{(I-69)}$$

avec

$$\phi_j(1) = \frac{1}{\sqrt{V}}\ e^{i\vec{k}_j\vec{r}_1}$$

$$\phi_i(2) = \frac{1}{\sqrt{V}}\ e^{i\vec{k}_i\vec{r}_2}$$

L'équation (I-69) prend alors la forme suivante:

$$\frac{e^2}{V} \sum_j e^{i\vec{k}_j\vec{r}_1} \int \frac{e^{i(\vec{k}_i-\vec{k}_j)\vec{r}_2}}{r_{12}}\ dv_2 = A_k\ \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}_1}}{\sqrt{V}} \qquad \text{(I-70)}$$

L'intégration est due à DIRAC[10] qui précise la constante A_k:

$$A_k = 0.306\ \frac{e^2}{r_s}\ [2 + \frac{1}{\alpha}\ (1-\alpha^2)\ \log|\frac{1+\alpha}{1-\alpha}|] \qquad \text{(I-71)}$$

avec

$$\alpha = \frac{k}{k_F}$$

$$\frac{4\pi^2}{3}\ r_s^3 = V/N$$

Le terme de COULOMB correspond à une répulsion d'une densité électronique uniforme et constante contrebalancée par l'ensemble positif des coeurs. On voit donc que les solutions du modèle de l'électron libre sont fonctions propres de l'opérateur d'échange et sont donc des solutions de HARTREE-FOCK possédant l'énergie:

$$\varepsilon^{FE-HF}(n,\vec{k}) = \frac{h^2}{8\pi^2 m} |\vec{k}-\vec{K}n|^2 - e^2|\vec{k}_F|\{2 + \frac{1-\alpha^2}{\alpha} \log \frac{1+\alpha}{1-\alpha}|\} \qquad (I-72)$$

De plus, il est bien connu que la forme des orbitales dépend peu du potentiel électrique du système. On peut donc admettre que les orbitales de l'électron libre sont une bonne approximation des orbitales de HARTREE-FOCK du système réel et l'on peut obtenir une valeur de l'énergie d'échange totale égale, d'après l'équation (I-71), à la moitié de la valeur moyenne de A_k pour tous les électrons. D'après WIGNER[11],

$$E_{échange} = - 0.458 \frac{e^2}{r_s} = - 4\pi e^2 k_F V$$

En conclusion, il faut noter que le modèle de l'électron libre développé par SOMMERFELD et BETHE pour l'étude des cristaux métalliques a été d'une importance particulière dans la compréhension des propriétés des électrons de valence dans les systèmes infinis. De plus, ce modèle fournit des expressions analytiques simples pour certaines grandeurs intéressantes comme le niveau de FERMI.

Par contre, ce modèle n'est pas assez rigoureux pour des études correctes mais, dans les théories plus élaborées, il est utile pour estimer les effets d'échange et de corrélation. SLATER[12] a même proposé d'utiliser systématiquement ce potentiel d'échange dans les molécules. Signalons, enfin, que dans la théorie des systèmes moléculaires conjugués, ce modèle a été développé beaucoup plus tardivement par KUHN[13], BAYLISS[14]

et qu'un modèle ramifié[15] plus exact fournit de bons résultats tant en ce qui concerne les valeurs énergétiques que les densités électroniques.

I.2.3. La méthode des électrons presque libres.

(Nearly Free Electron Model : NFE)

Dans la théorie des électrons libres, les spins-orbitales présentent un spectre énergétique continu; la théorie des électrons presque libres permet de rendre compte des modifications de ce spectre lorsque le cristal possède un potentiel périodique non constant.

Ainsi, l'équation de HARTREE-FOCK peut s'écrire:

$$h^{eff.}\ \phi_i(1) = \varepsilon_i\ \phi_i(1) = \{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_i^2 + V(1)\}\ \phi_i(1) \qquad \text{(I-73)}$$

et, en toute généralité, le potentiel périodique se décompose en série de FOURIER.

$$V(i) = -\sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \sum_j \frac{\int \phi_j^*(2)(1-P_{i2})\phi_j(2)dv_2}{r_{i2}}$$

$$= \sum_K u_K\ e^{-i\vec{K}\vec{r}_i} \qquad \text{(I-74)}$$

$$= V_o + \sum_{K\neq 0} u_K\ e^{-i\vec{K}\vec{r}_i} \qquad \text{(I-75)}$$

Si l'amplitude des composantes est suffisamment faible, l'équation (I-73) peut être résolue par la méthode des perturbations à partir des fonctions non perturbées, solutions de l'équation des électrons libres:

$$H_o\ \phi(\vec{k},n) = \{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_i^2 + V_o\}\ \phi^{FE}(\vec{k},n)$$

$$= \varepsilon^{FE}(\vec{k},n)\ \phi^{FE}(\vec{k},n) \qquad \text{(I-76)}$$

Les énergies du système perturbé sont, au premier ordre, identiques aux énergies de l'électron libre.

$$\varepsilon^{NFE}(n,\vec{k}) = \langle\phi^{FE}(\vec{k},n)|H_o + \sum_K u_K\ e^{-i\vec{K}\vec{r}}|\phi^{FE}(\vec{k},n)\rangle \qquad \text{(I-77)}$$

$$= \langle\phi^{FE}(\vec{k},n)|H_o|\phi^{FE}(\vec{k},n)\rangle + \langle\phi^{FE}(\vec{k},n)|H'|\phi^{FE}(\vec{k},n)\rangle \qquad \text{(I-78)}$$

$$= \varepsilon^{FE}(\vec{k},n) + \langle\phi^{FE}(\vec{k},n)|H'|\phi^{FE}(\vec{k},n)\rangle \qquad \text{(I-79)}$$

L'élément de matrice dû à la perturbation est nul et

$$\varepsilon^{NFE}(\vec{k},n) = \varepsilon^{FE}(\vec{k},n) \qquad \text{(I-80)}$$

Les orbitales de la méthode de l'électron presque libre correspondantes sont:

$$\phi^{NFE}(\vec{k},n) = \phi^{FE}(\vec{k},n) + \sum_{\substack{(\vec{k},n)' \\ \neq(\vec{k},n)}} \frac{\langle\phi^{FE}(\vec{k}',n')|H'|\phi^{FE}(\vec{k},n)\rangle}{\varepsilon(\vec{k},n)' - \varepsilon(\vec{k},n)} \qquad \text{(I-81)}$$

Les éléments de la matrice H' sont faciles à évaluer:

$$\langle \phi^{FE}(\vec{k},n)' | H' | \phi^{FE}(\vec{k},n) \rangle$$

$$= \frac{1}{V} \int_{-\frac{N}{2}(\vec{a}_1+\vec{a}_2+\vec{a}_3)}^{+\frac{N}{2}(\vec{a}_1+\vec{a}_2+\vec{a}_3)} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} \; H' \; e^{-i(\vec{K}n'-\vec{K}n)\vec{r}} \, dr \qquad \text{(I-82)}$$

Si l'on tient compte de la périodicité, l'intégrale sur tout l'espace peut être remplacée par une intégrale portant sur toute la maille, en faisant la substitution suivante:

$$\vec{r} = -\frac{N}{2}(\vec{a}_1+\vec{a}_2+\vec{a}_3) + s_1\vec{a}_1 + s_2\vec{a}_2 + s_3\vec{a}_3 + \vec{\rho}$$

on obtient ainsi:

$$\text{(I-82)} = \frac{1}{V} \sum_{s_1=0}^{N} \sum_{s_2=0}^{N} \sum_{s_3=0}^{N} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\frac{N}{2}(\vec{a}_1+\vec{a}_2+\vec{a}_3)} \cdot e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})(s_1\vec{a}_1+s_2\vec{a}_2+s_3\vec{a}_3)}$$

$$\int_M e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{\rho}} \; H' \; e^{-i(\vec{K}n'-\vec{K}n)\vec{\rho}} \, d\rho \qquad \text{(I-83)}$$

L'intégrale est nulle si $\vec{k}' \neq \vec{k}$.
Lorsque $\vec{k}' = \vec{k}$, les éléments de matrice prennent la forme:

$$\langle \phi^{FE}(\vec{k},n') | H' | \phi^{FE}(\vec{k},n) \rangle = \frac{1}{V_M} \int_M H' \; e^{-i(\vec{K}n'-\vec{K}n)\vec{\rho}} \, d\rho \qquad \text{(I-84)}$$

Il apparait ainsi que seuls les états appartenant au même point de la première zone de BRILLOUIN se combinent. Nous l'avions déjà montré au paragraphe (I.2.1.).

De plus, il faut remarquer que l'équation (I-81) qui s'écrit maintenant:

$$\phi^{NFE}(\vec{k},n) = \phi^{FE}(\vec{k},n) + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle \phi^{FE}(\vec{k},n') | H' | \phi^{FE}(\vec{k},n) \rangle}{\varepsilon(\vec{k},n') - \varepsilon(\vec{k},n)} \qquad (I-85)$$

n'est plus valable aux points de la première zone de BRILLOUIN où:

$$\varepsilon^{FE}(\vec{k},n) = \varepsilon^{FE}(\vec{k},n') \qquad (I-86)$$

Sous sa forme explicite cette expression devient:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} |\vec{k}+\vec{K}n'|^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} |\vec{k}+\vec{K}n|^2 \qquad (I-87)$$

L'égalité (I-87) correspond à l'équation de définition des plans délimitant la première zone de BRILLOUIN:

$$|\vec{k}+\vec{K}n'|^2 = |\vec{k}+\vec{K}n|^2$$

On constate que l'on est devant un cas doublement dégénéré où l'on doit résoudre l'équation du second ordre:

$$\begin{vmatrix} \langle \phi^{FE}(\vec{k},n) | h | \phi^{FE}(\vec{k},n) \rangle - \varepsilon^{NFE}(\vec{k},n) & \langle \phi^{FE}(\vec{k},n') | h | \phi^{FE}(\vec{k},n) \rangle \\ \langle \phi^{FE}(\vec{k},n) | h | \phi^{FE}(\vec{k},n') \rangle & \langle \phi^{FE}(\vec{k},n') | h | \phi^{FE}(\vec{k},n') \rangle - \varepsilon^{NFE}(\vec{k},n) \end{vmatrix} = 0 \qquad (I-88)$$

Grâce au théorème (I-42), on peut voir sans difficulté que:

$$\langle \phi^{FE}(\vec{k},n) | H^o + H' | \phi^{FE}(\vec{k},n) \rangle = \varepsilon^{FE}(\vec{k},n) \qquad (I-89)$$

$$\langle \phi^{FE}(\vec{k},n') | H^o + H' | \phi^{FE}(\vec{k},n') \rangle = \varepsilon^{FE}(\vec{k},n') \qquad (I-90)$$

$$\langle \phi^{FE}(\vec{k},n) | H^{\circ}+H' | \phi^{FE}(\vec{k},n') \rangle = \langle \phi^{FE}(\vec{k},n) | H' | \phi^{FE}(\vec{k},n') \rangle$$

$$= H'_{k,n,n'} \qquad \text{(I-91)}$$

et les valeurs de l'énergie se déduisent aisément:

$$\varepsilon^{NFE}(\vec{k},n) = \frac{1}{2} \{ \varepsilon^{FE}(\vec{k},n) + \varepsilon^{FE}(\vec{k},n')$$

$$\pm \sqrt{|\varepsilon^{FE}(\vec{k},n) - \varepsilon^{FE}(\vec{k},n')|^2 + |H'_{k,n,n'}|^2} \} \qquad \text{(I-92)}$$

Cette équation est la formulation générale dont l'expression(I-80) est un cas particulier pour $\varepsilon(\vec{k},n) - \varepsilon(\vec{k},n') \gg H_{k'nn}$ et l'on remarque qu'aux limites de la première zone de BRILLOUIN, on a les relations:

$$\varepsilon^{NFE}(\vec{k},n) = \varepsilon^{FE}(\vec{k},n) \pm |H'_{k,n,n'}| \qquad \text{(I-93)}$$

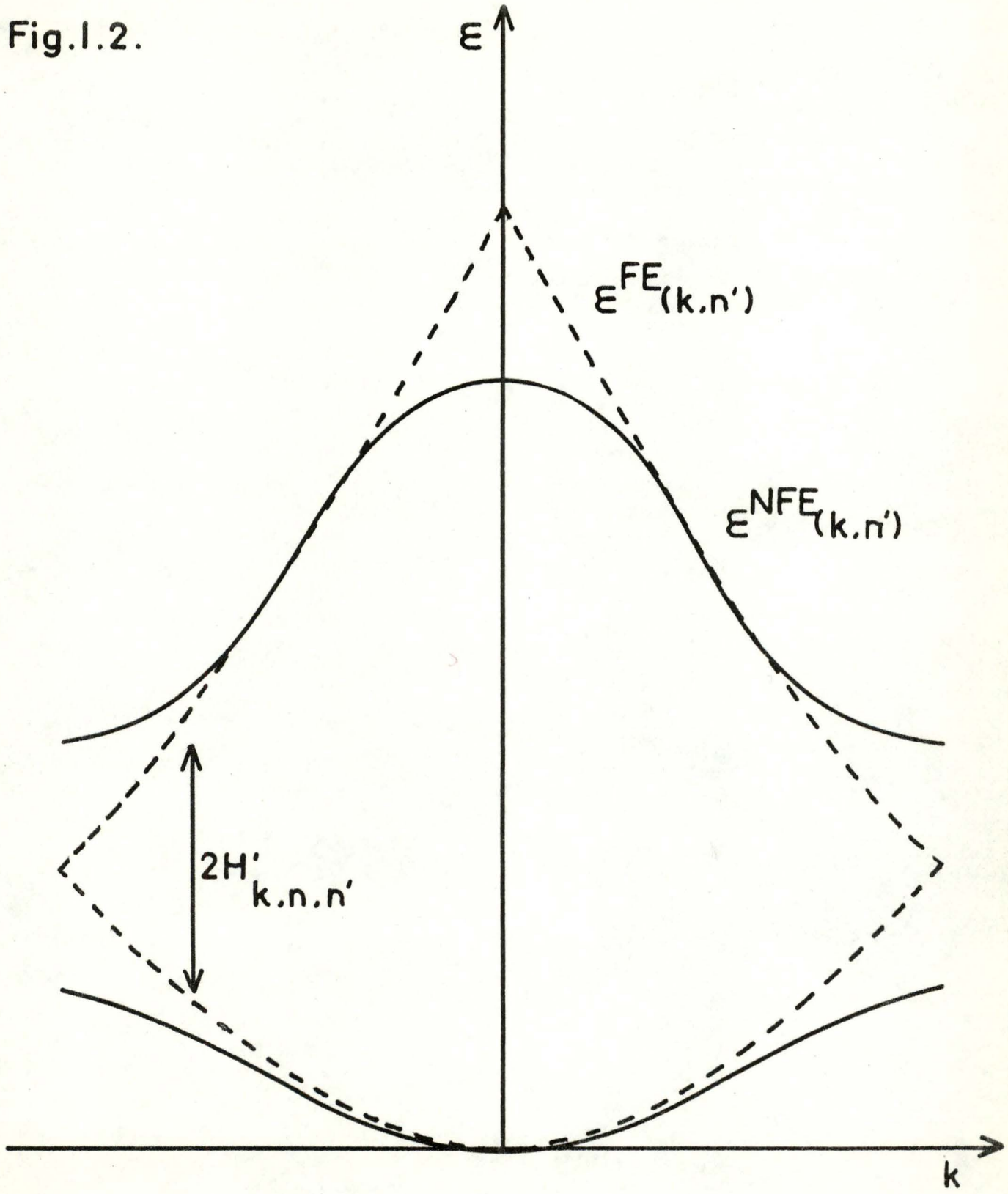
et il survient une discontinuité dans les bandes d'énergie:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon^{NFE}(\vec{k},n) - \varepsilon^{NFE}(\vec{k},n') = 2|H'_{k,n,n'}| \qquad \text{(I-94)}$$

Ce domaine d'énergie où ne peuvent exister de niveaux mono-électroniques est appelé "bande d'énergie interdite" ou "bande interdite". Cette situation est illustrée dans la figure (I-2) dans laquelle les courbes en pointillé représentent les courbes de l'électron libre.

En conclusion, si nous considérons le comportement des courbes $\varepsilon^{NFE}(\vec{k},n)$, elles ressemblent aux courbes d'énergie des électrons libres, mais présentent des discontinuités aux limites de la première zone de BRILLOUIN. Il apparait ainsi que pour certaines valeurs énergétiques, le spectre présente des bandes d'énergie interdites responsables des propriétés électroniques des solides.

Fig.1.2.



Afin que la méthode des électrons presque libres puisse être applicable, il faut que les composantes de FOURIER du potentiel convergent rapidement. La présence des coeurs positifs d'atomes exclut cette possibilité; il y correspond, en effet, des oscillations rapides de courtes longueurs d'onde, qui sont reliées à des composantes de FOURIER d'ordre élevé. Pour cette raison, la théorie originale des électrons presque libres n'a guère servi en pratique et ne présente qu'un intérêt didactique. Nous reviendrons sur ce sujet dans la suite de notre travail.

Signalons, enfin, que ce modèle a été appliqué en chimie quantique moléculaire à l'étude du spectre électronique des polyènes[16].

I.2.4. Méthodes L.C.A.O. (Tight Binding Approximation : TBA) (Hückel Crystalline Orbitals : HCO)

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la méthode des électrons libres converge si lentement qu'elle ne présente que peu d'intérêt pratique. Au voisinage des coeurs d'atomes, les orbitales devraient présenter un comportement analogue à celui des orbitales atomiques. Ceci suggère un principe nouveau pour construire les orbitales cristallines en combinant les orbitales atomiques, chacune localisée sur un atome, en une orbitale délocalisée sur tout le système. Cette méthode a été historiquement, une des premières à être proposée. Elle porte généralement le nom que son auteur, BLOCH, lui a donné: méthode L.C.A.O.[17] ou "Tight Binding Approximation" dont la traduction française peut être "Méthode aux bases atomiques" ou "Méthode des électrons quasi-atomiques".

Dans le cas où il n'y a qu'une orbitale atomique $\chi(\vec{r})$ par maille, il est aisé d'obtenir,d'après la technique des opérateurs de projection[18], une orbitale cristalline satisfaisant le théorème de BLOCH:

$$\phi^{LCAO}(\vec{k}) = C_k \chi(\vec{r}) \qquad \text{(I-95)}$$

$$= N^{-1/2} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{A}_i} T(-\vec{A}_i) \chi(\vec{r}) \qquad \text{(I-96)}$$

$$= N^{-1/2} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{A}_i} \chi(r-\vec{A}_i) \qquad \text{(I-97)}$$

Les orbitales atomiques sont fonctions propres de l'opérateur monoélectronique atomique:

$$h^\circ = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + u(\vec{r}) \qquad \text{(I-98)}$$

Ainsi, pour les orbitales de SLATER (S.T.O.=Slater Type Orbitals), le potentiel $u(\vec{r})$ prend la forme hydrogénoïde d'un électron soumis à une charge positive:

$$u(\vec{r}) = -\frac{Z^* e^2}{|\vec{r}|} \qquad \text{(I-99)}$$

SLATER a montré comment obtenir la valeur de Z^* [2].
Pour les orbitales hydrogénoïdes, on obtient:

$$h^\circ \chi(\vec{r}) = \varepsilon_o \chi(\vec{r}) \qquad \text{(I-100)}$$

Dans les systèmes périodiques, l'opérateur monoélectronique s'écrit:

$$h = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \qquad \text{(I-101)}$$

où $V(\vec{r})$ désigne un potentiel effectif, par exemple,le potentiel de HARTREE-FOCK:

$$V(i) = -\sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \sum_j \int \phi_j^*(2) \frac{|1-P_{12}|}{r_{12}} \phi_j(2)\, dv_2 \qquad (I\text{-}102)$$

L'opérateur h peut ainsi se mettre sous la forme:

$$h = h^\circ + V(\vec{r}) - u(\vec{r}) \qquad (I\text{-}103)$$

et l'énergie associée aux orbitales cristallines s'obtiendra par la relation:

$$\varepsilon^{TBA}(\vec{k}) = \frac{\langle \phi^{TBA}(\vec{k}) | h | \phi^{TBA}(\vec{k}) \rangle}{\langle \phi^{TBA}(\vec{k}) | \phi^{TBA}(\vec{k}) \rangle}$$

$$= \frac{\varepsilon^\circ + \sum_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} B_j}{\sum_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} S_j} \qquad (I\text{-}104)$$

avec

$$B_j = \langle \chi(\vec{r}-\vec{A}_j) | V(\vec{r}) - u(\vec{r}) | \chi(\vec{r}) \rangle \qquad (I\text{-}105)$$

$$S_j = \langle \chi(\vec{r}-\vec{A}_j) | \chi(\vec{r}) \rangle \qquad (I\text{-}106)$$

Si l'on admet que les orbitales atomiques sont orthonormalisées, l'expression(I-104) se simplifie et devient:

$$\varepsilon^{TBA}(\vec{k}) = \varepsilon^\circ + B_o + \sum_{j \neq O} e^{i\vec{k}\vec{R}_j} B_j \qquad (I\text{-}107)$$

Si nous considérons plusieurs orbitales atomiques par maille, l'orbitale cristalline sera une combinaison linéaire d'orbitales de BLOCH (I-97) étendues sur chaque type d'orbitales atomiques.

$$\phi(\vec{k},n) = \sum_p c_{knp}\ \phi_n(\vec{k}) \qquad \text{(I-108)}$$

Les coefficients et les énergies associées peuvent être obtenues en résolvant le système séculaire traditionnel de la théorie des variations comme le fait LADIK[19,20].

$$\sum_p c_{knp} \left[H_{pq}(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k},n)\ S_{pq}(\vec{k}) \right] \qquad \text{(I-109)}$$

où

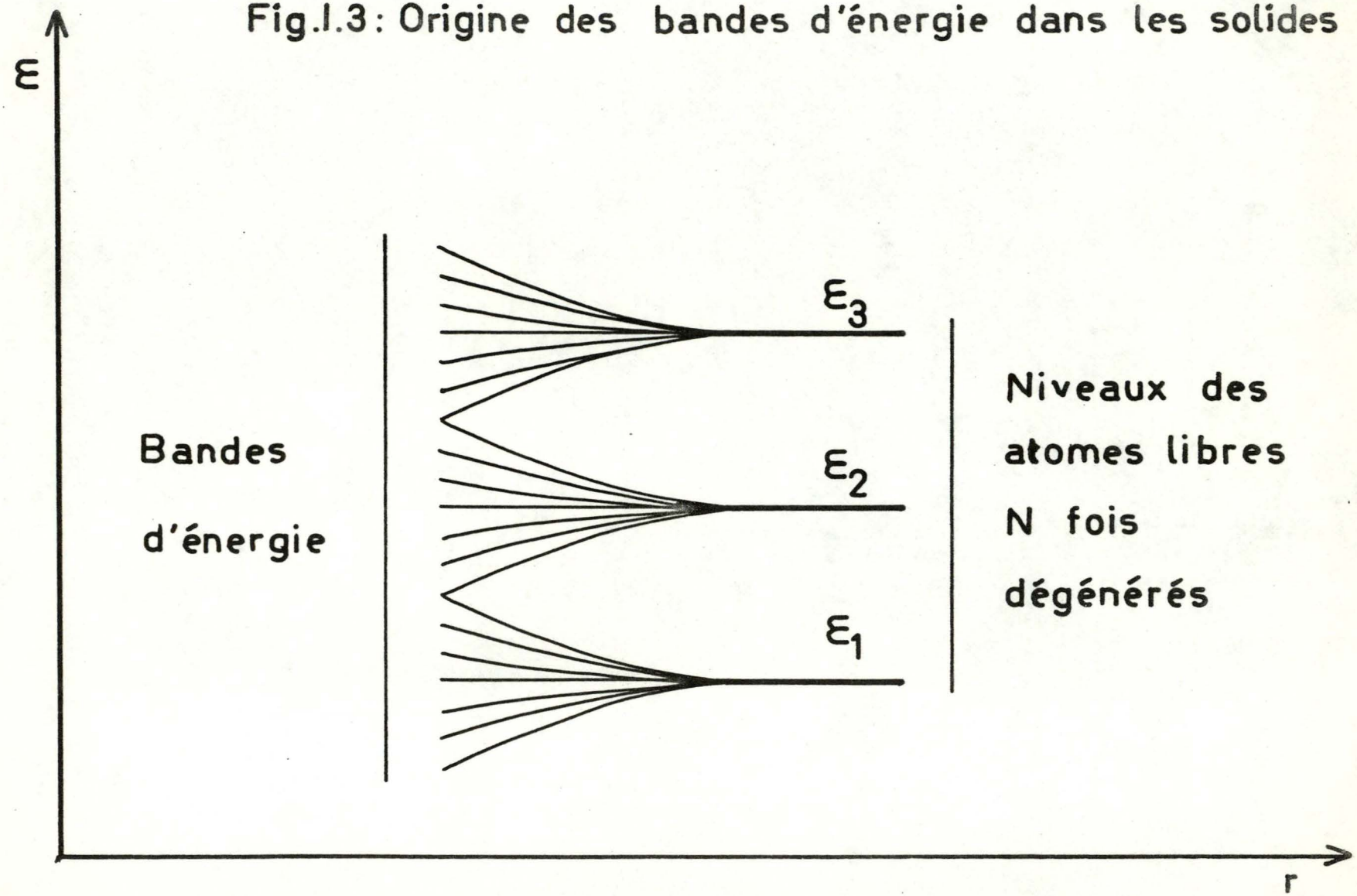
$$H_{pq}(\vec{k}) = \langle \phi_p(\vec{k}) | h | \phi_q(\vec{k}) \rangle \qquad \text{(I-110)}$$

$$S_{pq}(\vec{k}) = \langle \phi_p(\vec{k}) | \phi_q(\vec{k}) \rangle \qquad \text{(I-111)}$$

La méthode LCAO permet de visualiser un important principe reliant les niveaux atomiques aux bandes cristallines. Si nous avons N atomes infiniment loin l'un de l'autre, on observe des niveaux d'énergie atomiques N fois dégénérés. Lorsque les atomes se rapprochent, la dégénérescence se lève et les niveaux se séparent en donnant naissance à une série de bandes électroniques. Cette situation est représentée sur la figure (I-3) et permet de donner une justification simple à l'origine des bandes électroniques dans les solides.

Récemment, un procédé analogue a été proposé par ANDRE, GOUVERNEUR et LEROY[21]. En voulant conserver le formalisme de la méthode LCAO-MO de la chimie quantique moléculaire, ces auteurs ont développé un procédé général (la méthode LCAO-HCO) permettant l'étude théorique des systèmes périodiques et le calcul de toutes les grandeurs définies en chimie quantique, dans le cadre des approximations de HUCKEL.

Fig.I.3 : Origine des bandes d'énergie dans les solides



Si on considère la maille comme un ensemble, il est normal d'y centrer des orbitales délocalisées dans la maille:

$$\phi_n = \sum_p c_{np} \chi_p \qquad \text{(I-112)}$$

La combinaison de BLOCH s'obtient aisément grâce aux opérateurs de projection:

$$\phi^{HCO}(\vec{k},n) = O_k \phi_n = N^{-1/2} \sum_j \sum_p c_{knp} e^{i\vec{k}\vec{A}_j} \chi_p(\vec{r}-\vec{A}_j) \qquad \text{(I-113)}$$

Les coefficients sont calculés en résolvant le système d'équations séculaire:

$$\sum_p c_{knp} \{ \sum_h e^{i\vec{k}\vec{A}_h} \beta^{oh}_{t\ell} - \varepsilon(\vec{k},n) \delta_{t\ell} \} = 0 \qquad \text{(I-114)}$$

où:

$$\beta^{oh}_{t\ell} = \langle \chi_t(\vec{r}) | h | \chi_\ell(\vec{r}-\vec{A}_h) \rangle$$

dont la condition de compatibilité s'écrit:

$$\det | \sum_h e^{i\vec{k}\vec{A}_h} \beta^{oh}_{t\ell} - \varepsilon \delta_{t\ell} | = 0 \qquad \text{(I-115)}$$

Les intégrales $\beta^{oh}_{t\ell}$ sont évaluées dans le cadre des approximations de HUCKEL. Nous verrons plus loin que le procédé LCAO-HCO peut être justifié dans le cas des systèmes conjugués grâce à une analyse des éléments de matrice de la méthode LCAO-SCF-CO.

On peut comparer les méthodes TBA et LCAO-HCO. Considérons le cas où il n'y a qu'un seul atome par maille, la forme de la bande d'énergie sera:

$$\varepsilon^{HCO}(\vec{k}) = \alpha + \sum_{h \neq O} e^{i\vec{k}\vec{A}_h} \beta^h \qquad \text{(I-116)}$$

avec

$$\alpha = \langle \chi(\vec{r}) | h | \chi(\vec{r}) \rangle$$

$$\beta_h = \langle \chi(\vec{r}) | h | \chi(\vec{r}-\vec{A}_h) \rangle$$

Les relations (I-107) et (I-116) sont formellement équivalentes mais les paramètres qui y interviennent n'ont pas la même signification. En effet:

$$\alpha = \langle \chi(\vec{r}) | h | \chi(\vec{r}) \rangle \neq \langle \chi(\vec{r}) | h^\circ | \chi(\vec{r}) \rangle = \varepsilon_o \qquad \text{(I-117)}$$

en fait:

$$\alpha = \varepsilon_o + \langle \chi(\vec{r}) | V(\vec{r}) - u(\vec{r}) | \chi(\vec{r}) \rangle = \varepsilon_o + B_o \qquad \text{(I-118)}$$

D'autre part:

$$\beta_h = \langle \chi(\vec{r}) | h | \chi(\vec{r}-\vec{A}_h) \rangle$$

$$= \langle \chi(\vec{r}) | h^\circ | \chi(\vec{r}-\vec{A}_h) \rangle + \langle \chi(\vec{r}) | V(\vec{r}) - u(\vec{r}) | \chi(\vec{r}-\vec{A}_h) \rangle$$

$$= \varepsilon_o \langle \chi(\vec{r}) | \chi(\vec{r}-\vec{A}_h) \rangle + B_h \qquad \text{(I-119)}$$

$$\beta_h = B_h \qquad \text{(I-120)}$$

Il apparaît, dès lors, que:

$$\varepsilon^{TBA}(\vec{k}) = \varepsilon^{HCO}(\vec{k}) \qquad \text{(I-121)}$$

La méthode LCAO-HCO est ainsi formellement identique à la "Tight-Binding Approximation". Elle possède l'avantage de représenter en physique de l'état solide la définition de grandeurs définies en chimie quantique, telles les charges et les indices de liaison. De plus, les propriétés électroniques tels

les potentiels d'ionisation, les électroaffinités et les énergies de transition, peuvent, en général, être exprimées analytiquement en fonction des paramètres α et β , vu que ces propriétés correspondent à des orbitales appartenant aux points de haute symétrie de la première zone de BRILLOUIN.

En toute rigueur, la méthode LCAO pose plusieurs problèmes importants dans son application aux solides: principalement, le calcul des intégrales intervenant dans (I-114) et (I-115). Pour le simplifier, on procède souvent à de grossières approximations, telles la négligence des intégrales de recouvrement et des éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique entre atomes non voisins. Pour ces raisons, la méthode LCAO est généralement sujette à caution.

Signalons, enfin, qu'il est vain d'espérer améliorer les résultats en étendant la base des orbitales atomiques. Le problème a, en effet, été étudié par PARMENTER[22] qui a montré que les orbitales de BLOCH formées à partir d'orbitales atomiques trop excitées devenaient identiques et ne modifiaient plus les résultats. Ces orbitales s'étendent sur plusieurs distances internucléaires et leur résultante est pratiquement nulle.

Par contre, à côté de ces limitations, la méthode LCAO fournit d'excellents résultats dans les systèmes où les propriétés de certains électrons peuvent être représentées à partir d'une base d'orbitales atomiques pas trop étendue comme dans les métaux alcalins et les systèmes conjugués.

I.2.5. La méthode des ondes planes orthogonalisées et le pseudo-potentiel. (Orthogonalized Plane Waves: OPW)

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la méthode TBA rencontre des difficultés pour reproduire des orbitales correspondant aux états d'énergie élevée. Par contre, la méthode des électrons presque libres ne peut reproduire valablement la forme correcte des orbitales auprès des coeurs d'atomes, sans introduire un grand nombre d'ondes planes de courtes longueurs d'onde.

Il est normal d'utiliser une base d'orbitales hybride; pour les états d'énergie les plus bas (jusqu'au pied de la bande de valence), on utilisera des orbitales de BLOCH LCAO et pour les états plus élevés (états de valence et supérieurs) on choisira des orbitales de l'électron presque libre convenablement orthogonalisées aux orbitales de BLOCH.
Ce procédé a été proposé par HERRING en 1940[23].
Dans la fonction de départ, utilisant le procédé d'orthogonalisation de SCHMIDT:

$$\phi^{OPW}(\vec{k},n) = e^{i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} - \sum_{n'} T_{nn'}\, \phi^{TBA}(\vec{k},n') \qquad (I\text{-}122)$$

La sommation sur n' est étendue jusqu'à la bande de valence.
Remarquons que, puisque les orbitales de BLOCH sont orthogonales,

$$\langle \phi^{TBA}(\vec{k},n) | \phi^{TBA}(\vec{k},n') \rangle = \delta_{nn'} \qquad (I\text{-}123)$$

la condition d'orthogonalisation:

$$\langle \phi^{OPW}(\vec{k},n) | \phi^{TBA}(\vec{k},n') \rangle = 0 \qquad (I\text{-}124)$$

revient à écrire:

$$0 = \langle e^{i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} - \sum_{n"} T_{nn"} \phi^{TBA}(\vec{k},n") | \phi^{TBA}(\vec{k},n') \rangle$$

$$= \langle e^{i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} | \phi^{TBA}(\vec{k},n') \rangle - \sum_{n"} T_{nn"} \langle \phi^{TBA}(\vec{k},n") | \phi^{TBA}(\vec{k},n') \rangle$$

$$= \langle e^{i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} | \phi^{TBA}(\vec{k},n') \rangle - \sum_{n"} T_{nn"} \delta_{nn"} \qquad \text{(I-125)}$$

et permet de déduire la valeur des coefficients $T_{nn'}$:

$$T_{nn'} = \langle e^{i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} | \phi^{TBA}(\vec{k},n') \rangle \qquad \text{(I-126)}$$

De plus, si l'on constate que les fonctions (I-122) forment une base complète, on peut développer les orbitales de la bande de valence en combinaisons linéaires:

$$\phi^{OPW}(\vec{k}) = \sum_{n} a_{kn} \phi^{OPW}(\vec{k},n) \qquad \text{(I-127)}$$

les énergies associées aux états de la bande de valence et les coefficients de la combinaison linéaire s'obtiennent en résolvant le système séculaire:

$$\text{dét } |H_{nn'} - \varepsilon A_{nn'}| = 0 \qquad \text{(I-128)}$$

la forme des éléments de matrice d'un opérateur Ω s'écrit en toute généralité:

$$\langle \phi^{OPW}(\vec{k},n) | \Omega | \phi^{OPW}(\vec{k},n') \rangle$$

$$= \langle e^{-i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} - \sum_{n"} T_{nn"} \phi^{TBA}(\vec{k},n") | \Omega | e^{i(\vec{k}+\vec{K}n')\vec{r}}$$

$$- \sum_{n"'} T_{n'n"'} \phi^{TBA}(\vec{k},n"') \rangle \qquad \text{(I-129)}$$

$$(I\text{-}129) \equiv \langle e^{-i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} | \Omega | e^{i(\vec{k}+\vec{K}n')\vec{r}} \rangle$$

$$- \sum_{n''} T_{nn''} \langle e^{-i(\vec{k}+\vec{K}n'')\vec{r}} | \Omega | \phi^{TBA}(\vec{k},n'') \rangle$$

$$- \sum_{n'''} T_{n'n'''} \langle e^{-i(\vec{k}+\vec{K}n')\vec{r}} | \Omega | \phi^{TBA}(\vec{k},n''') \rangle$$

$$+ \sum_{n''} \sum_{n'''} T_{n'n'''} T_{nn''} \langle \phi^{TBA}(\vec{k},n'') | \Omega | \phi^{TBA}(\vec{k},n''') \rangle$$

(I-130)

Il en découle normalement les expressions de $H_{nn'}$ et $A_{nn'}$:

$$H_{nn'} = \langle e^{-i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} | h | e^{i(\vec{k}+\vec{K}n')\vec{r}} \rangle - \sum_{n''} T_{n'n''} T_{nn''} \varepsilon(\vec{k},n'')$$

(I-131)

$$A_{nn'} = \delta_{nn'} - \sum_{n''} T_{nn''} T_{nn'} \qquad (I\text{-}132)$$

La précision des résultats dépend du nombre de termes introduits dans le développement (I-127) et l'on peut être certain que l'énergie d'un état convergera vers la valeur exacte à mesure que l'on augmente le nombre de termes dans (I-127). Les limitations de la méthode des ondes planes augmentées proviennent du calcul des orbitales de coeur et du développement (I-127) aux voisinages des limites de la première zone de BRILLOUIN. Il faut, en effet, remarquer que le déterminant (I-128) doit être résolu en chaque point de la cellule réciproque.

Enfin, l'examen des termes d'orthogonalisation d'une onde plane augmentée suggère un potentiel répulsif, idée qui est à la base de la méthode du pseudo-potentiel.

En effet, si l'on regarde l'équation monoélectronique:

$$h\,\phi^{OPW}(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k})\;\phi^{OPW}(\vec{k}) \qquad \text{(I-133)}$$

en tenant compte de (I-122),

$$\phi^{OPW}(\vec{k}) = \sum_{n} a_{kn}\, e^{i(\vec{k}+\vec{K}n)\vec{r}} - \sum_{n}\sum_{n'} a_{kn}\, T_{nn'}\, \phi^{TBA}(\vec{k},n') \qquad \text{(I-134)}$$

Le premier terme représente les fonctions de l'électron presque libre définies au paragraphe (I.2.3.) et on obtient ainsi:

$$\phi^{OPW}(\vec{k}) = \phi^{NFE}(\vec{k}) - \sum_{n}\sum_{n'} a_{kn}\, T_{nn'}\, \phi^{TBA}(\vec{k},n') \qquad \text{(I-135)}$$

L'équation monoélectronique devient:

$$h\{\phi^{NFE}(\vec{k}) - \sum_{n}\sum_{n'} a_{kn}\, T_{nn'}\, \phi^{TBA}(\vec{k},n')\}$$

$$= \varepsilon(\vec{k})\;\phi^{NFE}(\vec{k}) - \sum_{n}\sum_{n'} a_{kn}\, T_{nn'}\, \phi^{TBA}(\vec{k},n') \qquad \text{(I-136)}$$

d'où

$$h\,\phi^{NFE}(\vec{k}) - \sum_{n}\sum_{n'} a_{kn}\, T_{nn'}\, h\,\phi^{TBA}(\vec{k},n')$$

$$= \varepsilon(\vec{k})\,\phi^{NFE}(\vec{k}) - \sum_{n}\sum_{n'} a_{kn}\, T_{nn'}\, \varepsilon(\vec{k})\;\phi^{TBA}(\vec{k},n') \qquad \text{(I-137)}$$

ou encore:

$$h\,\phi^{NFE}(\vec{k}) + \sum_{n}\sum_{n'} a_{kn}\, T_{nn'}\,[\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k},n')]\,\phi^{TBA}(\vec{k},n')$$

$$= \varepsilon(\vec{k})\,\phi^{NFE}(\vec{k}) \qquad \text{(I-138)}$$

puisque les énergies $\varepsilon(k,n')$ correspondent aux états de coeur, la différence entre $\varepsilon(k)$ et $\varepsilon(k,n')$ est positive et représente un potentiel répulsif qui permettra une convergence plus rapide du développement en ondes planes.

Si on écrit:

$$V_R \phi^{NFE}(\vec{k}) = \sum_n \sum_{n'} T_{nn'}[\varepsilon(\vec{k})-\varepsilon(\vec{k},n')]\phi^{TBA}(\vec{k},n') \quad (I-139)$$

on aura une pseudo équation monoélectronique:

$$h^{eff}\ \phi^{NFE}(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k})\ \phi^{NFE}(\vec{k}) \quad (I-140)$$

L'équation (I-140) justifie l'utilisation du modèle des électrons presque libres. Le procédé décrit est à la base de la méthode du pseudo-potentiel proposée par PHILIPS et KLEINMAN[24]. Comme il est montré ci-dessus, cette méthode n'est qu'un cas particulier de la méthode des ondes planes orthogonalisées et explicite clairement la filiation entre cette dernière et la méthode des électrons presque libres.

I.2.6. Les méthodes cellulaires et la méthode des ondes planes augmentées.

Il est possible de classer les méthodes de résolution de l'équation monoélectronique en deux groupes. En premier lieu, les méthodes satisfaisant rigoureusement les conditions aux limites de l'équation de SCHRODINGER, mais utilisant un potentiel cristallin approché. En second lieu, les procédés résolvant exactement l'équation monoélectronique mais utilisant des conditions aux limites approchées. La méthode cellulaire de WIGNER et SEITZ[25] est un exemple de ce type de procédé, applicable essentiellement aux métaux.

On a vu que le théorème de BLOCH pouvait s'écrire:

$$\phi(\vec{k}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\, u_k(\vec{r}) \qquad \text{(I-141)}$$

où $u_k(\vec{r})$ possède la périodicité du réseau et satisfait la relation:

$$\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\,(\nabla^2+2ik\nabla) + V\right\} u_k(\vec{r})$$

$$= \left\{\varepsilon(\vec{k}) - \frac{h^2k^2}{8\pi^2 m}\right\} u_k(\vec{r}) \qquad \text{(I-142)}$$

Moyennant certaines hypothèses, il est possible de résoudre l'équation (I-142) dans une cellule élémentaire. Il est licite d'admettre que le potentiel ressenti par l'électron a une symétrie sphérique. En effet, en première approximation, la densité électronique au voisinage des atomes, possède la symétrie sphérique. La contribution des atomes contenus dans les cellules voisines est négligeable puisque, à ces distances, les atomes sont neutres et le champ extérieur nul. La conséquence de la périodicité implique que:

$$\phi(\vec{k},\vec{r}+\vec{A}n) = e^{i\vec{k}\vec{A}n}\phi(\vec{k},\vec{r}) \qquad \text{(I-143)}$$

et, dès lors, comme la fonction doit être continue et régulière:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)_{\vec{r}+\vec{A}n} = -\, e^{i\vec{k}\vec{A}n}\left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)_{\vec{r}} \qquad \text{(I-144)}$$

WIGNER et SEITZ remplacent à ce moment la cellule par une sphère de même volume en imposant qu'à la surface de cette sphère, la dérivation première s'annule. Vu la symétrie du potentiel, l'équation (I-142) est soluble exactement. Dans le travail original de WIGNER et SEITZ, le potentiel utilisé est un potentiel

semi-empirique déterminé par PROKOFJEW[26] dans une étude des orbitales de valence de l'atome de sodium. Ces auteurs obtenaient ainsi au point de symétrie $\vec{k}=0$, les solutions de l'équation:

$$h\,\phi^{MC}(0,\vec{r}) = \varepsilon^{MC}(0)\;\phi^{MC}(o,\vec{r}) \qquad \text{(I-145)}$$

avec la condition:

$$\phi(0,\vec{r}) = \phi(0,\vec{r}+\vec{A}n) \qquad \text{(I-146)}$$

Dans leurs premiers travaux, ils obtenaient uniquement l'énergie du point zéro de la bande 3s du sodium métallique. Ils utilisaient pour les niveaux supérieurs, l'énergie obtenue à partir du point zéro en ajoutant l'énergie cinétique d'un électron libre:

$$\varepsilon^{MC}(\vec{k}) = \varepsilon^{MC}(0) + \frac{h^2|\vec{k}|^2}{8\pi^2 m} \qquad \text{(I-147)}$$

A partir de ces résultats, ils étaient en mesure d'estimer l'énergie totale du cristal en fonction du paramètre réticulaire et de tirer des renseignements sur l'énergie de cohésion.

La méthode cellulaire de WIGNER et SEITZ a été généralisée en 1934 par SLATER[27,28]. Plutôt que d'utiliser les sphères de WIGNER et SEITZ, il s'efforce de considérer la cellule élémentaire de l'espace direct. Il importe, dès lors, que l'orbitale soit continue en tout point de l'espace; en particulier, entre deux plans parallèles de la cellule de WIGNER et SEITZ, la valeur de l'orbitale doit être multipliée par l'exponentielle de BLOCH correspondant à une translation du réseau direct:

$$\phi(\vec{k},\vec{r}+\vec{A}n) = e^{i\vec{k}\vec{A}n}\;\phi(\vec{k},\vec{r}) \qquad \text{(I-148)}$$

Pour éviter les points angulaires, on a également:

$$\left[\frac{\partial \phi(\vec{k},\vec{r})}{\partial r}\right]_{\vec{r}+\vec{A}n} = e^{-i\vec{k}\vec{A}n} \left[\frac{\partial \phi}{\partial r}\right]_{\vec{r}} \qquad \text{(I-149)}$$

Afin de vérifier ces relations sur toutes les faces de la cellule élémentaire, nous devrons appliquer ces conditions un nombre infini de fois. Dans ce but, il est nécessaire de disposer d'un nombre infini de constantes à préciser. Une solution générale peut s'écrire en toute rigueur:

$$u_K(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (A_{\ell m} \cos m\phi + B_{\ell m} \sin m\phi)\ P_\ell^m(\cos\theta)\ R_\ell(\varepsilon,\vec{r}) \qquad \text{(I-150)}$$

$$= \sum_{\ell} \sum_{m} C_{\ell m}\ R_\ell(\varepsilon,\vec{r})\ Y_{\ell m}(\theta,\phi) \qquad \text{(I-151)}$$

où R_ℓ vérifie l'équation radiale:

$$\frac{d^2R_\ell}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_\ell}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\varepsilon - V - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right) R = 0 \qquad \text{(I-152)}$$

En principe, il faudrait utiliser un développement infini en ℓ pour préciser les constantes $C_{\ell m}$ grâce aux conditions (I-148) et (I-150). En pratique, on limite le développement (I-150) et on n'applique les conditions (I-148) et (I-149) qu'aux centres des faces de la première cellule de WIGNER et SEITZ. On obtient ainsi un système d'équations dont la résolution fournit les coefficients $C_{\ell m}$ et les énergies en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$.

Tronquer le développement (I-150) est certainement une des limitations de la méthode. Il faut cependant remarquer que la connaissance des fonctions radiales n'est nécessaire que pour des distances égales ou inférieures à celles définissant les limites de la cellule de WIGNER et SEITZ. Lorsque ℓ est grand,

la fonction R_ℓ présente une faible valeur à ces endroits et les termes correspondants ont peu d'effet sur la valeur de l'orbitale. Dans une certaine mesure, il est ainsi raisonnable de négliger les termes supérieurs de la série (I-150).

Dans cette optique, on peut obtenir une estimation de l'erreur introduite par la méthode cellulaire en envisageant le cas d'un potentiel constant. SHOCKLEY[29] a montré que la solution en ondes planes ne pouvait être reproduite par la superposition d'un faible nombre de solutions du problème à symétrie sphérique. Les solutions sont différentes de la solution correcte et il faut admettre qu'une erreur assez importante doit exister dans les résultats obtenus à partir de la méthode cellulaire.

De plus, HAM[30] et SAFFREN[31] ont montré que des combinaisons linéaires de solutions d'un problème sphérique ne pouvaient converger vers les solutions exactes d'un problème périodique que pour les points compris à l'intérieur de la sphère inscrite dans le polyèdre de WIGNER et SEITZ. En toute rigueur, un autre procédé devrait être utilisé en dehors de ces points.

Un tel type de méthode est représenté par la méthode des ondes planes augmentées proposée également par SLATER[32]. Elle consiste à envisager un potentiel à symétrie sphérique dans l'espace délimité par les sphères inscrites dans les cellules de WIGNER et SEITZ et constant à l'extérieur de celles-ci. Dans ces conditions, on obtient facilement une solution exacte de l'équation monoélectronique.

L'idée essentielle est qu'à l'intérieur de chaque sphère on peut utiliser la solution de la méthode cellulaire et à l'extérieur une onde plane. La différence avec la méthode des ondes planes orthogonalisées réside dans le fait que, au lieu de superposer les solutions de deux types, nous divisons l'espace en deux régions où l'on peut passer d'un type de développement à un autre. La difficulté principale reste que l'orbitale doit être continue et que l'onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ doit correspondre à la solution en

harmoniques sphériques à la surface de la sphère définie ci-dessus. Ainsi, la solution rigoureuse s'écrit:

$$\phi^{APW}(\vec{k}) = C_o \alpha^{PW}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}} + \sum_{\ell}\sum_{m} C_{\ell m}\, \alpha^{MC}(\vec{r})\, R_\ell(\varepsilon,r)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi) \qquad \text{(I-153)}$$

où $\alpha^{PW} = 1$ si $r \leq R_s$
$= 0$ si $r > R_s$

$\alpha^{MC} = 0$ si $r \leq R_s$
$= 1$ si $r > R_s$

Afin de rendre compte de la continuité aux points $r=R_s$, on développe l'onde plane en fonctions de BESSEL (j_ℓ):

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{\ell} (2\ell+1)\, i^\ell\, P_\ell(\cos\theta)\, j_\ell(\varepsilon,r) \qquad \text{(I-154)}$$

et on obtient aisément l'expression des coefficients $C_{\ell m}$ du développement (I-153):

$$C_{\ell m} = (2\ell+1)\, C_o\, i^\ell\, \frac{j_\ell(\varepsilon,R_s)}{R_\ell(\varepsilon,R_s)}\, Y(\theta_s,\phi_s) \qquad \text{(I-155)}$$

Il faut remarquer que,même si la fonction de la méthode des ondes planes augmentées est continue, sa dérivée présente des discontinuités et elle ne peut donc servir, comme telle, pour résoudre l'équation monoélectronique. On peut, cependant, profiter du fait que la série (I-153) est complète et définir l'onde plane augmentée comme une combinaison linéaire de ces solutions:

$$\phi^{APW}(\vec{k}) = \sum_{n} a_{kn}\, \phi^{APW}(\vec{k},n) \qquad \text{(I-156)}$$

Les inconnues du problème sortent de la résolution du système d'équations séculaire:

$$[(k-n)^2 - \varepsilon]\, a_{kn} + \sum_{n'} \Gamma_{nn'}\, a_{kn'} = 0 \qquad \text{(I-157)}$$

Signalons le fait exceptionnel que les éléments de matrice $\Gamma_{nn'}$ font intervenir l'énergie ε par l'intermédiaire des fonctions radiales $R_\ell(\varepsilon,r)$ et les termes non diagonaux dépendent ainsi implicitement de l'inconnue du problème. Le système (I-157) ne peut donc être résolu par la diagonalisation habituelle. En pratique, on calcule la valeur du déterminant comme une fonction de l'énergie et les solutions correspondent aux valeurs énergétiques recherchées au point considéré de la première zone de BRILLOUIN.

Signalons que cette manière de procéder minimise les discontinuités qui apparaissent dans les dérivés au voisinage de la sphère inscrite à la cellule. Remarquons, en outre, que l'équation (I-157) est formellement semblable au système d'équations de la méthode des électrons presque libres. On a remplacé les composantes de FOURIER $V_{nn'}$ du potentiel par une expression plus complexe $\Gamma_{nn'}$ qui peut être comprise comme la composante de FOURIER d'un potentiel effectif. Nous sommes dans la situation déjà rencontrée dans la méthode des ondes planes orthogonalisées. Nous avons vu que le principal résultat était de permettre une meilleure convergence du développement (I-156). L'application de la méthode reste cependant laborieuse. Citons plusieurs cas étudiés par ce procédé, le cuivre par HOWARTH[33], le fer par WOOD[34], le lithium et le sodium par SCHLOSSER[35].

En conclusion, de tous les procédés issus de l'approximation du modèle indépendant, la méthode des électrons presque libres est, en principe, la plus rigoureuse. Elle présente cependant, en pratique, peu d'intérêt par suite de son défaut de convergence. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées et augmentées peuvent être considérées comme une généralisation

de la précédente. Dans ces procédés, on rencontre des difficultés pour préciser le potentiel effectif ou le pseudo-potentiel qui apparaît dans le formalisme. De plus, il faut remarquer que même dans les conditions les meilleures, il reste une erreur importante due au type de fonction d'onde utilisée. Nous analysons dans le paragraphe suivant cette erreur, dénommée généralement "l'erreur de corrélation des fonctions d'onde du modèle indépendant".

I.3. L'erreur de corrélation et les extensions du langage en orbitales.

Le défaut caractéristique du langage en orbitales est de ne pas introduire correctement la corrélation électronique entre électrons de spins antiparallèles. Les procédés découlant de l'approximation du modèle indépendant, comme la théorie de HARTREE-FOCK décrivent le mouvement des électrons dans le champ moyen des autres électrons, mais ne tiennent pas compte des interactions instantanées. Ainsi, les électrons se repoussent électriquement et il est normal de ne trouver aucun électron, quel que soit son spin, au voisinage d'un autre électron. Il existe donc autour de chaque électron une zone interdite où ne peuvent évoluer d'autres électrons. Cette région est appelée le "trou de COULOMB". Le langage d'orbitales ne tient pas compte de cette corrélation entre mouvements électroniques. Signalons pourtant que la corrélation entre électrons de spins parallèles est partiellement introduite dans le déterminant antisymétrisé. La probabilité de trouver deux électrons de même spin au même endroit est, en effet, nulle en conséquence des propriétés d'antisymétrie du déterminant de SLATER. On rend compte de l'existence du trou de FERMI par ce procédé. L'erreur introduite par le langage des orbitales moléculaires peut être comprise en considérant l'exemple de la molécule d'hydrogène.

Le déterminant de SLATER s'écrit pour l'état fondamental singulet:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(1)\phi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \qquad \text{(I-158)}$$

Si on utilise l'approximation LCAO pour préciser la forme des orbitales moléculaires, on a:

$$\phi_1(i) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \{\chi_1(i) + \chi_2(i)\} \qquad \text{(I-159)}$$

Dès lors,

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \{\chi_1(1)\chi_1(2) + \chi_2(1)\chi_2(2) + \chi_1(1)\chi_2(2) + \chi_1(2)\chi_2(1)\} \qquad \text{(I-160)}$$

L'expression (I-160) implique que si l'on dissocie la molécule d'hydrogène en ses deux atomes, on a autant de chances d'obtenir les ions H^+ et H^- que les atomes neutres H°. Expérimentalement, on sait que la différence énergétique entre ces espèces est de 8 eV. La théorie des orbitales moléculaires n'empêche pas les électrons de s'accumuler sur le même atome malgré l'existence du trou de COULOMB.

En vue d'obtenir une mesure de l'ordre de grandeur de l'erreur de corrélation dans le schéma de HARTREE-FOCK, on introduit la définition:

$$E_{corr.} = E_{exact} - E_{HARTREE-FOCK} \qquad \text{(I-161)}$$

E_{exact} est l'énergie de la valeur propre exacte de l'hamiltonien et $E_{HARTREE-FOCK}$ l'énergie de HARTREE-FOCK correspondante.Dans les états stationnaires fondamentaux, une étude de l'erreur de corrélation dans la série des ions isoélectroniques de l'hélium[36,37] donne une valeur constante de 1,1-1,2 eV, pour la molécule d'hydrogène 1,06 eV. Il faut cependant remarquer que l'erreur par paire électronique n'est pas constante; elle est déjà de 11 eV pour les ions isoélectroniques au néon[37].

Il semble que l'approximation de HARTREE-FOCK donne l'énergie totale électronique avec une précision de 99 à 99,5%. L'erreur de corrélation est importante lors de la mesure de différences énergétiques si l'on se rappelle que 1 eV correspond à 23 kcal. Dans les problèmes d'intérêt chimique, il faut donc dépasser la méthode de HARTREE-FOCK en introduisant explicitement la corrélation entre les mouvements électroniques. Différents procédés ont été proposés; le plus correct consiste à introduire explicitement une fonction de corrélation dans la fonction d'onde. D'autre part, on peut profiter du fait que les déterminants formés par les spins-orbitales de HARTREE-FOCK forment une base complète et effectuer une interaction de configuration aussi étendue que possible. Enfin, une étude des propriétés de symétrie permet de proposer diverses améliorations du schéma monoélectronique. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons brièvement les bases théoriques de ces procédés.

I.3.1. Les méthodes d'interaction de configuration.

On peut montrer que les déterminants formés par des produits de N spin-orbitales constituent une base complète dans l'espace N-dimensionnel. Dès lors, une fonction quelconque de N-électrons peut être développée en termes de cette base complète:

$$\Psi_I^{CI}(1,2,.....N) = \sum_K C_{IK} D_K \qquad \text{(I-162)}$$

Les coefficients C_{IK} s'obtiennent par le procédé variationnel et il suffit de résoudre le système d'équations:

$$\sum_K (H_{IK} - E_I \Delta_{IK}) C_K = 0 \qquad \text{(I-163)}$$

ce système d'équations ne possède de solution non-triviale que si la valeur du déterminant associé est nulle:

$$|H_{IK} - E \Delta_{IK}| = 0 \qquad \text{(I-164)}$$

Si on augmente progressivement le nombre de termes du développement (I-162), les valeurs énergétiques convergent vers la valeur exacte. Dans cette optique, l'erreur de corrélation provient de la limitation du développement (I-162) à un seul terme. On appelle interaction de configuration "complète", le procédé où tous les déterminants provenant d'une base complète ont été utilisés pour préciser la fonction d'onde. En principe, ce procédé serait excellent si l'on était en mesure de manipuler des systèmes d'équations infinis. D'autre part, on appelle interaction de configuration "totale", le procédé où l'on utilise tous les déterminants provenant d'une base limitée. Cette méthode fournit évidemment les meilleures fonctions d'onde dans la base considérée, mais les solutions peuvent être encore assez éloignées des valeurs exactes. De plus, même ce procédé est inapplicable pour des systèmes de taille moyenne. Par exemple, si dans le naphtalène, on étudie le sysème électronique π en considérant sur chaque atome une orbitale $2p\pi$, le nombre d'orbitales moléculaires obtenues est 10, soit 20 spin-orbitales, et le nombre total de déterminants que l'on peut former est égal à 184.756. On comprend que le problème soit insoluble dans l'état actuel des techniques de calcul.
En tenant compte de la symétrie, le problème est simplifié et le déterminant séculaire est factorisé en blocs correspondant chacun à une représentation irréductible et une valeur définie de S^2 et de S_z. Même dans ce cas, les dimensions du système

séculaire sont trop élevées, ainsi pour deux états spécifiques du naphtalène, $^1A_{1g}$ et $^1B_{2u}$, on a respectivement 4936 et 4874 déterminants. Il apparait ainsi que ce procédé est actuellement inapplicable à l'étude des systèmes périodiques. Dans le cas de petites molécules, d'excellents résultats ont été obtenus, en particulier par E.CLEMENTI[38,39,40] et K.NESBET[41,42,43,44,45] au centre IBM de San José et par ROOTHAAN[46] à Chicago.

I.3.2. La méthode des fonctions d'onde corrélées et les méthodes semi-empiriques.

Le procédé le plus élégant pour étudier correctement la corrélation électronique consiste à introduire explicitement une fonction des distances interélectroniques dans la fonction d'onde. On peut, par exemple, écrire la fonction d'onde comme un déterminant de SLATER multiplié par une fonction de corrélation:

$$\psi^{CWF} = \psi^{MI} \prod_{i,j} f(r_{ij}) = \psi^{MI} f^{co} \qquad (I\text{-}165)$$

HYLLERAAS[47] a appliqué cette méthode à l'hélium où il obtenait des résultats excellents. De façon analogue, JAMES & COOLIDGE[48] l'appliquaient à la molécule d'hydrogène. Depuis lors, le procédé a été perfectionné particulièrement en ce qui concerne la forme des fonctions d'onde corrélées. Citons les travaux de KINOSHITA[49] et PEKERIS[50] pour l'hélium et ceux de KOLOS & ROOTHAAN[51] pour la molécule d'hydrogène. Ces applications sont particulièrement importantes car elles montrent la précision que l'on peut espérer dans l'étude de problèmes chimiques par la mécanique ondulatoire. Malheureusement, la méthode est inapplicable aux molécules de plus de quatre atomes. Le principal obstacle est d'origine mathématique; il est très difficile d'intégrer des fonctions contenant plusieurs distances interélectroniques. La méthode des fonctions d'onde corrélées est ainsi très limitée quoique pouvant, en principe, fournir d'excellents résultats.

Il existe par contre une voie de développement de la chimie quantique qui s'est révélée extrêmement importante au cours des dernières années et qui peut être comprise comme une tentative d'introduction de la fonction de corrélation dans la fonction d'onde. Il est, en effet, possible de conserver le formalisme habituel de la méthode du champ auto-cohérent en considérant un hamiltonien effectif contenant les effets de corrélation. En effet, en toute rigueur, on a:

$$E = \langle \Psi^{CWF} | H | \Psi^{CWF} \rangle \qquad \text{(I-166)}$$

$$= \langle \Psi^{MI} | f^C H f^C | \Psi^{MI} \rangle = \langle \Psi^{MI} | H^{corr.} | \Psi^{MI} \rangle$$

si l'on se rappelle que l'hamiltonien se décompose en termes cinétiques, d'attraction nucléaire et de répulsion électronique:

$$H = \sum_i T_i + \sum_i V_{Ni} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V_{ij} \qquad \text{(I-168)}$$

avec

$$T_i = - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2$$

$$V_{Ni} = - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}}$$

$$V_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}$$

On aura à évaluer des intégrales cinétiques, d'attraction nucléaire et de répulsion électronique:

$$\langle T \rangle = \langle \Psi^{MI} | f^C T f^C | \Psi^{MI} \rangle = \langle \Psi^{MI} | T^{corr.} | \Psi^{MI} \rangle \qquad \text{(I-169)}$$

$$\langle V_N \rangle = \langle \Psi^{MI} | f^C V_N f^C | \Psi^{MI} \rangle = \langle \Psi^{MI} | V_N^{corr.} | \Psi^{MI} \rangle \qquad \text{(I-170)}$$

$$\langle V_E \rangle = \langle \Psi^{MI} | f^C V_E f^C | \Psi^{MI} \rangle = \langle \Psi^{MI} | V_E^{corr.} | \Psi^{MI} \rangle \qquad \text{(I-171)}$$

On voit ainsi que l'on peut conserver le formalisme de la méthode des orbitales moléculaires à condition de modifier la valeur des intégrales moléculaires. Malheureusement, ces intégrales sont modifiées de façon différente suivant la nature de l'opérateur. En particulier, il est généralement admis que les fonctions de HARTREE-FOCK fournissent de bonnes densités électroniques. Il est, dès lors, normal de s'attendre à ce que les intégrales d'attraction nucléaire soient peu modifiées par la corrélation. D'autre part, d'après le théorème de VIRIEL, il existe une relation entre la modification de l'énergie de corrélation correspondant aux énergies cinétiques et aux énergies d'interaction électronique. Ces conclusions ont été vérifiées par PARR[52] dans une étude de l'atome d'hélium.

Enfin, s'il est impossible de calculer a priori toutes les intégrales moléculaires corrélées, nous pouvons imaginer un procédé détourné pour les évaluer. Par exemple, il est possible d'obtenir des relations entre grandeurs énergétiques et intégrales ou groupes d'intégrales. Certaines données expérimentales peuvent être utilisées pour préciser ces quantités et les propriétés correspondantes peuvent ainsi être déterminées pour d'autres molécules. La méthode de HUCKEL représente dans cette optique une paramétrisation de la méthode de HARTREE, la méthode de PARISER-PARR-POPLE ou de LEROY-JASPERS une paramétrisation de la méthode de HARTREE-FOCK et la méthode de PARISER une paramétrisation de la méthode d'interaction de configuration.
Le procédé semi-empirique est à la base de notre travail et nous y reviendrons par la suite.

I.3.3. Les propriétés de symétrie dans la théorie de HARTREE-FOCK et les extensions du schéma de HARTREE-FOCK.

Il a été prouvé que la résolution des équations de HARTREE-FOCK fournit des fonctions reflétant la symétrie du système étudié. Les fonctions de HARTREE-FOCK forment ainsi une base pour les représentations irréductibles et appartiennent à un minimum de l'énergie totale. La question importante est de savoir si ces solutions correspondent au minimum absolu.

Le problème peut être explicité de la façon suivante; si l'on considère une constante normale du mouvement c'est-à-dire une constante du mouvement dont l'opérateur commute avec l'hamiltonien, on a les relations suivantes:

$$H\Psi = E\Psi \qquad \text{(I-172)}$$

si λ est une constante normale du mouvement et Λ, l'opérateur correspondant:

$$H\Lambda = \Lambda H \qquad \text{(I-173)}$$

et

$$\Lambda\Psi = \lambda\Psi \qquad \text{(I-174)}$$

Exprimant la fonction d'onde comme un déterminant de SLATER, on remplace l'équation aux valeurs propres (I-173) par la relation issue du principe des variations:

$$\delta E = \frac{\langle \delta D^* | H | D \rangle}{\langle D^* | D \rangle} = 0 \qquad \text{(I-175)}$$

et il n'est pas prouvé qu'il s'ensuit normalement:

$$\Lambda D = \lambda D \qquad \text{(I-176)}$$

Cette relation apparait ainsi comme une contrainte augmentant l'énergie au dessus du minimum absolu. Plusieurs preuves de la validité de ce raisonnement existent dans la littérature. Par exemple, PAUNCZ[53] a montré que, dans le benzène, certains déterminants de symétrie D_{3h} possèdent des énergies plus basses que ceux de symétrie D_{6h}. On voit que les propriétés de symétrie doivent être envisagées avec beaucoup de prudence si l'on utilise des fonctions d'onde approchées. LOWDIN[54] a étudié en détail ce problème et sur cette base a proposé diverses améliorations au schéma original de HARTREE-FOCK. On a vu ci-dessus que si on lève la contrainte (I-176), la solution correspond à un minimum énergétique plus bas. La fonctionnelle D correspondante a par contre perdu ses propriétés de symétrie vis-à-vis de la constante normale du mouvement Λ. Il s'agit de la méthode de HARTREE-FOCK non restreinte.

On peut montrer qu'en toute généralité le déterminant est une somme uniquement définie de composantes de symétrie différentes et peut être exprimé avec l'aide des opérateurs de projection associés aux constantes du mouvement:

$$D = \sum_k O_k D = \sum_k D_k \qquad \text{(I-177)}$$

En considérant les valeurs énergétiques associées aux composantes D_k de D, on a:

$$E = \frac{\langle D|H|D\rangle}{\langle D|D\rangle} = \sum_k \frac{\langle D_k|H|D_k\rangle}{\langle D|D\rangle} = \sum_k \frac{\langle D_k|H|D_k\rangle}{\langle D_k|D_k\rangle} \cdot \frac{\langle D_k|D_k\rangle}{\langle D|D\rangle}$$

(I-178)

En écrivant:

$$E_k = \frac{\langle D_k | H | D_k \rangle}{\langle D_k | D_k \rangle} \qquad \text{(I-179)}$$

et

$$\omega_k = \frac{\langle D_k | D_k \rangle}{\langle D | D \rangle} \qquad \text{(I-180)}$$

on obtient finalement:

$$E = \sum_k \omega_k D_k \qquad \text{(I-181)}$$

En remarquant que ω_k est toujours positif et que $\sum \omega_k = 1$, il apparaît immédiatement qu'une des valeurs E_k est inférieure à E. Une des fonctions $D_k = O_k D$ possède, dès lors, une énergie plus basse vis-à-vis de l'hamiltonien. Ceci est la base du schéma de HARTREE-FOCK projeté. Si l'on se rappelle que l'énergie E a été obtenue par minimisation de la fonctionnelle D, il est encore possible d'obtenir un abaissement ultérieur de l'énergie en minimisant par rapport à la fonctionnelle D_k. Il s'agit du schéma de HARTREE-FOCK étendu.

Une application intéressante consiste à envisager le problème de la corrélation dans cette optique. Il semble, en effet, que la contribution la plus importante à l'erreur de corrélation provient du fait que l'on met deux électrons à spins antiparallèles sur la même orbitale. Comme nous l'avons vu, cette situation est défavorable au point de vue énergétique en raison de la répulsion coulombienne. Il est, dès lors, normal d'associer différentes orbitales aux électrons de spins différents. Cette méthode est appelée la méthode des "différentes orbitales pour différents spins" (DODS). Dans ces conditions, le déterminant de SLATER n'est plus un état pur de spin, mais il peut être résolu en composantes pures par la technique des opérateurs de projection.

$$D = \sum_S {}^{2S+1}D = {}^1D + {}^3D + {}^5D + \ldots \qquad \text{(I-182)}$$

la composante de spécificité désirée est sélectionnée au moyen de l'opérateur de projection traditionnel:

$$^{2S+1}O = \prod_{K \neq S}^{K} \frac{S^2 - K(K+1)}{S(S+1) - K(K+1)} \qquad \text{(I-183)}$$

Cet opérateur élimine toutes les composantes du déterminant excepté celle d'état de spin souhaité et l'on peut y appliquer le principe des variations. Il est évident que les applications sont très laborieuses et que la méthode ne peut être utilisée que dans certaines formes simplifiées. La méthode des orbitales moléculaires alternantes est particulièrement simple si [illegible] consiste de deux sous-systèmes (I) et (II), comme dans les hydrocarbures alternants où chaque atome peut être caractérisé par un sigle + ou - et où un atome marqué + est toujours entouré d'atomes marqués -. Dans ces conditions, il est possible de remplacer les orbitales moléculaires LCAO

$$\phi_j = \sum_p C_{jp} \chi_p \qquad \text{(I-184)}$$

par deux séries d'orbitales moléculaires alternantes définies par les relations:

$$\phi_{jI} = \sqrt{2} \left[\cos\theta \sum_p^I C_{jp} \chi_p + \sin\theta \sum_p^{II} C_{jp} \chi_p\right] \qquad \text{(I-185)}$$

$$\phi_{jII} = \sqrt{2} \left[\sin\theta \sum_p^I C_{jp} \chi_p + \cos\theta \sum_p^{II} C_{jp} \chi_p\right] \qquad \text{(I-186)}$$

il apparaît immédiatement que si $\theta = 45°$, on retrouve la méthode traditionnelle des orbitales moléculaires. Le paramètre θ peut être déterminé par la théorie des variations. En toute généralité, le déterminant de SLATER est construit en assignant le spin α aux orbitales de type I et le spin β aux orbitales de type II. Dans le benzène, ITOH & YOSHIZUMI [55] ont obtenu une valeur de 22° pour le paramètre θ et une diminution de l'erreur de corrélation de 85%.

Signalons enfin une dernière approche due également à LOWDIN[56].

Si nous écrivons l'opérateur hamiltonien sous la forme:

$$H = H_o + V \tag{I-187}$$

où l'on connaît les fonctions propres de H^o

$$H_o \phi_o = E_o \phi_o \tag{I-188}$$

et où V est une perturbation, on peut poser pour fonction propre de H la forme:

$$\Psi = W\phi_o \tag{I-189}$$

L'opérateur d'onde W transforme la fonction non perturbée en fonction d'onde. La normalisation est choisie de telle façon que la fonction d'onde soit la somme d'un terme ϕ_o et d'un terme orthogonal à ϕ_o.

On obtient ainsi:

$$E = E \langle \phi_o | \Psi \rangle \tag{I-190}$$

$$= \langle \phi_o | H | \Psi \rangle \tag{I-191}$$

$$= \langle \phi_o | H_o + V | \Psi \rangle \tag{I-192}$$

$$= \langle \phi_o | H_o | \phi_o \rangle + \langle \phi_o | V | \Psi \rangle \tag{I-193}$$

$$= E_o + \langle \phi_o | VW | \phi_o \rangle \tag{I-194}$$

si nous définissons l'opérateur de réaction t par la relation:

$$t = VW \qquad \text{(I-194)}$$

il vient:

$$E = E_o + \langle\phi_o|t|\phi_o\rangle = \langle\phi_o|H_o+t|\phi_o\rangle \qquad \text{(I-195)}$$

il est utile de rappeler ici le schéma de HARTREE-FOCK qui donne une valeur énergétique E_{HF}:

$$E^{HF} = \langle\phi_o|H_o+V|\phi_o\rangle \qquad \text{(I-196)}$$

qui est une limite supérieure de la valeur exacte. LOWDIN a précisé la forme des opérateurs d'onde W et de réaction t par la technique de partition.

On voit d'après la relation (I-196) que l'on peut conserver le formalisme du modèle indépendant, en particulier, l'emploi d'un déterminant de SLATER à la condition de remplacer l'opérateur potentiel V par l'opérateur de réaction t. Dans cette optique, il est normal de travailler semi-empiriquement si l'on est dans l'impossibilité de calculer explicitement les intégrales moléculaires où intervient l'opérateur de réaction.

En conclusion, il apparaît clairement que l'on dispose, dès maintenant, de procédés rigoureux corrigeant le défaut de corrélation inhérent à l'utilisation d'un déterminant de SLATER. Si ces procédés fournissent théoriquement d'excellents résultats pour des molécules de faibles dimensions, ils sont inapplicables aux grands systèmes. Afin de sortir de cette impasse, la voie la plus élégante consiste à paramétriser certaines intégrales ou groupes d'intégrales en les adaptant sur des données expérimentales. Cette idée est à la base des méthodes semi-empiriques liées intimement au développement de la chimie quantique molé-

culaire depuis les travaux de HUCKEL et de PARISER & PARR. Comme l'a très bien dit le Professeur PARR, au fur et à mesure que se développeront les méthodes a priori et semi-empiriques elles convergeront l'une vers l'autre et deviendront identiques. En partageant cette opinion, nous dirons de plus que ces deux modes d'approche sont actuellement complémentaires et que la collaboration entre ces deux orientations de la chimie théorique permet de lever la plupart des difficultés rencontrées dans la résolution de l'équation de SCHRODINGER.

CHAPITRE II : LA METHODE DES ORBITALES CRISTALLINES L.C.A.O.

II.1. Introduction et position du problème.

On peut considérer les systèmes périodiques comme de grandes molécules et, dès lors, en étudier théoriquement les propriétés grâce aux méthodes classiques de la chimie quantique convenablement modifiées, pour tenir compte de la périodicité caractéristique de ces édifices.

La littérature fournit de nombreux exemples de l'utilisation de la méthode LCAO dans l'étude des systèmes périodiques, mais il ne semble pas que les approximations usuelles de la chimie quantique aient été appliquées systématiquement en physique de l'état solide.* C'est pourquoi, voulant conserver intégralement le formalisme de la méthode des orbitales moléculaires, nous avons développé un procédé général permettant l'étude théorique des systèmes périodiques et le calcul de toutes les grandeurs définies en chimie quantique.

Dans ce travail, nous considérerons uniquement le cas des systèmes périodiques où l'on peut admettre l'approximation π et réduire ainsi la complexité des calculs numériques. Si l'on utilise les approximations de HUCKEL pour préciser la valeur relative des éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique, on dénommera la méthode : LCAO-HCO(Linear Combination of Atomic Orbitals, Hückel Crystalline Orbitals); par contre, la méthode LCAO-SCF-CO (Linear Combination of Atomic Orbitals

* Il est utile de se rappeler à ce sujet les excellentes revues d'ensemble de P.O.LOWDIN[57] (1961) et de J.C.SLATER[58] (1965).

Self Consistent Field-Crystalline Orbitals) utilise la technique du champ auto-cohérent; l'extension de ces méthodes au cas des systèmes périodiques quelconques dépend, en fait, de la possibilité d'évaluer les intégrales de recouvrement et les éléments de matrice de l'hamiltonien monoélectronique dans la base des orbitales atomiques considérée. Comme la méthode LCAO-HCO découle normalement de la méthode LCAO-SCF-CO, plus générale, nous déduirons, dans les paragraphes suivants, les équations de la méthode du champ auto-cohérent.

II.2. Les équations de la technique du champ auto-cohérent.

II.2.1. Le principe de la méthode de HARTREE-FOCK.

Dans le cadre de l'approximation de BORN et OPPENHEIMER, les fonctions d'onde et les énergies des états staionnaires d'un cristal s'obtiennent en résolvant l'équation d'onde électronique:

$$\{\sum_{i}^{2n}(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_i - \sum_{j}\frac{Z_j e^2}{r_{ij}}) + \frac{1}{2}\sum_{ii'}\frac{e^2}{r_{ii'}}\}\Psi = E^{el.}\Psi \qquad (II\text{-}1)$$

où 2n désigne le nombre total d'électrons du cristal, la sommation sur j est étendue à tous les noyaux du cristal et r désigne les distances électron-noyau (r_{ij}) ou électron-électron ($r_{ii'}$). L'équation (II-1) est insoluble, par suite de la présence des termes biélectroniques $r_{ii'}$. Si l'on admet le formalisme du modèle indépendant, les fonctions d'onde solutions de l'équation d'onde électronique sont approchées par un déterminant de SLATER qui dépend des trois coordonnées d'espace (x_i, y_i, z_i) et de la coordonnée de spin (σ_i) de chaque particule:

$$\Psi \simeq D = \frac{1}{\sqrt{2n}} \det|\Psi_1\ \Psi_2 \ldots \Psi_{2n}| \qquad (II\text{-}2)$$

Puisque l'opérateur électronique (II-1) est indépendant des variables de spin, les spins-orbitales $\{\psi_i\}$ sont des produits de fonctions spatiales et de fonctions de spins:

$$\psi_i(x_i,y_i,z_i) = \Phi_i(x_i,y_i,z_i)\ \Theta_i(\sigma_i) \qquad \text{(II-3)}$$

De plus, vu les propriétés de commutation de l'opérateur hamiltonien et des opérateurs de spin S^2 et S_z, on admet généralement que:

$$S^2 D = s(s+1)\ D \qquad \text{(II-4)}$$

$$S_z D = s_z D \qquad \text{(II-5)}$$

La condition (II-5) est facilement vérifiée si la fonction monoélectronique de spin Θ_i est fonction propre (α,β) de l'opérateur de projection de spin sur un axe de référence avec les valeurs propres $(\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi})$.
La condition (II-4) n'est satisfaite que dans deux cas: en premier lieu, l'état de parfait alignement de spins, tous les spins "up" ou "down", ou, en second lieu, l'état singulet de parfait appariement où la fonction d'espace est identique pour deux états de spins opposés. Dans les systèmes à couches fermées, la condition (II-5) est remplie, en admettant que chaque fonction monoélectronique ou orbitale (φ_i) est "peuplée" par une paire d'électrons de spins opposés.

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \psi_1(x_1,y_1,z_1,\sigma_1) = \Phi_1(x_1,y_1,z_1)\ \alpha(1)\\
\overline{\psi}_1 &= \psi_2(x_2,y_2,z_2,\sigma_2) = \Phi_1(x_2,y_2,z_2)\ \beta(2)\\
&\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \text{(II-6)}\\
\psi_n &= \psi_{2n-1}(x_{2n-1},y_{2n-1},z_{2n-1},\sigma_{2n-1})\\
&= \Phi_n(x_{2n-1},y_{2n-1},z_{2n-1})\ \alpha(2n-1)\\
\overline{\psi}_n &= \psi_{2n}(x_{2n},y_{2n},z_{2n},\sigma_{2n}) = \Phi_n(x_{2n},y_{2n},z_{2n})\ \beta(2n)
\end{aligned}$$

Le déterminant (II-2) s'écrit, dès lors, de façon plus simple:

$$D = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \det |\psi_1 \overline{\psi}_1 \cdots \psi_i \overline{\psi}_i \cdots \psi_n \overline{\psi}_n| \qquad (II-7)$$

Il est évident que le déterminant (II-7) n'est pas une solution correcte de l'équation de SCHRODINGER. Une somme de produits de termes monoélectroniques n'est, en effet, jamais la solution d'une équation différentielle contenant des opérateurs bi-électroniques. Le formalisme du modèle indépendant peut cependant être amélioré par la méthode des variations si l'on se rappelle que l'énergie moyenne définie par la relation:

$$E(D) = \frac{\langle D|H|D\rangle}{\langle D|D\rangle} \qquad (II-8)$$

est une limite supérieure pour l'énergie exacte

$$E^{exact} = \frac{\langle \psi|H|\psi\rangle}{\langle \psi|\psi\rangle} \qquad (II-9)$$

Appliquée au déterminant (II-7), cette méthode fournit une équation monoélectronique, l'équation de HARTREE-FOCK

$$h(1)\ \Phi_i(1) = \varepsilon_i\ \Phi_i(1) \qquad (II-10)$$

où l'opérateur monoélectronique h(1) décrit l'interaction d'un électron avec les noyaux et avec le champ de potentiel "moyen", coulombien et d'échange, des autres électrons du système. L'équation (II-10) fournit les meilleures spins-orbitales, c'est-à-dire, les fonctions monoélectroniques (II-6) qui introduites dans le déterminant (II-7) minimisent la fonctionnelle E(D). Dans le paragraphe suivant, nous déduisons rigoureusement les expressions de l'énergie totale E^{HF}, pour un déterminant de SLATER, ainsi que l'équation de HARTREE-FOCK (II-10).

II.2.2. L'énergie totale en méthode de HARTREE-FOCK et l'équation de HARTREE-FOCK.

L'énergie totale (II-8) d'un déterminant de SLATER vis-à-vis de l'hamiltonien:

$$H = -\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - e^2 \sum_i \sum_p \frac{Z_i}{r_{ip}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} \qquad \text{(II-11)}$$

ou $$H = \sum_i h_i^N + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} h_{ii'} \qquad \text{(II-12)}$$

avec $$h_i^N = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - e^2 \sum_p \frac{Z_i}{r_{ip}} \qquad \text{(II-14)}$$

s'obtient facilement par application des règles de SLATER;

$$E(D) = \left\langle \frac{1}{2n!} \det|\Phi_1\overline{\Phi}_1 \ldots \Phi_n\overline{\Phi}_n| \left| \sum_j h_i^N + \sum_{i<i} h_{ii'} \right| \right.$$

$$\left. \det|\Phi_1\overline{\Phi}_1 \ldots \Phi_n\overline{\Phi}_n| \right\rangle \qquad \text{(II-15)}$$

$$= 2 \sum_j \varepsilon_j^N + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad \text{(II-16)}$$

avec $$\varepsilon_j^N = \langle \Phi_j | h^N | \Phi_j \rangle \qquad \text{(II-17)}$$

$$J_{ij} = \iint \Phi_i^*(1)\Phi_i(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_j^*(2)\Phi_j(2) dv_1\, dv_2 \qquad \text{(II-18)}$$

$$K_{ij} = \iint \Phi_j^*(1)\Phi_i(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_i^*(2)\Phi_j(2) dv_1\, dv_2 \qquad \text{(II-19)}$$

Par application du théorème des variations, on minimise la fonctionnelle E(D). Supposons que nous connaissions la série complète et orthonormale Φ_1, Φ_2 ... Φ_N. Une petite variation de Φ_j, $\delta\Phi_j$, peut se décomposer en termes de fonctions de la série complète

$$\delta\Phi_j = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_{ij} \Phi_j = \sum_{i=1}^{n} \lambda_{ij} \Phi_j + \sum_{i=n+1}^{\infty} \lambda_{ij} \Phi_j \qquad \text{(II-20)}$$

Il s'ensuit une modification du déterminant de SLATER égale à

$$\delta D_j = \sum_{i=n+1}^{\infty} \{\lambda_{ij} \{|\Phi_1\overline{\Phi}_1 \cdots \Phi_i\overline{\Phi}_j \cdots \Phi_n\overline{\Phi}_n|$$

$$+ |\Phi_1\overline{\Phi}_1 \cdots \overline{\Phi}_i\Phi_j \cdots \Phi_n\overline{\Phi}_n|\} \qquad \text{(II-21)}$$

pour l'ensemble des variations $\delta\Phi_1$, $\delta\Phi_2 \cdots \delta\Phi_N$, on a globalement

$$\delta D = \sum_{j}^{n} \delta D_j = \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=n+1}^{\infty} \{\lambda_{ij} \{|\Phi_1\overline{\Phi}_1 \cdots \Phi_i\overline{\Phi}_j \cdots \Phi_n\overline{\Phi}_n|$$

$$+ |\Phi_1\overline{\Phi}_1 \cdots \overline{\Phi}_i\Phi_j \cdots \Phi_n\overline{\Phi}_n|\} \qquad \text{(II-22)}$$

Il y correspond un changement d'énergie

$$\delta E = 2 \langle \delta D|H|D^* \rangle \qquad \text{(II-23)}$$

$$= 2 \sum_{j} \sum_{i} \lambda_{ij} \langle |\Phi_1 \cdots \Phi_n|H|\{|\Phi_1 \cdots \Phi_i\overline{\Phi}_j \cdots \Phi_n\overline{\Phi}_n|$$

$$+ |\Phi_1\overline{\Phi}_1 \cdots \overline{\Phi}_i\Phi_j \cdots \Phi_n\overline{\Phi}_n|\} \rangle \qquad \text{(II-24)}$$

Le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien donne

$$\delta E = 2 \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=n+1}^{\infty} 2 \lambda_{ij} F_{ij} \qquad \text{(II-25)}$$

avec $$F_{ij} = \langle \Phi_j^* | h | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_j^* | h^N | \Phi_i \rangle + \sum_k \{ 2 \langle \Phi_j^* \Phi_j | \Phi_k^* \Phi_k \rangle - \langle \Phi_j^* \Phi_k | \Phi_k^* \Phi_i \rangle \} \quad \text{(II-26)}$$

Si on définit l'opérateur hermitique h:

$$h(1) = h^N(1) + \sum_{k=1}^{n} [2 J_k(1) - K_k(1)] \quad \text{(II-27)}$$

où J_k et K_k sont les opérateurs de COULOMB et d'échange,

$$J_k(1)\Phi_i(1) = \{e^2 \int \frac{\Phi_k^*(2)\Phi_k(2)}{r_{12}} dv_2\} \Phi_i(1) \quad \text{(II-28)}$$

$$K_k(1)\Phi_i(1) = \{e^2 \int \frac{\Phi_k^*(2)\Phi_i(2)}{r_{12}} dv_2\} \Phi_k(1) \quad \text{(II-29)}$$

la condition que δE soit minimisé impose, dès lors, que tous les éléments de matrice F_{ij} soient nuls ou, en d'autres mots, qu'il n'y ait pas d'éléments de matrice de l'opérateur h entre deux orbitales Φ_i et Φ_j. Ceci est vérifié dès que les orbitales Φ_i sont fonctions propres de l'opérateur monoélectronique h. Ces conditions établissent l'équation de HARTREE-FOCK.

$$\{h^N(i) + \sum_k [2J_k(i) - K_k(i)]\} \Phi_j(i) = \varepsilon_i \Phi_j(i) \quad \text{(II-30)}$$

ou, en notation simplifiée:

$$h^{CAC} \Phi_j = \varepsilon_j \Phi_j \quad \text{(II-31)}$$

Les orbitales Φ_j solutions de l'équation (II-30) sont appelées orbitales auto-cohérentes; l'énergie du déterminant construit sur ces orbitales est l'énergie de HARTREE-FOCK (E^{HF}) et corres-

pond au minimum de la fonctionnelle E(D). Les valeurs propres ε_j s'expriment en fonction des opérateurs h, J_j et K_j

$$\varepsilon_j = \langle\Phi_j|h|\Phi_j\rangle = \langle\Phi_j|h^N|\Phi_j\rangle + \sum_k 2\langle\Phi_j\Phi_j|\Phi_k\Phi_k\rangle$$

$$- \sum_k \langle\Phi_j\Phi_k|\Phi_k\Phi_j\rangle \qquad \text{(II-32)}$$

$$= \varepsilon_j^N + \sum_k^N (2J_{jk}-K_{jk}) \qquad \text{(II-33)}$$

Remarquons ici que l'énergie totale E^{HF} n'est pas égale à la somme des énergies d'orbitales ε_j qui compterait deux fois l'énergie d'interaction électronique. La relation exacte se déduit aisément:

$$E^{HF} = 2\sum_j \varepsilon_j^N + \sum_j \sum_k (2J_{jk}-K_{jk}) \qquad \text{(II-34)}$$

$$= 2\sum_j \varepsilon_j - \sum_j \sum_k (2J_{jk}-K_{jk})$$

$$= \sum_j (\varepsilon_j + \varepsilon_j^N) \qquad \text{(II-35)}$$

Dans la théorie des bandes, les orbitales sont caractérisées par deux indices n et k relatifs respectivement au numéro de la bande d'énergie et à la position du niveau dans une bande d'énergie, et on obtient ainsi:

$$E^{HF} = 2\sum_{k,n} \varepsilon(k,n) - \sum_{k,n}\sum_{k',n'} (2J_{kn-kn'}-K_{kn-k'n'}) \qquad \text{(II-36)}$$

II.2.3. L'approximation LCAO et les équations de la méthode LCAO-SCF-CO.

Le procédé le plus rationnel pour obtenir les solutions de HARTREE-FOCK est d'intégrer numériquement l'équation mono-électronique. En physique de l'état solide, cette technique est à la base des méthodes cellulaires.
En toute rigueur, elle est cependant inapplicable et une simplification usuelle consiste à développer les orbitales cristallines Φ_i en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques χ_p centrées sur les différents noyaux du système:

$$\Phi_j = \sum_p c_{jp} \chi_p \qquad \text{(II-37)}$$

La relation (II-37) est rigoureuse si la base des orbitales χ_p est complète.
De plus, si cette base est orthonormalisée, on a les relations:

$$\langle \chi_p | \chi_p \rangle = 1 \qquad \text{(II-38)}$$

$$\langle \chi_p | \chi_q \rangle = \delta_{pq} \qquad \text{(II-39)}$$

Si on limite le développement (II-37) à un nombre fini de termes, on peut construire les orbitales cristallines en précisant les coefficients c_{jp} par la méthode des variations.

Dans le cas des systèmes périodiques, le développement LCAO est obtenu grâce à la technique des opérateurs de projection; on sélectionne, par ce procédé, les composantes satisfaisant le théorème de BLOCH. Ainsi:

$$\Phi_{k,n}(\vec{r}) = O_k \, \Phi_n(\vec{r})$$

$$= N^{-1} \left| \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \, T(-\vec{A}_t) \right| \sum_p c_{np} \, \chi_p(\vec{r}) \qquad \text{(II-40)}$$

Après normalisation correcte de l'orbitale cristalline, il vient:

$$\Phi_{k,n}(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_t \sum_p e^{i\vec{k}\vec{A}_t} c_{knp}\, \chi_p(\vec{r}-\vec{A}_t) \qquad \text{(II-41)}$$

Dans l'expression (II-41), n représente le numéro d'une bande d'énergie, k, la position d'un niveau énergétique dans la bande considérée, N est le nombre de mailles du cristal et les sommations sur p et sur t sont étendues respectivement aux orbitales atomiques de la maille élémentaire et aux mailles du cristal.

En vue de faire apparaître les éléments de matrice caractéristiques de la méthode des orbitales cristallines, nous déduisons le système séculaire fournissant les coefficients c_{knp}. L'énergie associée à une orbitale cristalline s'écrit, selon la relation classique:

$$\varepsilon(\vec{k},n) = \frac{\langle \Phi^*_{kn} | h | \Phi_{kn} \rangle}{\langle \Phi^*_{kn} | \Phi_{kn} \rangle} \qquad \text{(II-42)}$$

soit, encore, en remplaçant les orbitales Φ_{kn} par leur développement explicite en fonction des orbitales atomiques:

$$\varepsilon(k,n) = \frac{\langle \sum_t e^{-ikA_t} \sum_p c^*_{knp} \chi^j_p | h | \sum_u e^{ikA_u} \sum_q c_{knq} \chi^u_q \rangle}{\langle \sum_t e^{-ikA_t} \sum_p c^*_{knp} \chi^j_p | \sum_u e^{ikA_u} \sum_q c_{knq} \chi^u_q \rangle} \qquad \text{(II-43)}$$

En posant:

$$\beta^{tu}_{pq} = \langle \chi^t_p | h | \chi^u_q \rangle \qquad \text{(II-44)}$$

et

$$S^{tu}_{pq} = \langle \chi^t_p | \chi^u_q \rangle \qquad \text{(II-45)}$$

et,en prenant la maille u comme référence, on pose u = O et:

$$\beta_{pq}^{tu} = \beta_{pq}^{ot} \qquad \text{(II-46)}$$

$$S_{pq}^{tu} = S_{pq}^{ot} \qquad \text{(II-47)}$$

Appliquant le principe des variations, on calcule les coefficients c_{knp} en annulant les dérivées de $\varepsilon(\vec{k},n)$ par rapport aux différents vecteurs propres, on a:

$$\frac{\partial \varepsilon(\vec{k},n)}{\partial c^*_{knp}} \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \sum_r \sum_q c^*_{knr} c_{knq} S^{ot}_{rq}$$

$$+ \varepsilon(\vec{k},n) \frac{\partial}{\partial c^*_{knp}} \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \sum_r \sum_q c^*_{knr} c_{knq} S^{ot}_{pq}$$

$$= \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \frac{\partial}{\partial c^*_{knp}} \sum_r \sum_q c^*_{knr} c_{knq} \beta^{ot}_{rq} \qquad \text{(II-48)}$$

posant

$$\frac{\partial \varepsilon(\vec{k},n)}{\partial c^*_{knp}} = O \qquad p = 1,\ldots m \qquad \text{(II-49)}$$

On trouve les relations auxquelles doivent satisfaire les coefficients:

$$\varepsilon(\vec{k},n) \frac{\partial}{\partial c^*_{knp}} \{ \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \sum_r \sum_q c^*_{knr} c_{knq} S^{ot}_{rq}$$

$$= \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \frac{\partial}{\partial c^*_{knp}} \sum_r \sum_q c^*_{knr} c_{knq} \beta^{ot}_{rq} \qquad \text{(II-50)}$$

Les sommations peuvent encore s'écrire:

$$\sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \sum_r \sum_q c^*_{knr} c_{knq} S^{ot}_{pq}$$

$$= \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \{c^*_{knp} c_{knp} S^{ot}_{pp} + \sum_{q\neq p} c^*_{knp} c_{knq} S^{ot}_{pq}$$

$$+ \sum_{r\neq p} \sum_{q\neq p} c^*_{knr} c_{knq} S^{ot}_{rq}\} \quad \text{(II-51)}$$

et

$$\sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \sum_r \sum_q c^*_{knr} c_{knq} h^{ot}_{pq}$$

$$= \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \{c^*_{knp} c_{knp} h^{ot}_{pp} + \sum_{q\neq p} c^*_{knp} c_{knq} h^{ot}_{pq}$$

$$+ \sum_{r\neq p} \sum_{q\neq p} c^*_{knr} c_{knq} h^{ot}_{rq}\} \quad \text{(II-52)}$$

de la relation (II-50), on déduit:

$$\varepsilon(\vec{k},n) \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \{\sum_q c_{knq} S^{ot}_{pq}\} = \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \{\sum_q c_{knq} \beta^{ot}_{pq}\} \quad \text{(II-53)}$$

et, enfin,

$$\sum_q c_{knq} \{\sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} (\beta^{ot}_{pq} - \varepsilon S^{ot}_{pq})\} = 0 \quad \text{(II-54)}$$

$$p = 1, 2, \ldots m$$

La condition de compatibilité de ce système s'écrit:

$$\left| \sum_t e^{i\vec{k}\vec{A}_t} \left(\beta^{ot}_{pq} - \varepsilon(\vec{k})\, S^{ot}_{pq}\right) \right| = 0 \qquad \text{(II-55)}$$

La résolution de ce déterminant séculaire fournit les énergies associées aux orbitales cristallines en fonction des intégrales β. Les énergies se groupent par bandes correspondant chacune à une valeur donnée de n. Dans un système périodique infini, les valeurs propres ε_{kn} forment une suite continue de niveaux à l'intérieur de chaque bande. Quant aux coefficients c_{knq}, on en obtient la valeur numérique en résolvant le système séculaire, compte tenu de la condition de normalisation des orbitales cristallines:

$$\int \Phi^*_{kn}\, \Phi_{kn}\, d\tau = 1 \qquad \text{(II-56)}$$

$$N^{-1} \int \sum_j \sum_h e^{-i\vec{k}(\vec{A}_j - \vec{A}_h)} \sum_p \sum_q c^*_{knp} c_{knq}\, \chi^j_p\, \chi^h_q\, d\tau = 1 \qquad \text{(II-57)}$$

Si la base d'orbitales atomiques n'est pas orthogonale, on a en toute généralité:

$$\sum_j e^{-i\vec{k}\vec{A}_j} \sum_p \sum_q c^*_{knp} c_{knq}\, S^{oj}_{pq} = 1 \qquad \text{(II-58)}$$

qui se réduit à (II-59) si la base utilisée est orthonormée:

$$\sum_j e^{-i\vec{k}\vec{A}_j} \sum_p \sum_q c^*_{knp} c_{knq}\, \delta_{pq} = \sum_p c^*_{knp} c_{knp} = 1 \qquad \text{(II-59)}$$

Dans le paragraphe (II.4), nous verrons comment préciser diverses propriétés électroniques à partir de la connaissance des valeurs propres ε_{kn} et des vecteurs propres c_{knp}. Le tableau(II-1) compare les expressions les plus importantes de la méthode des

orbitales cristallines à celles de la méthode des orbitales moléculaires traditionnelle.

L'expression de l'énergie totale peut se reformuler dans le cadre de l'approximation LCAO.
En effet, nous avons déduit l'expression:

$$E^{HF} = 2 \sum_{kn} \varepsilon(\vec{k},n) - \sum_{kn} \sum_{k'n'} (2J_{kn-k'n'} - K_{kn-k'n'})$$

$$= \sum_{kn} \varepsilon(\vec{k},n) + \varepsilon^{N}(\vec{k},n) \qquad \text{(II-60)}$$

avec

$$\varepsilon(\vec{k},n) = N^{-1} \sum_{t} \sum_{u} e^{-i\vec{k}(\vec{A}_t - \vec{A}_u)} \sum_{p} \sum_{q} c^{*}_{knp} c_{knq} \beta^{tu}_{pq} \qquad \text{(II-61)}$$

$$= \sum_{t} \sum_{p} \sum_{q} c^{*}_{knp} c_{knq} e^{-i\vec{k}\vec{A}_t} \beta^{tu}_{pq} \qquad \text{(II-62)}$$

$$= \sum_{p} c^{*}_{knp} c_{knp} \alpha_p + \sum_{t} \sum_{p} \sum_{q} e^{-i\vec{k}\vec{A}_t} c^{*}_{knp} c_{knq} \beta^{ot}_{pq} \qquad \text{(II-63)}$$

de même:

$$\varepsilon^{N}(k,n) = \sum_{p} c^{*}_{knp} c_{knp} \alpha^{N}_p + \sum_{t} \sum_{p} \sum_{q} e^{-ikA_t} c^{*}_{knp} c_{knq} (\beta^{N})^{ot}_{pq} \qquad \text{(II-64)}$$

L'expression de l'énergie totale devient, en définissant les charges q_p et les indices de liaison ℓ_{pq}:

$$q_p = \frac{1}{N} \sum_{kn} 2\, c^{*}_{knp} c_{knp} \qquad \text{(II-65)}$$

$$\ell^{ot}_{pq} = \frac{1}{N} \sum_{kn} 2\, c^{*}_{knp} c_{knq} e^{-i\vec{k}\vec{A}_t} \qquad \text{(II-66)}$$

Tableau II.1: Le formalisme des méthodes LCAO-MO et LCAO-CO.

	METHODE LCAO-MO	METHODE LCAO-CO
développement LCAO	$\phi_n = \sum_p c_{np}\,\chi_p$	$\phi_{kn} = O_k\,\phi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_p c_{knp}\, e^{ikA_j}\,\chi_p^j$
équation monoélectronique	$h\,\phi_n = \varepsilon_n\,\phi_n$	$h\,\phi_{kn} = \varepsilon_{kn}\,\phi_{kn}$
système séculaire	$\sum_p c_{np}(\beta_{pq} - \varepsilon\delta_{pq}) = 0$	$\sum_p c_{knp}(\sum_h e^{ikA_h}\,\beta_{pq}^h - \varepsilon_{kn}\,\delta_{pq}) = 0$
équation séculaire	$\lvert\beta_{pq} - \varepsilon\delta_{pq}\rvert = 0$	$\lvert\sum_h e^{ikA_h}\,\beta_{pq}^h - \varepsilon\delta_{pq}\rvert = 0$
énergies associées aux orbitales	$\varepsilon = \varepsilon_n = \sum_p c_{np}^2\alpha_p + \sum_p \sum_{q\neq p} c_{np}c_{nq}\beta_{pq}$ $= \alpha + M_n\,\beta$ avec $M_n = \sum_p \sum_{q\neq p} c_{np}c_{nq}$	$\varepsilon = \varepsilon_{kn}$ $= \sum_p c_{knp}^2\alpha_p + \sum_p \sum_{q\neq p} c_{knp}c_{knq} \sum_h e^{ikA_h}\beta_p^h$ $= \alpha + f_n(k)\,\beta$ avec $f_n(k) = \sum_p \sum_{q\neq p} c_{knp}c_{knq} \sum_h e^{ikA_h}$

On trouve ainsi que l'énergie totale, est proportionnelle au nombre de mailles du système périodique, en n'oubliant pas le terme de répulsion nucléaire:

$$E^{HF-LCAO} = N\{\sum_p \frac{q_p}{2}(\alpha_p+\alpha_p^N) + \sum_t \sum_p \sum_q \frac{\ell_{pq}^{ot}}{2} (\beta_{pq}^{ot} + (\beta^N)_{pq}^{ot}) + \sum_p \frac{Z_p e}{r_{op}}\} \qquad \text{(II-67)}$$

L'énergie totale E ne dépend plus du vecteur k et elle s'exprime en fonction des intégrales β et β^N précédemment définies et de grandeurs aisément calculables, les charges et les indices de liaison.

Dans le cas de systèmes périodiques de dimensions infinies, la sommation sur k doit être remplacée par une intégration dans la première zone de BRILLOUIN et nous obtenons comme expressions des charges et des indices de liaison, dans les systèmes à couches complètes:

$$q_p = \frac{2}{V_{MR}} \int c_{knp}^* c_{knp} \, dk \qquad \text{(II-68)}$$

$$\ell_{pq}^{ot} = \frac{2}{V_{MR}} \int c_{knp}^* c_{knq} \, e^{-i\vec{k}\vec{A}_t} \, dk \qquad \text{(II-69)}$$

V_{MR} est le volume de la maille réciproque du système périodique. Signalons ici que la méthode des orbitales cristallines est formellement équivalente à la méthode qui découle de l'approximation des électrons quasi-atomiques, mais elle est beaucoup plus proche que cette dernière des procédés classiques de la chimie quantique moléculaire.

En résumé, la connaissance des états monoélectroniques d'un cristal nécessite l'évaluation des éléments de matrice β et β^N de l'opérateur monoélectronique du système.

II.2.4. Les bases d'orbitales atomiques.

Nous avons vu que les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique dépendent de la base d'orbitales atomiques utilisée. Le calcul des énergies et des fonctions d'onde, d'un système d'électrons dans l'approximation utilisée, se ramène à l'évaluation d'intégrales moléculaires entre orbitales atomiques. Afin d'évaluer ces intégrales, il est nécessaire de préciser la forme analytique des orbitales utilisées. Il vient naturellement à l'esprit d'employer les orbitales atomiques de HARTREE-FOCK. Il s'agit des orbitales obtenues en résolvant l'équation du champ auto-cohérent pour les atomes libres. On dispose actuellement de la liste des orbitales de HARTREE-FOCK pour de nombreux atomes. Leur défaut le plus important est qu'elles ne possèdent pas de forme analytique et le calcul des intégrales moléculaires est ainsi considérablement alourdi.

Pour ces raisons, on utilise souvent les orbitales de SLATER (S.T.O., Slater Type Orbitals) qui sont de bonnes approximations des orbitales de HARTREE-FOCK et qui possèdent la forme analytique hydrogénoïde.

$$\chi^{Z}_{n\ell m} = \left(\frac{2(Z-\sigma)}{n^*}\right)^{n^*+1/2} [2n^*!]^{-1/2} \exp\left(-\frac{Z-\sigma}{n^*} r\right) r^{n^*-1} Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

$Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ est une harmonique sphérique normalisée, Z est la charge nucléaire, les quantités σ (constante d'écran) et n^* (nombre effectif principal) sont déterminées par les règles de SLATER:

n^* est relié au nombre quantique principal par le tableau (II.2)

Tableau II.2: Les valeurs des nombres quantiques effectifs.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

Dans le cas qui nous intéresse (orbitales π du carbone) $n^* = 2$. Les constantes d'écran sont obtenues en divisant les électrons en groupes:

$$(1s),(2s,2p),(3s,3p),(3d),(4s,4p),(4d),(4f)$$

et σ présente ainsi les contributions suivantes:

i) 0 pour les orbitales appartenant aux groupes extérieurs à l'orbitale envisagée

ii) 0.35 pour les orbitales du même groupe, s'il n'est pas le groupe (1s)
0.30 pour les orbitales du groupe (1s)

iii) 0.85 pour les orbitales s et p des groupes de nombre quantique (n-1) par rapport à l'orbitale envisagée
1.00 pour les orbitales d et f

iiii) 1.00 pour les électrons des couches les plus intérieures.

Pour l'orbitale 2p de l'atome de carbone, on a ainsi la forme explicite:

$$\chi_{\ell p\pi} = \frac{(3.18)^{3/2}}{(4!)^{1/2}} r\, e^{-\frac{3.18}{2} r}\, Y_{11}(\theta,\Phi)$$

Cette forme analytique permet de calculer les principales intégrales moléculaires intervenant en chimie quantique. Il faut cependant signaler que les orbitales de SLATER ne sont, en général, pas orthogonales entre elles et que les intégrales

polycentriques ne sont pas calculables analytiquement dans cette cette base. Pour corriger ces défauts, il est nécessaire d'orthogonaliser les orbitales de base et d'utiliser soit des approximations, soit une intégration numérique laborieuse pour calculer les intégrales polycentriques.

Signalons enfin que, dans les calculs a priori, on emploie les orbitales gaussiennes (G.O. = Gaussian Orbitals) de forme analytique:

$$\chi = r^n e^{-\delta r^2}$$

où δ est un paramètre. Elles permettent le calcul explicite des intégrales polycentriques. Par contre, on n'obtient une bonne convergence LCAO qu'à la condition d'utiliser plusieurs orbitales gaussiennes par atome. Ainsi, il est nécessaire de décrire une orbitale π du carbone par quatre ou cinq orbitales gaussiennes.

Pour les raisons invoquées ci-dessus, nous avons choisi comme base d'orbitales la plus pratique, les orbitales atomiques de SLATER. De façon purement théorique, on peut calculer toutes les intégrales moléculaires, excepté les intégrales polycentriques pour lesquelles on recourt à l'approximation de MULLIKEN que nous justifierons par la suite.

II.2.5. La forme des éléments de matrice β_{pq}^{ot}.

Par définition, les éléments de matrice β_{pq}^{ot} correspondent à l'intégrale:

$$\beta_{pq}^{ot} = \int \chi_p^{o*} h \chi_q^t \, d\tau \qquad \text{(II-70)}$$

$$= \int \chi_p^{o*} \left(h^N + \sum_{kn} (2J_{kn} - K_{kn}) \right) \chi_q^t \, d\tau$$

$$= \int \chi_p^{o*} h^N \chi_q^t d\tau + \sum_{kn} 2 \int \chi_p^{o*} J_{kn} \chi_q^t d\tau - \sum_{kn} \int \chi_p^{o*} K_{kn} \chi_q^t d\tau$$

(II-71)

où

$$\int \chi_p^{o*} J_{kn} \chi_q^t d\tau = \int \int \chi_p^{o*}(1) \phi_{kn}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{kn}(1) \chi_q^t dv_1 dv_2 \qquad \text{(II-72)}$$

$$= N^{-1} \sum_u \sum_v \sum_r \sum_s e^{-i\vec{k}(\vec{A}_v - \vec{A}_u)} c_{knr}^* c_{kns}$$

$$\int \chi_p^{o*}(1) \chi_q^t(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{kn}^{o*}(2) \chi_s^t(2) \, dv_1 dv_2$$

$$= N^{-1} \sum_u \sum_v \sum_r \sum_s e^{i\vec{k}(\vec{A}_v - \vec{A}_u)} c_{knr}^* c_{kns} \left({}^{ot}_{pq} \middle| {}^{uv}_{rs} \right)$$

(II-73)

de même:

$$\int \chi_p^{\circ} K_{kn} \chi_q^{t} d\tau = \iint \chi_p^{\circ}(1) \Phi_{kn}^{*}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_{kn}(2) \chi_q^{t}(2) dv_1 dv_2 \qquad \text{(II-74)}$$

$$= N^{-1} \sum_u \sum_v \sum_r \sum_s e^{-i\vec{K}(\vec{A}_v - \vec{A}_u)} c_{knr}^{*} c_{kns} \left(\begin{matrix} ou \\ pr \end{matrix} \middle| \begin{matrix} tv \\ qs \end{matrix}\right) \qquad \text{(II-75)}$$

Dès lors, on obtient en toute généralité:

$$\beta_{pq}^{ot} = (\beta^N)_{pq}^{ot} + \sum_{k,n} \sum_u \sum_v \sum_r \sum_s \frac{e^{-i\vec{K}(\vec{A}_v - \vec{A}_u)} c_{knr}^{*} c_{kns}}{N} \left\{ 2\left(\begin{matrix} ot \\ pq \end{matrix} \middle| \begin{matrix} uv \\ rs \end{matrix}\right) - \left(\begin{matrix} ou \\ pr \end{matrix} \middle| \begin{matrix} tv \\ qs \end{matrix}\right) \right\} \qquad \text{(II-76)}$$

Il apparaît clairement ici que les éléments de matrice β dépendent des inconnues du problème, à savoir les coefficents c_{knp}. L'équation monoélectronique est donc une équations pseudo-linéaire. Le procédé le plus courant de solution de ce type d'équations consiste à partir de coefficients c_{knp} approchés et à calculer les éléments β. La résolution du système séculaire fournit de nouveaux coefficients qui permettent d'obtenir les éléments de matrice du premier tour. Le processus est répété jusqu'à la stabilisation des vecteurs propres c_{knp}. A l'auto-cohérence, l'équation monoélectronique est une équation aux valeurs propres.

Les termes nucléaires peuvent se développer en une somme de termes cinétiques et de termes d'attraction nucléaire.

$$(\beta^N)_{pq}^{ot} = \int \chi_p^{\circ} | h^N | \chi_q^{t} \, d\tau \qquad \text{(II-77)}$$

$$= \int \chi_p^{\circ} | T | \chi_q^{t} \, d\tau + \sum_u \sum_r \int \chi_p^{\circ} | \frac{Z}{r_{ur}} | \chi_q^{t} \, d\tau \qquad \text{(II-78)}$$

Comme en chimie quantique moléculaire, l'évaluation de ces intégrales peut se faire de façon non empirique. Dans ce cas les formules (II-76) et (II-77) sont absolument générales. Malheureusement, on sait que les calculs non empiriques sont impossibles à exécuter pour des systèmes de quelques atomes et fournissent, de plus, des résultats peu satisfaisants à cause du type de fonction d'onde utilisée.

Dans les systèmes saturés, le procédé semi-empirique le plus simple consiste à utiliser les orbitales de liaison ou de groupes. Cette méthode, analysée en détail par POPLE[59] (1953) et KLOPMAN[60] (1963), a été modifiée par LORQUET[61] (1965). DEL RE[62] (1958) a proposé une méthode, basée sur l'intuition chimique et où tous les paramètres sont déterminés de manière auto-cohérente. La caractéristique principale est le recouvrement nul d'orbitales localisées qui interagissent grâce aux effets inductifs. Cette méthode a été modifiée par BERTHOD et PULLMANN[63] (1965) et utilisée par DENIS et PULLMANN[64] (1967) dans les systèmes conjugués.

Les méthodes habituelles de la chimie quantique ont aussi été appliquées aux systèmes σ. Ainsi, les approximations de HUCKEL ont été étendues par SANDORFY et DAUDEL[65] (1954) et SANDORFY[66] (1958) aux hydrocarbures saturés. Améliorée, elle a aussi été appliquée par YOSHIZUMI[67] (1957), FUKUI, KATO et INEZAWA[68] (1960-1961), KLOPMAN[69] (1962-1963), HOFFMAN[70] (1963), POPLE et SANTRY[71] (1963).

KLOPMAN (1964) a établi un procédé semi-empirique auto-cohérent. Des travaux similaires ont été décrits par POPLE, SANTRY et SEGAL[72] (1965), KAUFMAN[73] (1965), KATAGIRI et SANDORFY[74] (1966).

Quoiqu'il en soit, il n'existe pas encore de procédé semi-empirique général pour aborder avec succès l'étude des systèmes saturés notamment à cause du peu de données expérimentales dont on dispose pour évaluer les multiples paramètres mal calculés théoriquement.
Il est dès lors nécessaire de concentrer notre attention sur un nombre plus restreint d'électrons. Dans les systèmes conjugués, on utilise l'approximation π décrite dans le paragraphe suivant. Pour ces raisons, notre méthode n'est provisoirement applicable qu'aux systèmes périodiques contenant des électrons délocalisés.

II.3. L'étude théorique des systèmes périodiques conjugués en méthode LCAO-SCF-CO.

II.3.1. L'approximation π et les approximations de GOEPPERT-MAYER et SKLAR.

Les systèmes conjugués sont des hydrocarbures insaturés et ils se distinguent des autres composés par une série de propriétés chimiques et physiques particulières.

Il est bien connu que ces molécules ne peuvent être représentées par une formule unique à liaisons simples et doubles alternantes. Elles présentent par leur réactivité un comportement spécifique: en particulier, dans les réactions de substitution des cycles aromatiques. De plus, les règles d'additivité dans le calcul des chaleurs de formation tombent en défaut et l'on constate que l'influence des substituants se prolonge à grande distance.

Les molécules conjuguées sont généralement planes ou présentent de légères déviations par rapport à la planéïté. Les longueurs de liaison y sont intermédiaires entre les longueurs de liaisons simples (1.54Å) et doubles (1.34Å). Leur spectre U.V. manifeste des effets bathochrome et hyperchrome par rapport à leurs homologues saturés. C'est la raison pour laquelle ces corps sont souvent colorés. De plus, les transitions électroniques sont polarisées dans le plan de la molécule. Enfin, des mesures de susceptibilités magnétiques et de grands déplacements de signaux de résonance magnétique nucléaire montrent que certains électrons "mobiles" créent des courants électriques dans les cycles formés par les atomes de carbone.

Théoriquement, ce comportement est expliqué en séparant les électrons en deux groupes: d'une part, les électrons fortement localisés dans la couche interne des atomes (électrons de coeur) et entre les couches K de ces atomes (électrons de liaison ou électrons σ) et, d'autre part, les électrons délocalisés sur l'ensemble de la molécule. En mécanique ondulatoire, on associe aux électrons σ des orbitales atomiques symétriques par rapport au plan de la molécule et aux électrons π des orbitales antisymétriques. Les orbitales σ et π appartiennent à des représentations irréductibles différentes du groupe de symétrie de la molécule, et le système séculaire se scinde en deux sous-systèmes, l'un fournissant les coefficients des orbitales σ et l'autre ceux des orbitales π dans le développement LCAO. L'approximation π, consiste à considérer la répartition électronique σ comme fixe et on étudie le mouvement des électrons π dans le champ des coeurs d'atomes constitués par les noyaux, les électrons des couches internes et les électrons de liaison

En toute rigueur, la fonction d'onde totale est un produit antisymétrisé d'une fonction σ et d'une fonction π.

$$\Psi = P_{\sigma\pi}\ \psi_\sigma\ \psi_\pi \tag{II-79}$$

où ψ_σ et ψ_π désignent respectivement les fonctions d'onde σ et π. L'hamiltonien total du système peut être décomposé dans cette optique et, si le système comprend $2n$ électrons répartis en $2n_\sigma$ électrons σ et $2n_\pi$ électrons π, l'hamiltonien s'écrit:

$$H = H^\pi + H^\sigma + H^{\sigma\pi} \tag{II-80}$$

avec

$$H_\sigma = \sum_{i=1}^{2n_\sigma} \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \frac{1}{2} \sum_{i'}^{2n_\sigma} \frac{e^2}{r_{ii'}} \right\} \tag{II-81}$$

$$H_\pi = \sum_{i=2n_\sigma+1}^{2n} \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_p \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \frac{1}{2} \sum_{i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} \right. \tag{II-82}$$

$$H_{\sigma\pi} = \sum_{i=1}^{2n_\sigma} \sum_{i'=2n_\sigma+1}^{2n} \frac{e^2}{r_{ii'}} \tag{II-83}$$

L'énergie totale, en méthode de HARTREE-FOCK, devient:

$$E^{HF} = \langle \psi | H | \psi \rangle \tag{II-84}$$

$$= \langle \psi_\pi | \bar{H}^\pi + H^{\sigma\pi} | \psi_\pi \rangle + \langle \psi_\sigma | H^\sigma | \psi_\sigma \rangle \tag{II-85}$$

$$= \langle \psi_\pi | \bar{H}^\pi | \psi_\pi \rangle + \langle \psi_\sigma | H^\sigma | \psi_\sigma \rangle \tag{II-86}$$

$$= E_\pi + E_\sigma \tag{II-87}$$

avec

$$\bar{H}_\pi = H_\pi + \sum_{i=1}^{2n_\sigma} \sum_{i'=2n_\sigma+1}^{2n} \frac{e^2}{r_{ii'}} \tag{II-88}$$

L'approximation « revient à calculer l'énergie « en supposant connue la forme des orbitales σ; le terme E_σ peut être considéré comme satisfaisant des règles d'additivité. Dans l'équation monoélectronique de HARTREE-FOCK, ce procédé signifie que l'on considère comme fixes les orbitales σ, ainsi que leurs opérateurs de COULOMB et d'échange. L'hamiltonien monoélectronique peut s'écrire:

$$h(i) = h^N(i) + \sum_{j=1}^{2n} [2J_j(i) - K_j(i)]$$

$$= h^N(i) + \sum_{j=1}^{2n_\sigma} [2J_j(i) - K_j(i)] + \sum_{j=2n_\sigma+1}^{2} [2J_j(i) - K_j(i)]$$

(II-89)

On définit un "opérateur de coeur":

$$h^C(i) = h^N(i) + \sum_{j=1}^{2n_\sigma} [2J_j(i) - K_j(i)] \qquad \text{(II-90)}$$

décrivant l'interaction du système électronique « avec l'ensemble des noyaux entourés de leurs électrons σ.

Dans ces conditions, la forme des éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique devient:

$$\alpha_p = (h^{CAC})^{oo}_{pp} = \langle \chi^o_p | h^C + \sum_{kn} (2J_{kn} - K_{kn}) | \chi^o_p \rangle$$

$$= (h^C)^{oo}_{pp} + \sum_{kn} \sum_i \sum_h \sum_r \sum_s e^{-i\vec{k}(\vec{A}_i - \vec{A}_h)} c^*_{knr} c_{kns}$$

$$[2(^{oo}_{pp}|^{ih}_{rs}) - (^{oi}_{pr}|^{ih}_{ps})] \qquad \text{(II-91)}$$

et

$$\beta^{oj}_{pq} = (h^{CAC})^{oj}_{pq} = \langle \chi^{o}_{p} | h^{c} + \sum_{kn} (2J_{kn} - K_{kn}) | \chi^{t}_{q} \rangle \qquad \text{(II-93)}$$

$$= (h^{c})^{oj}_{pq} + \sum_{kn} \sum_{i} \sum_{h} \sum_{r} \sum_{s} e^{-i\vec{k}(\vec{A}_i - \vec{A}_h)} c^{*}_{knr} c_{kns}$$

$$[2(^{oj}_{pq}|^{ih}_{rs}) - (^{oi}_{pr}|^{jh}_{qs})] \qquad \text{(II-94)}$$

Par la suite, afin de ne pas alourdir le formalisme, nous condenserons les indices (i,h) et (r,s) étendus respectivement aux atomes de la maille et aux mailles en indices p et q relatifs à tous les atomes. Ainsi, si i, h et r, s varient rapidement de 1 à N et de 1 à m, p et q varient de 1 à mN.
En posant:

$$c^{*}_{knr}\, e^{-i\vec{k}\vec{A}_i} = c^{*}_{knp}$$

et

$$c_{kns}\, e^{-i\vec{k}\vec{A}_h} = c_{knq}$$

on obtient un formalisme plus léger:

$$\alpha_p = (h^{CAC})_{pp} = (h^{c})_{pp} + \sum_{kn} \sum_{r} \sum_{s} c^{*}_{knr} c_{kns} [2(pq|rs) - (pr|qs)]$$

$$\beta_{pq} = (h^{CAC})_{pq} = (h^{c})_{pq} + \sum_{kn} \sum_{r} \sum_{s} c^{*}_{knr} c_{kns}$$

$$[2(pq|rs) - (pr|qs)] \qquad \text{(II-96)}$$

Le calcul des termes $(h^c)_{pq}$ est possible dans le cadre des approximations de coeur de GOEPPERT-MAYER et SKLAR[75] proposée par ces auteurs, dès 1938, dans leur étude de la molécule de benzène; ils précisent le potentiel de coeur par la relation:

$$h^c = T + \sum_p u_p^+ + \sum_H U_H \qquad \text{(II-97)}$$

T représente le terme d'énergie cinétique

u_p^+ le potentiel d'attraction dû au coeur positif p

et U_H le potentiel d'interaction des atomes neutres du système.

De plus, le potentiel d'un atome positif est exprimé en fonction du potentiel de l'atome neutre dépouillé de son orbitale π:

$$u_k^+(1) = u_k(1) - \int \chi_k(2) \frac{e^2}{r_{12}} dv_2 + \text{termes d'échange} \qquad \text{(II-98)}$$

Enfin, on admet que l'orbitale atomique π_p est fonction propre de l'opérateur $(T + u_p^+)$ avec la valeur propre W_p:

$$(T + u_p^+)\ \chi_p = W_p\ \chi_p \qquad \text{(II-99)}$$

L'ensemble de ces approximations simplifie fortement l'ampleur des calculs et dans ces conditions, on obtient:

$$\alpha_p^c = W_p - \sum_{q \neq p} (q^+ : pp) - \sum_H (H : pp) \qquad \text{(II-100)}$$

en posant:

$$(q^+ : pp) = - \int \chi_p\ u_q^+\ \chi_p\ d\tau \qquad \text{(II-101)}$$

Compte tenu de la relation (II-98), il vient encore:

$$\alpha_p^c = W_p^* - \sum_{q \neq p} (pp|qq) + \frac{1}{2} \sum_{q \neq p} (pq|pq) \qquad \text{(II-102)}$$

à condition de poser:

$$W_p^* = W_p - \sum_{q \neq p} (q:pp) - \sum_{H} (H:pp) \qquad \text{(II-103)}$$

On obtient de façon analogue, la forme développée de β_{pq}^c:

$$\beta_{pq}^c = \frac{W_p^* + W_p^*}{2} S_{pq} - \frac{1}{2} [(p^+:pq) + (q^+:pq)] \qquad \text{(II-104)}$$

$$+ \frac{S_{pq}}{2} [(q:pp) + (p:qq)] - \sum_{\substack{k \neq p \\ \neq q}} (kk|pq) + \sum_{\substack{k \neq p \\ \neq q}} (kp|kq)$$

(II-105)

Ainsi, l'étude d'un système périodique conjugué se ramène à l'évaluation des intégrales suivantes dans une base d'orbitales atomiques:

$$W^*,\ (pp|qq),\ (pp|pp),\ (p^+:pq),\ (p:qq),\ (H:pp) \text{ et } (pq|rs)$$

Nous montrons ci-après les différents procédés théoriques et semi-empiriques utilisés en chimie quantique moléculaire.

II.3.2. Le calcul des intégrales moléculaires en méthode LCAO-SCF-CO.

II.3.2.a. Le calcul théorique des intégrales moléculaires.

Dans une base d'orbitales atomiques de SLATER, il est aisé de calculer toutes les intégrales moléculaires à deux centres. Des formules ont été établies principalement par MULLIKEN[76] et ROOTHAAN[77], et, de plus, il existe de nombreuses tables donnant explicitement la valeur de ces intégrales: par exemple, les tables de KOTANI[78] et de ROOTHAAN[79].

Nous donnons dans le tableau (II.3) les expressions théoriques des intégrales courantes en chimie quantique pour un système π, définies en fonction des paramètres ζ et ρ de ROOTHAAN.

Tableau II.3: Les expressions des intégrales bicentriques entre orbitales de SLATER.

Intégrales de recouvrement: $\langle \chi_a | \chi_b \rangle$

$$S_{ab} = e^{-\rho}\left(1 + \rho + \frac{2}{5}\rho^2 + \frac{1}{15}\rho^3\right) \qquad \text{(II.106)}$$

Intégrales cinétiques: $\langle \chi_a | -\frac{1}{2}\Delta | \chi_b \rangle$

$$T_{ab} = -\frac{1}{2}\zeta^2 e^{-\rho}\left(-1 - \rho^2 - \frac{4}{15}\rho^3 + \frac{1}{15}\right) \qquad \text{(II-107)}$$

Intégrales d'attraction nucléaire: $\langle \chi_a | \frac{Z}{r_a} | \chi_b \rangle$

$$N_{ab} = \frac{1}{2} Z\zeta e^{-\rho}\left(-1 - \rho + \frac{1}{3}\rho^2\right) \qquad \text{(II-108)}$$

Tableau II.3. (suite)

Intégrales de répulsion coulombienne: $\langle \chi_a \chi_a | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b \chi_b \rangle$

$$(aa|bb) = [3S_a|3S_b] - 3[3S_a|3D\Sigma_b] + \frac{9}{4}[3D\Sigma_a|3D\Sigma_b] + \frac{27}{4}[3D\Delta_a|3D\Delta_b] \qquad \text{(II-109)}$$

avec

$$[3S_a|3S_b] = \frac{\zeta}{\rho}\{1-(1+\frac{419}{256}\rho+\frac{163}{128}\rho^2+\frac{119}{192}\rho^3+\frac{5}{24}\rho^4+\frac{1}{20}\rho^5+\frac{1}{120}\rho^6 + \frac{1}{1260}\rho^7)e^{-2\rho}\} \qquad \text{(II-110)}$$

$$[3S_a|3D\Sigma_b] = \frac{\zeta}{\rho^5}\{1-(1+2\rho+2\rho^2+\frac{4}{3}\rho^3+\frac{2}{4}\rho^4+\frac{191}{720}\rho^5+\frac{31}{360}\rho^6+\frac{19}{840}\rho^7 + \frac{17}{3780}\rho^8+\frac{1}{1890}\rho^9)e^{-2\rho}\} \qquad \text{(II-111)}$$

$$[3D\Sigma_a|3D\Sigma_b] = \frac{6\zeta}{\rho^5}\{1-(1+2\rho+2\rho^2+\frac{4}{3}\rho^3+\frac{2}{3}\rho^4+\frac{511}{1920}\rho^5+\frac{253}{2880}\rho^6 + \frac{2237}{90720}\rho^7+\frac{71}{11340}\rho^8+\frac{1}{630}\rho^9+\frac{13}{34020}\rho^{10} + \frac{1}{17010}\rho^{11})e^{-2\rho}\} \qquad \text{(II-112)}$$

$$[3D\Delta_a|3D\Delta_b] = \frac{\zeta}{\rho^5}\{1-(1+2\rho+2\rho^2+\frac{4}{3}\rho^3+\frac{2}{3}\rho^4+\frac{253}{960}\rho^5+\frac{119}{1940}\rho^6 + \frac{11}{560}\rho^7+\frac{1}{315}\rho^8+\frac{1}{3780}\rho^9)e^{-2\rho}\} \qquad \text{(II-113)}$$

Le calcul des intégrales polycentriques est simplifié par l'approximation de MULLIKEN[80] que nous discutons dans le paragraphe suivant.

II.3.2.b. L'approximation de MULLIKEN.

Le calcul des intégrales tri- et tétracentriques est encore pratiquement impossible. Seule, l'intégration numérique peut être envisagée avec succès dans les molécules de petite taille. Ce procédé devient, cependant, sans application pour les systèmes comportant plus d'une dizaine d'atomes.

Dès 1949, MULLIKEN proposait l'approximation qui porte son nom:

$$\chi_a(1)\chi_b(1) = \frac{1}{2} S_{ab}\{\chi_a^2(1) + \chi_b^2(1)\} \qquad \text{(II-114)}$$

Par un fait remarquable, il apparaît que l'approximation de MULLIKEN est excellente pour les orbitales de symétrie π, mais est très mauvaise dans les autres cas.

Diverses explications ont été données à ce sujet; RUEDENBERG[81] en 1951 développait les orbitales χ_a et χ_b en une base complète centrée sur a et b; il obtenait ainsi une généralisation de l'expression de MULLIKEN:

$$\chi_a(1)\chi_b(1) = \frac{1}{2}\{\sum_{b'}^{\infty} S_{ab'}\chi_b\chi_{b'}(1) + \sum_{a'}^{\infty} S_{a'b}\chi_a(1)\chi_{a'}(1)\} \qquad \text{(II-115)}$$

Il est évident que si on limite la sommation aux seuls termes b' = b et a' = a, on retrouve identiquement l'approximation de MULLIKEN, qui serait ainsi un développement arrêté au premier terme.

Nous pensons qu'une interprétation plus rigoureuse peut être donnée; si l'on part de l'expression de RUEDENBERG et que nous utilisons la base des O.A. de SLATER orthogonalisée convenablement, nous obtenons les orbitales $2p\pi$ et $2p\sigma$ en arrêtant le développement au nombre quantique (n = 2):

$$\pi_a(1)\pi_b(1) = \frac{1}{2}\{S_{\pi_a\ 1s_b}\ \pi_b(1)1s_b(1) + S_{\pi_b\ 1s_a}\ \pi_a(1)1s_a(1)$$
$$+S_{\pi_a\ 2s_b}\ \pi_b(1)2s_b(1) + S_{\pi_b\ 2s_a}\ \pi_a(1)2s_a(1)$$
$$+S_{\pi_a\ \sigma_b}\ \pi_b(1)\sigma_b(1) + S_{\pi_b\ \sigma_a}\ \pi_a(1)\sigma_a(1)$$
$$+S_{\pi_a\ \bar{\pi}_b}\ \pi_b(1)\bar{\pi}_b(1) + S_{\pi_b\ \bar{\pi}_a}\ \pi_a(1)\bar{\pi}_a(1)$$
$$+S_{\pi_a\ \pi_b}\ \pi_b(1)\pi_b(1) + S_{\pi_b\ \pi_a}\ \pi_a(1)\pi_a(1)\} \qquad \text{(II-116)}$$

et

$$\sigma_a(1)\sigma_b(1) = \frac{1}{2}\{S_{\sigma_a\ 1s_b}\ \sigma_b(1)1s_b(1) + S_{\sigma_b\ 1s_a}\ \sigma_a(1)1s_b(1)$$
$$+S_{\sigma_a\ 2s_b}\ \sigma_b(1)2s_b(1) + S_{\sigma_b\ 2s_a}\ \sigma_a(1)2s_b(1)$$
$$+S_{\sigma_a\ \sigma_b}\ \sigma_b(1)\sigma_b(1) + S_{\sigma_b\ \sigma_a}\ \sigma_a(1)\sigma_a(1)$$
$$+S_{\sigma_a\ \bar{\pi}_b}\ \sigma_b(1)\bar{\pi}_b(1) + S_{\sigma_b\ \bar{\pi}_a}\ \sigma_a(1)\bar{\pi}_a(1)$$
$$+S_{\sigma_a\ \pi_b}\ \sigma_b(1)\pi_b(1) + S_{\sigma_b\ \pi_a}\ \sigma_a(1)\pi_a(1)\} \qquad \text{(II-117)}$$

En remarquant que dans les développements (II-116) et (II-117) beaucoup d'intégrales de recouvrement sont nulles par symétrie, on obtient rigoureusement:

$$\pi_a(1)\pi_b(1) = \frac{1}{2}\, S_{\pi_a\pi_b}[\pi_a^2(1) + \pi_b^2(1)] \qquad \text{(II-118)}$$

et

$$\sigma_a(1)\sigma_b(1) = \frac{1}{2}\, S_{\sigma_a\sigma_b}[\sigma_a^2(1) + \sigma_b^2(1)]$$
$$+ \frac{1}{2}[S_{1s_a\ \sigma_b}\ 1s_a(1)\sigma_a(1) + S_{1s_b\ \sigma_a}\ 1s_b(1)\sigma_b(1)]$$
$$+ \frac{1}{2}[S_{2s_a\ \sigma_b}\ 2s_a(1)\sigma_a(1) + S_{1s_b\ \sigma_a}\ 2s_b(1)\sigma_b(1)]$$

(II-119)

Il est clair que l'expression (II-118) correspond à l'approximation de MULLIKEN ainsi que le premier terme de l'expression (II-119). Ceci justifie le fait que l'approximation de MULLIKEN fournit de bons résultats pour les orbitales π et, de plus, explicite les termes correctifs à ajouter pour l'améliorer dans le calcul d'intégrales faisant intervenir des orbitales de symétrie. Afin de tester notre approximation, nous l'avons appliquée, dans les deux cas, à une intégrale "ionique" du type $(aa|ab)$.
On a ainsi:

$$(\pi_a\pi_a|\pi_a\pi_b) \approx \tfrac{1}{2}S_{\pi_a\pi_b}\{(\pi_a\pi_a|\pi_a\pi_a) + (\pi_a\pi_a|\pi_b\pi_b)\} \qquad \text{(II-120)}$$

et

$$\begin{aligned}(\sigma_a\sigma_a|\sigma_b\sigma_b) \approx{}& \tfrac{1}{2}S_{\sigma_a\sigma_b}\{(\sigma_a\sigma_a|\sigma_a\sigma_a) + (\sigma_a\sigma_a|\sigma_b\sigma_b)\\ &+ \tfrac{1}{2}S_{1s_b\,\sigma_a}(\sigma_a\sigma_a|1s_b\sigma_b)\\ &+ \tfrac{1}{2}S_{2s_b\,\sigma_a}(\sigma_a\sigma_a|2s_b\sigma_b)\end{aligned} \qquad \text{(II-121)}$$

Dans le calcul de l'intégrale $(\sigma_a\sigma_a|\sigma_b\sigma_b)$, nous avons négligé le terme $(\sigma_a\sigma_a|1s_b\sigma_b)$ qui n'existe pas dans les tables de chimie quantique. Les tableaux (II.4 et II.5) montrent les résultats obtenus pour un Z^* égal à 3,18.

Tableau II.4: Les valeurs des intégrales ioniques entre orbitales π

R (Å)	1.00	1.33	1.66	2.00
$(\pi_a\pi_a\|\pi_a\pi_b)$	6.65122	3.71944	1.93736	0.95894
$(\pi_a\pi_a\|\pi_a\pi_b)^{\text{MULLIKEN}}$	6.60840	3.76831	2.03035	1.04848
Δ	0.04282	-0.04887	-0.09297	-0.08953

Tableau II.5: Les valeurs des intégrales ioniques entre orbitales σ.

R (Å)	1.00	1.33	1.66	2.00
$(\sigma_a\sigma_a\|\sigma_a\sigma_b)$	3.96599	6.08286	4.92104	3.42055
$(\sigma_a\sigma_a\|\sigma_a\sigma_b)^{\text{MULLIKEN}}$	2.43219	4.58712	4.28910	3.15713
$(\sigma_a\sigma_a\|\sigma_a\sigma_b)^{\text{ce travail}}$	3.19952	5.83351	4.70434	3.37297

On voit que l'introduction d'un seul terme correctif dans (II-121) lève la moitié de l'erreur introduite par l'approximation de MULLIKEN dans l'évaluation de $(\sigma_a\sigma_a|\sigma_a\sigma_b)$.

Dans ces conditions, si l'on évalue les intégrales polycentriques par l'approximation de MULLIKEN, les éléments de matrice deviennent explicitement en désignant les intégrales mono- et bicentriques par γ_{pp} et γ_{pq}:

$$\alpha_p = \alpha_p^c - \sum_i c_{ip}^2 \gamma_{pp} + \sum_{q\neq p} \sum_i 2c_{ip}^2 \gamma_{pq}$$

$$- \frac{1}{4} \sum_{q\neq p} \sum_i 2c_{iq}^2 S_{pq}^2 (\gamma_{pp}+\gamma_{qq}+2\gamma_{pq})$$

$$+ \sum_{r\neq p} \sum_{\substack{s\neq r \\ \neq p}} c_{ir}c_{is}[S_{rs}(\gamma_{pr}+\gamma_{ps})$$

$$- \frac{1}{4} S_{pr}S_{ps}(\gamma_{pp}+\gamma_{ps}+\gamma_{rs}+\gamma_{pr})] \qquad \text{(II-122)}$$

$$\beta_{pq} = \beta^{c}_{pq} - \sum_i c_{ip}c_{iq}\gamma_{pq} + \sum_i c_{ip}c_{iq}S^2_{pq}(\gamma_{pp}+\gamma_{qq}+2\gamma_{pq})$$

$$+ \sum_i \sum_{r\neq p} \sum_{s\neq q} c_{ir}c_{is}\left[S_{pq}S_{rs}(\gamma_{pr}+\gamma_{ps}+\gamma_{qr}+\gamma_{qs}) - \frac{S_{pr}S_{qs}}{2}(\gamma_{pq}+\gamma_{ps}+\gamma_{qr}+\gamma_{rs})\right] \qquad \text{(II-123)}$$

On voit ainsi que l'utilisation d'une base d'orbitales atomiques orthogonalisées simplifie les expressions (II-122) et (II-123) si on évalue les intégrales polycentriques grâce à l'approximation de MULLIKEN et on obtient explicitement:

$$\bar{\alpha}_p = \bar{\alpha}^{c}_p - \sum_i \bar{c}_{ip}\bar{\gamma}_{pp} + \sum_{q\neq p} \sum_i 2\bar{c}^2_{iq}\bar{\gamma}_{pq}$$

$$= \bar{\alpha}^{c}_p + \sum_{q\neq p} q_p(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q}) - \frac{q_p}{2}(\bar{p}\bar{p}|\bar{p}\bar{p}) \qquad \text{(II-124)}$$

$$\bar{\beta}_{pq} = \bar{\beta}^{c}_{pq} - \sum_i \bar{c}_{ip}\bar{c}_{iq}\bar{\gamma}_{pq} = \bar{\beta}^{c}_{pq} - \frac{1}{2}\ell_{pq}(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q}) \qquad \text{(II-125)}$$

II.3.2.c. Le calcul semi-empirique des intégrales moléculaires.

Comme il a été signalé par de nombreux auteurs, les calculs purement théoriques fournissent de très mauvais résultats. La raison en est imputée à l'erreur de corrélation inhérente au langage du modèle indépendant. Comme nous l'avons montré au paragraphe (I.3.2.), on peut corriger cette erreur en modifiant la valeur des intégrales moléculaires qui apparaissent dans le schéma de calcul de la méthode LCAO-SCF-CO. Devant l'impossibilité de prévoir théoriquement comment tranformer ces intégrales, on recourt aux procédés semi-empiriques

consistant à égaler des expressions théoriques de propriétés électroniques aux valeurs expérimentales correspondantes et à en tirer les valeurs numériques d'intégrales ou de groupes d'intégrales moléculaires.

On peut schématiser les procédés semi-empiriques comme suit:

i) Les intégrales monoélectroniques de l'opérateur de coeur sont adaptées semi-empiriquement, soit globalement (β^{c}_{pq}), soit par décomposition W^{*}_{p}, (q:pp) et (p^{+}:pq); en particulier, si l'on veut obtenir des grandeurs relatives aux énergies des orbitales, il est nécessaire d'adapter sur les potentiels d'ionisation.

ii) Les intégrales d'échange $(\pi_p \pi_q | \pi_r \pi_s)$ sont négligées. Ceci est aisément justifié si l'on utilise explicitement une base d'orbitales atomiques orthonormalisées.

iii) Les intégrales coulombiennes sont adaptées soit sur des propriétés atomiques, soit sur des valeurs spectrales.

Nous n'entrerons pas dans la justification des procédés semi-empiriques qui ont été étudiés de façon approfondie par de nombreux auteurs. Nous adoptons ici le procédé semi-empirique de LEROY et JASPERS[82] (1967) où les intégrales moléculaires sont évaluées à partir de données empiriques d'origine moléculaire. En particulier, il s'agit des spectres électroniques et du premier potentiel d'ionisation de l'éthylène et du benzène. Nous résumons dans le tableau (II.6) les principales intégrales ainsi évaluées.

Tableau II.6: Les paramètres semi-empiriques du carbone.

$W_C = \langle \chi_p \vert T + U^{+}_{p} \vert \chi_p \rangle$	= - 9.21 eV
(C:CC) $= - \langle \chi_q \vert U_b \vert \chi_q \rangle$	= 0.50 eV si a et b sont voisins = 0.00 eV dans le cas contraire
(H:CC) $= - \langle \chi_q \vert U_H \vert \chi_q \rangle$	= 0.40 eV si H est proche voisin de a = 0.00 eV dans le cas contraire
$(p^{+}:pq) = - \langle \chi_p \vert U^{+}_{p} \vert \chi_q \rangle$	= 25,7042 $e^{-1,2555\ r_{pq}(\text{Å})}$ eV

Pour le calcul des intégrales coulombiennes à deux centres, il existe de nombreux procédés de calcul. En premier lieu, l'approximation des charges ponctuelles proposée par POPLE (1953), ou son amélioration, l'approximation des sphères uniformément chargées de PARR[83] (1952) et PARISER et PARR[84] (1952).

Dans une amélioration de l'approximation des charges ponctuelles, MATAGA et NISHIMOTO évaluent l'intégrale coulombienne par l'expression:

$$(pp|qq) = e^2 (a + r)^{-1} \qquad \text{(II-126)}$$

Plus récemment, OHNO[85] (1962) modifiait la relation et posait:

$$(pp|qq) = e^2 (a^2 + r^2)^{-1/2} \qquad \text{(II-127)}$$

Un autre procédé consiste à déterminer une valeur semi-empirique de l'exposant ζ dans l'intégrale coulombienne et de calculer exactement les intégrales à deux centres par les expressions de ROOTHAAN (1951) pour un exposant semi-empirique Z^*.

Enfin, une évaluation semi-empirique de l'intégrale peut être menée grâce à une formule analytique du second ordre; nous utiliserons ce procédé adopté par LEROY et JASPERS pour les distances inférieures à 2,80 Å. Au-delà, l'intégrale coulombienne est précisée par les formules de PARISER et PARR.
Ainsi:

$$(pp|qq) = a + br + cr^2 \qquad \text{si } R_{pq}(\text{Å}) < 2.80$$

$$a = 10.81018$$
$$b = -2.9399$$
$$c = 0.3$$

$$= \text{formule de PARISER-PARR si } R_{pq}(\text{Å}) > 2.80$$

Signalons ici que les grandeurs expérimentales utilisées par LEROY et JASPERS dans l'adaptation empirique sont le premier triplet et les deux premiers singulets du benzène situés respectivement à 3.8, 4.9 et 7 eV, la première transition singulet-singulet de l'éthylène (7.6 eV), les potentiels d'ionisation de l'éthylène et du benzène déterminés respectivement à 10.5 et 9.24 eV par photoionisation. Si l'on utilise le potentiel d'ionisation mesuré par impact électronique (10.82 et 9.18 eV) on observe une modification du W_C de l'ordre de 0.60 eV[86].

II.3.2.d. Utilisation d'une base d'orbitales atomiques avec recouvrement.

En possession des paramètres semi-empiriques, le calcul des éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique est possible et l'on peut obtenir avec une bonne précision les énergies de transition et les potentiels d'ionisation des systèmes conjugués. Dans l'étude des systèmes périodiques infinis, il faut cependant tenir compte de la divergence qui apparaît si l'on sépare les termes de coeur et d'interaction électronique. On voit aisément que les valeurs numériques des expressions (II-102) et (II-104) dépendent du nombre de termes introduits dans les sommations:

$$\sum_{p \neq q} (pp|qq)$$

et

$$\sum_{\substack{k \neq p \\ \neq q}} (kk|pq) = \frac{S_{pq}}{2} \sum_{\substack{k \neq p \\ \neq q}} (kk|pp) + (kk|qq)$$

A titre d'exemple, nous avons étudié les polyènes réguliers de distances interatomiques égales à 1.40 Å et d'angle de valence de 120°.
Le tableau (II.7) montre la divergence des éléments α_p^c et β_{pq}^c lorsque le nombre d'atomes du système augmente.

Tableau II.7: Les valeurs des termes h_{pq}^c (eV) en fonction de la distance p-q et du nombre d'atomes du système périodique (n).

r_{pq} \ n	10	18	26	34
0	- 51,115	- 64,987	- 73,698	- 80,060
1,40	- 15,563	- 19,125	- 21,361	- 22,994
2,42	- 2,441	- 2,978	- 3,310	- 3,552
3,70	- 0,217	- 0,250	- 0,270	- 0,285
4,85	- 0,048	- 0,051	- 0,052	- 0,053
6,10	- 0,011	- 0,011	- 0,011	- 0,011
7,27	0	- 0,002	- 0,002	- 0,002

C'est la raison pour laquelle nous avons renoncé à utiliser une base d'orbitales atomiques avec recouvrement.

Notons cependant que les termes d'interaction électronique divergent également. Dès lors, comme ces termes sont positifs, les éléments α_p et β_{pq} tendent vers une limite finie lorsque le nombre d'atomes du système tend lui-même vers l'infini.

II.3.2.e. Utilisation d'une base d'orbitales orthonormalisées.

Il est aisé de construire une base d'orbitales semi-localisées $\bar{\chi}$ satisfaisant la relation d'orthogonalité:

$$\{(\bar{\chi})|(\bar{\chi})\} = 1 \qquad \text{(II-128)}$$

On peut passer de la base des orbitales atomiques avec recouvrement à la base des orbitales semi-localisées en utilisant le procédé d'orthogonalisation symétrique de LOWDIN[87], qui se schématise comme suit:

$$(\bar{\chi}) = (\chi)\, T \qquad \text{(II-129)}$$

si: $$\{(\chi)|(\chi)\} = S \qquad \text{(II-130)}$$

$$T = S^{-1/2} = U\, d^{-1/2}\, U \qquad \text{(II-131)}$$

et $$T^{+} S T = 1 \qquad \text{(II-132)}$$

$d^{-1/2}$ est la matrice diagonale dont les éléments sont égaux aux valeurs propres de S affectées de l'exposant -1/2.
U est la matrice des vecteurs propres de S.

Notons que l'on utilise souvent, au lieu de l'expression (II-131), le développement en série de la matrice T, limité au second ordre en S. Ce procédé approché ne peut être utilisé sans réserve comme le montre le tableau (II.8) qui réunit quelques éléments de la matrice T d'un polyène de 10 atomes calculés par le procédé rigoureux (colonne 2) et par le procédé approché (colonne 3).

Tableau II.8: Eléments de la matrice T d'un polyène de 10 atomes.

T_{pq}	Procédé rigoureux	Procédé approché
T_{5-5}	1,0533	1,0496
T_{5-6}	- 0,1377	- 0,1202
T_{5-7}	0,0063	0,0061
T_{5-8}	0,0010	0,0060
T_{5-9}	- 0,0003	0,0008
T_{5-10}	0,0000	0,0000

Dans la nouvelle base, si l'on admet l'approximation de MULLIKEN, les intégrales polycentriques sont pratiquement nulles et les éléments de matrice s'écrivent plus simplement sous la forme déduite au paragraphe(II.3.2.b.):

$$\bar{\alpha}_p = \bar{\alpha}^c_p + \sum_{r\neq p} q_r \, (\bar{p}\bar{p}|\bar{r}\bar{r}) + \frac{1}{2} q_p \, (\bar{p}\bar{p}|\bar{p}\bar{p}) \qquad \text{(II-133)}$$

$$\bar{\beta}_{pq} = \bar{\beta}^c_{pq} - \frac{1}{2} \ell_{pq} \, (\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q}) \qquad \text{(II-134)}$$

Il est aisé de montrer que les termes $\bar{\alpha}^c_p + \sum_r q_r(\bar{p}\bar{p}|\bar{r}\bar{r})$, $\bar{\alpha}_p$, $\bar{\beta}_{pq}$, $\bar{\beta}^c_{pq}$ sont indépendants de la taille du système lorsque celui-ci comporte un certain nombre d'atomes.
En effet:

$$\alpha^c_p + \sum_{q\neq p} q_q(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q}) = \sum_r \sum_s T_{pr} T_{ps} \beta^c_{rs}$$

$$+ \sum_{k\neq p} q_k \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u T_{pr} T_{ps} T_{ku} T_{kt} (rs|tu) \qquad \text{(II-135)}$$

$$(II\text{-}135) = \sum_r \sum_s T_{pr} T_{ps} \left[\frac{S_{rs}}{2} (W_r^* + W_s^*) - \frac{1}{2} (r^+ : rs) + (s^+ : rs) \right]$$

$$+ \frac{S_{rs}}{2} [(r:ss) + (s:rr)] - \sum_r \sum_s T_{pr} T_{ps} \left[\frac{S_{rs}}{2} \left(\sum_k \{ (kk|ss) \right. \right.$$

$$+ (kk|rr) - q_k \left[\sum_u \sum_t T_{ku} T_{kt} \frac{S_{ut}}{2} ((rr|tt) + (rr|uu) \right.$$

$$\left. \left. + (ss|tt) + (ss|uu)) \right] \} \right) \Big] + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s T_{pr} T_{ps} \left[\sum_{\substack{k \\ s \neq r}} \frac{S_{ks} S_{kr}}{4} \right.$$

$$\left. \{ (kk|kk) + (kk|ss) + (kk|rr) + (rr|ss) \} \right] \qquad (II\text{-}136)$$

Les éléments T_{pr} et T_{ps} ne sont importants que lorsque r et s correspondent à des atomes voisins de l'atome p.
De plus, les intégrales de recouvrement diminuent de façon pratiquement exponentielle en fonction de la distance.
Dès lors, le premier et le dernier terme de l'expression précédente tendent vers une valeur constante lorsque le nombre d'atomes augmente.

La dernière partie du second terme de la relation (II-136) n'est importante que pour k = u = t et, puisque $T_{kk}^2 = 1$, on peut écrire, en première approximation:

$$\sum_u \sum_t T_{ku} T_{kt} \left[\frac{S_{ut}}{2} (rr|tt) + (rr|uu) + (ss|tt) + (ss|uu) \right]$$

$$= \frac{T_{kk}^2 S_{kk}}{2} [2(rr|kk) + 2(ss|kk)] = (rr|kk) + (ss|kk)$$

(II-137)

Ainsi le second terme s'écrit:

$$\sum_r \sum_s T_{pr} T_{ps} \frac{S_{rs}}{2} \left[\sum_k (1 - q_k) \right]$$

Il sera donc égal à zéro si les populations électroniques des orbitales atomiques sont unitaires comme dans le graphite par exemple, et il tendra vers une constante, dans le cas contraire. Par une démonstration analogue, on montre que les éléments $\bar{\beta}^{c}_{pq}$ et $(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q})$ sont indépendants de la taille du système pour un nombre d'atomes suffisamment élevé. Le raisonnement ci-dessus relatif à des systèmes carbonés peut être généralisé au cas d'un cristal conjugué quelconque. Ces conclusions sont illustrées numériquement dans les tableaux (II.9), (II.10) et (II.11) où sont réunis des résultats obtenus dans l'étude des longs polyènes linéaires.

Tableau II.9: L'évolution de $\bar{\alpha}$ en fonction du nombre d'atomes.

n	$\bar{\alpha}^{c} + \sum_{q\neq p} (\bar{p}\bar{p}\|\bar{q}\bar{q})$
10	- 3.3192
18	- 3.3270
26	- 3.3524
34	- 3.3553

Tableau II.10:L'évolution de $\bar{\beta}^{c}$ en fonction du nombre d'atomes.

r_{pq} (Å) \ n	10	18	26	34
1.40	- 2.7293	- 2.7286	- 2.7289	- 2.7290
2.42	0.1465	- 0.1405	0.1386	0.1379
3.70	- 0.0314	- 0.0318	- 0.0320	- 0.0316
4.85	- 0.0332	- 0.0328	- 0.0325	- 0.0326
6.10	- 0.0008	- 0.0008	- 0.0008	- 0.0008

Tableau II.11: Evolution de $(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q})$ en fonction du nombre d'atomes.

r_{pq} (Å) \ n	10	18	26	34
0.00	11.0656	11.0596	11.0597	11.0597
1.40	7.2185	7.2176	7.2172	7.2172
2.42	5.4410	5.4387	5.4388	5.4387
3.70	3.7285	3.7273	3.7273	3.7273
4.85	2.8985	2.8985	2.8985	2.8985
6.10	2.3146	2.3201	2.3201	2.3201
7.27		1.9569	1.9569	1.9569
8.40		1.6755	1.6755	1.6755
9.69		1.4745	1.4745	1.4745
10.61		1.3092	1.3092	1.3092
12.11			1.1821	1.1821
13.38			1.0737	1.0737
14.53			0.9864	0.9098
15.80			0.9087	0.9087

L'utilisation d'une base d'orbitales orthogonalisée permet donc de résoudre sans difficulté le problème de la divergence des termes de coeur.

Signalons encore un procédé approché pour calculer plus simplement les intégrales $(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q})$.
On peut écrire:

$$(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q}) = \iint \bar{\chi}_p(1)\bar{\chi}_q(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\bar{\chi}_p(1)\bar{\chi}_q(2)\,dv_1 dv_2 \qquad \text{(II-138)}$$

$$= \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u T_{pr} T_{ps} T_{qt} T_{qu} (rs|tu) \qquad \text{(II-139)}$$

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les termes T_{pq} ne sont importants que si les orbitales p et q sont centrées sur des atomes voisins.
Dès lors, l'expression (II-139) peut s'écrire en première approximation:

$$(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q}) = \sum_{\substack{r,s \\ \text{voisins} \\ \text{de } p}} \sum_{\substack{t,u \\ \text{voisins} \\ \text{de } q}} T_{pr} T_{ps} T_{qt} T_{qu} (rs|tu) \quad \text{(II-140)}$$

Le tableau (II.12) permet de comparer les valeurs obtenues par le procédé correct (II-139) et par le procédé approché (II-140) dans le cas d'un polyène de 18 atomes de carbone.

Tableau II.12: Les valeurs numériques des intégrales $(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q})$.

r_{pq} (Å)	$(\bar{p}\bar{p}\|\bar{q}\bar{q})$ = (II.139) (eV)	$(\bar{p}\bar{p}\|\bar{q}\bar{q})$ = (II.140) (eV)	Ecart (eV)
0.00	11.0656	11.0596	0.0060
1.40	7.2186	7.2172	0.0014
2.42	5.4411	5.4387	0.0024
3.70	3.7282	3.7273	0.0013
4.85	2.8996	2.8985	0.0011
6.10	2.3209	2.3201	0.0008
7.27	1.9576	1.9569	0.0007
8.40	1.6761	1.6755	0.0006
9.69	1.4750	1.4745	0.0005

Nous estimons que seules les deux premières décimales sont significatives et, dès lors, nous adoptons l'expression (II-140) pour calculer les intégrales $(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q})$. Ceci nous permet de réduire d'un facteur important le temps de calcul sur ordinateurs électroniques.

II.3.3. La méthode des orbitales cristallines LCAO-HCO.

Dès 1930, HUCKEL proposait la série d'approximations qui porte son nom. Dans une étude des hydrocarbures conjugués, il évaluait les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique en posant:

$$\bar{\alpha}_p = \alpha$$

$$\bar{\beta}_{pq} = \beta \qquad \text{si p et q sont chimiquement liés}$$

$$= 0 \qquad \text{dans le cas contraire} \qquad \text{(II-141)}$$

Introduites dans la méthode des orbitales cristallines, ces approximations ont donné naissance à la méthode LCAO-HCO, proposée en 1966 par ANDRE, GOUVERNEUR et LEROY. La méthode LCAO-HCO peut être comprise comme une approximation de la méthode LCAO-SCF-CO. En effet, si nous écrivons la forme des éléments de matrice de l'opérateur du champ auto-cohérent dans une base d'orbitales orthonormalisées, on a:

$$\bar{\alpha}_p = (\bar{h}^c)^{oo}_{pp} + \sum_{q \neq p} q_q \left(\overline{\overline{oo}}\middle|\overline{\overline{oo}}\right)_{pp,qq} + \sum_j \sum_q q_q \left(\overline{\overline{oo}}\middle|\overline{\overline{jj}}\right)_{pp,qq} + \frac{q_p}{2}\left(\overline{\overline{oo}}\middle|\overline{\overline{oo}}\right)_{pp} \qquad \text{(II-142)}$$

$$\beta^{oj}_{pq} = (\bar{h}^c)^{oj}_{pq} - \frac{1}{2}\,\ell^{oj}_{pq}\left(\overline{\overline{oo}}\middle|\overline{\overline{jj}}\right)_{pp,qq} \qquad \text{(II-143)}$$

et si l'on se rappelle que h^c_{pq} et ℓ_{pq} peuvent être assimilés à des fonctions exponentielles décroissantes de la distance, on trouve la justification des approximations de HUCKEL dans le cas des hydrocarbures conjugués où les distances entre atomes voisins sont toujours du même ordre de grandeur.

Nous avons décrit brièvement la méthode LCAO-HCO au paragraphe (I.2.4.). Plusieurs applications de ce procédé sont publiées: l'étude des structures de bande des systèmes conjugués infinis, comme les longs polyènes, polyacènes et parapolyphényls, le graphite et le nitrure de bore, plusieurs polymères conjugués[22,88].

Signalons que par cette méthode, les propriétés électroniques du bromure d'argent (potentiel d'ionisation et électroaffinité, par exemple) ont pu être reliés aux propriétés des atomes constitutifs dans le cristal. Signalons cependant que cette méthode empirique présente le défaut caractéristique de toutes les méthodes utilisant le formalisme du modèle indépendant, à savoir, une mauvaise introduction des interactions électroniques. De plus, les résultats énergétiques sont obtenus en fonction de deux paramètres α et β, relatifs l'un aux liaisons, l'autre aux atomes, et difficiles à estimer théoriquement. Dans le cas des systèmes périodiques, il s'est avéré que les approximations de HUCKEL devaient être utilisées avec prudence et il est souhaitable de les vérifier par la méthode proposée dans ce travail.

II.3.4. Le schéma de calcul de la méthode LCAO-SCF-CO.

Quel que soit le système périodique conjugué, on est toujours amené en méthode LCAO-SCF-CO, à résoudre le système pseudo-linéaire d'équations du type:

$$\sum_{\ell} C_{kn\ell} \{ \sum_{j} e^{i\vec{k}\vec{A}_j} (h^{CAC})^{oj}_{t\ell} - \varepsilon(\vec{k}) \delta_{t\ell} \} = 0 \qquad \text{(II-144)}$$

sous la forme matricielle: $H_k \; C_{kn} = \varepsilon_{kn} \; C_{kn}$ (II-145)

où ε_{kn} est une matrice diagonale

et le déterminant:

$$\left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{A}_j} \left(h^{CAC}\right)^{oj}_{t\ell} - \varepsilon\, \delta_{t\ell} \right| = 0 \qquad \text{(II-146)}$$

les éléments de la matrice sont calculables par le procédé décrit, si l'on connaît la structure géométrique du composé étudié.

Envisageons, tout d'abord, le cas d'un système périodique où les longueurs de liaison sont connues expérimentalement. Partant de dimensions de la maille et des coordonnées des atomes qu'elle renferme, on évalue la matrice de recouvrement à partir de laquelle on peut calculer la matrice d'orthogonalisation. On évalue les termes de coeur et les intégrales de répulsion électronique dans la base des orbitales de SLATER et on les exprime dans une base d'orbitales orthogonales grâce au procédé d'orthogonalisation symétrique de LOWDIN[87].

En admettant un jeu initial de coefficients fournis par la méthode LCAO-HCO, on obtient les éléments de matrice (II-142) et (II-143).

Si la résolution analytique du déterminant est possible, on obtient la courbe des énergies monoélectroniques dans la première zone de BRILLOUIN:

$$\varepsilon_n(k) = \sum_p c^2_{knp}\alpha_p + \sum_p \sum_q c^*_{knp} c_{knq} \sum_h e^{i\vec{k}\vec{A}_h} \beta^h_{pq} \qquad \text{(II-147)}$$

et les indices de liaison:

$$\ell^{oj}_{pq} = \sum_n n_n \, c^*_{knp} c_{knq} \, e^{i\vec{k}\vec{A}_j} \qquad \text{(II-148)}$$

où $n_n = 2$ pour les bandes doublement occupées et 0 dans le cas contraire.

Dans ce cas, le processus d'itération est très simple et porte sur les indices de liaison et les charges plutôt que sur les coefficients $c_{kn\ell}$. On ne doit résoudre qu'une seule fois le déterminant (II-146) fournissant l'expression (II-148), la seule qui évolue d'un tour d'itération à l'autre.

Si la résolution analytique du déterminant est impossible, on utilise les conditions de BORN-VON KARMAN[7] et l'on résoud le système d'équations (II-144) et le déterminant (II-146) pour un nombre discret de points dans la première zone de BRILLOUIN. Ce problème peut être résolu en séparant le système séculaire hermitique en ses parties réelles ou imaginaires:

$$(H_k^R - \varepsilon_{kn})\, C_{kn}^R - H_k^I\, C_{kn}^I = 0 \qquad \text{(II-149)}$$

$$H_k^I\, C_{kn}^R - (H_k^R - \varepsilon_{kn})\, C_{kn}^I = 0 \qquad \text{(II-150)}$$

C_{kn}^R et C_{kn}^I sont constitués par les éléments réels et imaginaires des vecteurs propres. Les équations (II-149) et (II-150) peuvent être considérées comme la forme factorisée du problème aux valeurs propres réel d'ordre égal à deux fois l'ordre du problème hermitique:

$$\begin{pmatrix} H_k^R & -H_k^I \\ -H_k^I & H_k^R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{kn}^R \\ C_{kn}^I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{kn} & 0 \\ 0 & \varepsilon_{kn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{kn}^R \\ C_{kn}^I \end{pmatrix} \qquad \text{(II-151)}$$

En résolvant l'équation (II-151), chaque valeur propre apparaît deux fois et les vecteurs propres correspondant diffèrent seulement par un facteur plus ou moins i. En chaque point défini par les conditions de BORN-VON KARMAN dans la première zone de BRILLOUIN, on peut obtenir les valeurs des vecteurs propres et atteindre ainsi la valeur numérique des bandes d'énergie (II-147) et les indices de liaison (II-148).

Le schéma itératif se résume comme suit: partant des indices de liaison obtenus en utilisant la méthode LCAO-HCO, on estime la valeur des éléments de matrice $(h^{CAC})^{oj}_{t\ell}$. Ces intégrales fournissent de nouveaux indices de liaison qui servent à leur tour à l'obtention de nouveaux éléments de matrice. Ce processus est répété jusqu'à stabilisation des indices de liaison d'un tour d'itération à l'autre.

Lorsque les longueurs de liaison sont inconnues, on peut les introduire dans le schéma itératif en exploitant la relation bien connue entre indice de liaison et distance interatomique. En fin d'itération, on peut calculer différentes propriétés du cristal, tels, les potentiels d'ionisation, l'affinité électronique, les populations d'orbitales, les spectres électroniques, grâce aux formules classiques de la méthode LCAO-SCF-MO convenablement modifiées pour tenir compte de la périodicité cristalline, comme nous le montrons dans le paragraphe suivant.

II.4. Les propriétés calculables en méthode LCAO-CO.

Essentiellement, les résultats d'un calcul théorique, soit en méthode LCAO-HCO, soit en méthode LCAO-SCF-CO sont les vecteurs propres et les énergies associées aux orbitales. La connaissance de la structure de bandes permet la détermination de nombreuses grandeurs intéressantes. En particulier, le potentiel d'ionisation et l'électroaffinité peuvent être assimilés à l'énergie de la dernière orbitale occupée et de la première inoccupée, les différences d'énergie sont une mesure des énergies de transition. De plus, les populations électroniques et les largeurs de bandes interdites sont fondamentales dans l'interprétation des propriétés magnétiques et conductrices des solides. Dans les paragraphes suivants, nous précisons comment accéder à ces grandeurs.

II.4.1. La distribution de la densité électronique.

En toute généralité, la distribution électronique d'une orbitale cristalline peut être décomposée en contributions dues respectivement aux atomes et aux liaisons.

La densité électronique totale sur un atome p est la somme des densités électroniques apportées par chaque orbitale à cet atome:

$$q_p = \sum_{k,n} n_{kn} c^*_{knp} c_{knp} \qquad \text{(II-152)}$$

où n_{kn} est égal à un, deux, zéro suivant que l'orbitale est occupée simplement, doublement ou inoccupée. La différence entre la charge q_p définie par l'équation (II-152) et le nombre d'électrons apportés par l'atome p au système π représente la charge effective.

De façon analogue, l'indice de liaison ℓ_{pq} de la liaison entre les atomes p et q est défini par la relation:

$$\ell_{pq} = \sum_{k,n} n_{kn} c^*_{knp} c_{knq} \qquad \text{(II-153)}$$

Si nous envisageons les forces agissant sur les différents noyaux, on observera une longueur de liaison plus courte si la densité électronique et, dès lors, l'indice de liaison sont importants. Dans cette optique, on admet une corrélation entre la longueur à l'équilibre, l'indice de liaison ℓ_{pq} et la force de la liaison entre les atomes p et q. On utilise généralement une relation linéaire entre l'indice et la longueur de liaison:

$$r_{pq} = A + B\,\ell_{pq} \qquad \text{(II-154)}$$

Dans les travaux de LEROY et JASPERS, on fixe les constantes A et B aux valeurs respectives de 1.49 et - 0.15 Å.

II.4.2. Les énergies électroniques.

D'après le théorème de KOOPMANS[5], des énergies d'orbitales (les orbitales frontières) sont assimilées à des potentiels d'ionisation et à des affinités électroniques. Si dans le cas des molécules, il s'agit d'une approximation, ce théorème est vérifié pour les solides et les grands systèmes périodiques où la forme des orbitales n'est pas modifiée si on enlève ou si on ajoute un électron. En particulier, l'énergie de la dernière orbitale occupée est égale au potentiel d'ionisation du système dans l'état considéré.

De plus, il est possible de préciser les différences énergétiques entre les différents états excités et l'état fondamental. Dans les théories moléculaires, ROOTHAAN a montré que si l'on utilise les orbitales virtuelles de la technique du champ auto-cohérent, les énergies de transition singulet et triplet provenant de l'excitation d'un électron de l'orbitale occupée Φ_i à l'orbitale Φ_j sont données par la relation:

$$^{1,3}\Delta E = {}^{1,3}E(\Phi_i \rightarrow \Phi_j) - E_o = \varepsilon_j - \varepsilon_i - (J_{ij} - K_{ij}) \pm K_{ij} \qquad \text{(II-155)}$$

Dans l'expression (II-155), le signe + est valable pour le singulet et - pour le triplet. Si l'on utilise les approximations de HUCKEL, l'équation (II-155) devient plus simplement:

$$^{1,3}\Delta E = \varepsilon_j - \varepsilon_i \qquad \text{(II-156)}$$

et la méthode de HUCKEL ne distingue plus les énergies de transition du singulet et du triplet.

Dans le cas de grands systèmes infinis, il est évident que le retournement d'un spin ou d'un nombre fini de spins ne peut influencer l'énergie et, dès lors, les énergies de transition du singulet et du triplet sont égales.

On montre aisément que dans l'expression (II-155), les termes d'interaction électronique J_{ij} et K_{ij} entre les orbitales Φ_i et Φ_j sont nuls. En effet:

$$J_{ij} = \int\int \Phi_j^*(1)\Phi_j(1)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ \Phi_i^*(2)\Phi_i(2)\,dv_1 dv_2 \sim \frac{1}{N} \qquad \text{(II-157)}$$

$$K_{ij} = \int\int \Phi_j^*(1)\Phi_i(1)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ \Phi_i^*(2)\Phi_j(2)\,dv_1 dv_2 \sim \frac{1}{N} \qquad \text{(II-158)}$$

les expressions des énergies de transition en méthode LCAO-HCO et en méthode LCAO-SCF-CO sont identiques et les énergies de transition du premier singulet ($^1\Delta E$) et du premier triplet ($^3\Delta E$) sont assimilées à la longueur de bande interdite (ΔW):

$$\Delta W = {}^1\Delta E = {}^3\Delta E = \varepsilon_j - \varepsilon_i \qquad \text{(II-159)}$$

Dans la théorie des solides, lorsque les électrons sont dans des états monoélectroniques de bandes larges, les transitions électroniques d'états doublement occupés à des états inoccupés produisent de larges bandes d'absorption. Pour des transitions optiques, on peut négliger le vecteur d'onde du photon vis-à-vis de celui de l'électron, et les seules transitions permises sont les transitions "verticales" interbandes dans la première zone de BRILLOUIN.

On montre que le coefficient d'absorption, c'est-à-dire la fraction d'énergie absorbée lors du passage de la lumière à travers un matériau d'épaisseur unité est égal à:

$$\eta(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{hc}\ \omega\ N(\omega)\,|M(\omega)|^2 \qquad \text{(II-160)}$$

où $N(\omega)$ désigne la densité des niveaux séparés par l'énergie $h\nu$, et $|M(\omega)|^2$ est le moment de transition entre les orbitales Φ_i et Φ_j séparées par cette même énergie. Remarquons ici que s'il n'y a pas de transition $|M(\omega)|^2$ représente le moment dipolaire.

En méthode LCAO, on a les expressions:

$$|M(\omega)|^2 = \sqrt{2} \sum_p c^*_{knp} c_{k'n'p} \vec{r}_p \qquad \text{(II-161)}$$

et

$$|M(\omega)|^2_x = \sqrt{2} \sum_p c^*_{knp} c_{k'n'p} x_p \qquad \text{(II-162)}$$

$$|M(\omega)|^2_y = \sqrt{2} \sum_p c^*_{knp} c_{k'n'p} y_p \qquad \text{(II-163)}$$

II.4.3. Les propriétés conductrices.

En appliquant le principe d'empilement des électrons sur les niveaux énergétiques les plus bas de la structure de bande, on peut distinguer plusieurs types de systèmes périodiques.

Dans le cas des conducteurs électriques, le remplissage peut se terminer au milieu d'une bande d'énergie, ou encore, si la dernière bande est complètement remplie, il peut exister des niveaux monoélectroniques inoccupés au zéro absolu et séparés des niveaux doublement occupés par des énergies extrêmement faibles. Le système est un isolant lorsque la bande de valence est séparée de la bande de conduction par un intervalle énergétique, appelé bande interdite, où n'existe aucun niveau électronique. Dans ce cas, les électrons du sommet de la bande de valence ne sont excités que si l'on fournit au système, optiquement par exemple, une énergie suffisante pour franchir la bande interdite. Enfin, dans les systèmes semi-conducteurs, la bande

interdite est suffisamment étroite pour que, par élévation de température, des électrons, représentés au zéro absolu par des états de la bande de valence, soient décrits par des états situés dans la bande de conduction.

Au total, la notion théorique de structure de bandes, issue de la négligence des effets de corrélation électronique, possède une justification dans ses rapports avec les phénomènes expérimentaux de conductivité électrique.

Plus précisément, on peut décrire la conductivité électronique intrinsèque d'un semi-conducteur par la relation:

$$\sigma = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \qquad \text{(II-164)}$$

où n_e, n_h représentent respectivement le nombre des électrons dans la bande de conduction et le nombre de trous vacants dans la bande de valence et μ_e et μ_h désignent la mobilité des électrons et des trous.

Physiquement, le nombre d'électrons doit être égal au nombre de trous et on peut l'évaluer par la statistique de FERMI-DIRAC.

Explicitement:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\Delta W/2kT} \qquad \text{(II-165)}$$

où ΔW désigne la largeur de la bande interdite.

La relation (II-165) prend ainsi la forme compacte vérifiée par l'expérience:

$$\sigma = \sigma_o \, e^{-EA/kT} \qquad \text{(II-166)}$$

avec:

$$\sigma_o = 2e\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} (\mu_e + \mu_h) \qquad \text{(II-167)}$$

et:

$$E_A = \Delta W/2 \qquad \text{(II-168)}$$

En principe, les calculs théoriques de bandes d'énergie permettent d'évaluer l'énergie d'activation du phénomène de la conductivité électrique.

Signalons de plus, que grâce à l'approximation des potentiels de déformation, on peut calculer les mobilités μ_e et μ_h et, dès lors, le terme σ_o.

II.5. Discussion de la méthode LCAO-SCF-CO.

La méthode LCAO-SCF-CO est, en fait, la généralisation à l'étude des grands systèmes périodiques, de la méthode de ROOTHAAN, développée originalement en Chimie Quantique moléculaire. Les méthodes habituelles de la physique de l'état solide reposent sur l'approximation monoélectronique et, par suite de cette limitation, elles se contentent souvent d'expliquer la nature des phénomènes sans s'attacher à calculer avec une précision suffisante les propriétés qui intéressent le chimiste. C'est précisément le but de notre méthode LCAO-SCF-CO que de pouvoir calculer avec un maximum de sûreté diverses grandeurs et ainsi suppléer au manque de précision ou à l'absence des données expérimentales comme le cas se présente souvent pour les potentiels d'ionisation des cristaux et même d'atteindre des grandeurs difficilement accessibles à l'expérience directe comme l'électroaffinité.

Malgré l'utilisation du langage de la méthode LCAO ou "Tight Binding Approximation", notre procédé corrige l'erreur de corrélation par son caractère semi-empirique. Pour les raisons invoquées au cours de ce chapitre, la méthode LCAO-SCF-CO n'est provisoirement applicable qu'aux systèmes électroniques π.

L'application pratique de la méthode reste laborieuse. Le programme généralisé, conçu au laboratoire, comprend deux parties: d'une part, le programme de calcul des éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique à partir de la géométrie du système et, d'autre part, le programme d'itération sur les éléments de matrice avec, en fin d'itération, l'obtention des propriétés électroniques du système périodique. A titre d'exemple, le calcul des propriétés électroniques d'une chaîne polyénique avec deux itérations sur les distances prend environ quatre heures et demi sur un ordinateur IBM 360.
Quoi qu'il en soit, la méthode LCAO-SCF-CO est un procédé semi-empirique qui constitue un outil intéressant pour étudier les propriétés électroniques des systèmes périodiques conjugués, comme les cristaux moléculaires, les polymères conjugués et les molécules d'intérêt biochimique.

CHAPITRE III: ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE D'UNE CHAINE POLYENIQUE.

III.1. La théorie classique de la structure électronique des polyènes.

La méthode développée dans le chapitre précédent permet d'atteindre sans difficulté les propriétés électroniques d'une chaîne polyénique infinie. Les résultats acquis sont particulièrement intéressants dans la mesure où ils constituent l'extrapolation des propriétés de la série polyénique.

Les spectres électroniques de la série polyénique ont été très étudiés dans la littérature[89,90,91]. Dans les dérivés trans-, on observe des règles de sélection rigoureuses; en particulier, seules sont permises les transitions entre orbitales symétriques et antisymétriques vis-à-vis du plan se trouvant au milieu de la chaîne et pour tous les polyènes synthétisés à ce jour, la longueur d'onde du maximum d'absorption augmente avec la longueur de la chaîne et semble tendre vers une limite finie qui correspondrait pour le système infini à une énergie de transition d'environ 2,5 eV;

Les méthodes de HUCKEL et de l'électron libre ont été appliquées pour étudier cette évolution. En méthode de HUCKEL, on obtient explicitement pour l'énergie de la première transition singulet-singulet:

$$\Delta E^{HMO} = 4\ \beta \sin \frac{\pi}{2(2N+1)} \qquad \text{(III-1)}$$

β représente l'intégrale de résonance entre atomes voisins et N le nombre de doubles liaisons.
En méthode de l'électron libre, on obtient directement:

$$\Delta E^{FEMO} = \frac{h^2}{8m\ell^2} \frac{4(N+1)}{(N+1)^2} = \frac{h^2}{2m\ell^2} \frac{1}{N+1} \qquad \text{(III-2)}$$

ℓ désigne la longueur de deux liaisons doubles.

Les deux théories surestiment la diminution de l'énergie de transition avec l'augmentation de la longueur de chaîne et, en aucun cas, elles ne peuvent rendre compte de la limite non nulle pour le système infini. Au contraire, elles prévoient un caractère conducteur qui semble en désaccord avec l'expérience[13].

De nombreux auteurs ont étudié la structure électronique des polyènes en utilisant soit la méthode de l'électron libre, soit la méthode des orbitales moléculaires dans le cadre des approximations de HUCKEL. Tous ces travaux ne peuvent rendre compte des données expérimentales qu'en admettant a priori une alternance des longueurs de liaison. Les auteurs qui étudient le polyène infini utilisent les mêmes procédés et se trouvent devant la même incertitude quant à la structure géométrique du système périodique.

En méthode de l'électron libre, on observe, en effet, un spectre énergétique continu:

$$\varepsilon(\vec{k},n) = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left| k + n \frac{2\pi}{a} \right|^2 \qquad \text{(III-3)}$$

où a est égal à la longueur de la maille directe. En calculant par les formules traditionnelles de la physique de l'état solide la valeur du niveau de FERMI:

$$\varepsilon(F) = \frac{h^2}{8ma^2} \qquad \text{(III-4)}$$

on voit que, dans l'état fondamental, seule la première bande électronique est doublement occupée par les électrons π.
En méthode LCAO-HCO, on obtient de façon analogue les expressions des deux bandes d'énergie π:

$$\varepsilon(k,1) = \alpha + 2 \cos \frac{ka}{2} \beta \qquad \text{(III-5)}$$

$$\varepsilon(k,2) = \alpha - 2 \cos \frac{ka}{2} \beta \qquad \text{(III-6)}$$

Les expressions (III-5) et (III-6) donnent comme résultat une largeur de bande interdite et, dès lors, une énergie de transition nulles. On admet également que, dans le système infini, la raison du désaccord théorie-expérience provient de l'alternance périodique des longueurs de liaison d'un bout à l'autre de la chaîne conjuguée. En méthode de l'électron libre, il faut, dès lors, tenir compte d'un potentiel périodique, non constant, et utiliser la méthode des électrons presque libres tandis qu'en méthode LCAO-HCO, il faut modifier la valeur relative des intégrales β entre atomes voisins.

En méthode de l'électron presque libre, le potentiel périodique peut être représenté par une fonction cosinusoïdale du type:

$$V(x) = \frac{Vo}{2} \left(e^{i \frac{2\pi x}{a}} + e^{-i \frac{2\pi x}{a}} \right) \qquad \text{(III-7)}$$

et fournit une largeur de bande interdite égale à V_o, estimée à 2 eV par KUHN[13]. En méthode LCAO-HCO, si l'on désigne les intégrales de résonance entre atomes voisins par β et γ, on obtient, pour la largeur de bande interdite, l'expression:

$$\Delta E^{LCAO-HCO} = 2(\gamma - \beta) \qquad \text{(III-8)}$$

On voit que le principal fait expérimental qui suggère l'existence de longueurs de liaison carbone-carbone inégales dans les longs polyènes est la diminution lente de la fréquence d'absorption lorsqu'on augmente la taille du système. Les données expérimentales semblent établir que, dans le système infini, l'énergie d'absorption est fausse si elle est calculée sur la base d'intégrales de résonance égales pour toutes les liaisons. Au contraire, il doit exister une bande d'énergie interdite non nulle entre la bande de valence et la bande de conduction et le schéma des niveaux énergétiques devrait ressembler à celui d'un isolant ou d'un semi-conducteur plutôt qu'à celui d'un conducteur.

Il est aisé de se rendre compte du caractère arbitraire d'une telle étude théorique où l'on force l'accord avec les résultats expérimentaux. Le but du paragraphe suivant est de calculer les propriétés du polyène infini sans faire d'hypothèses sur sa géométrie. Dans le paragraphe (III.3), nous discutons l'évolution des propriétés électroniques dans la série polyénique à la lumière des résultats acquis dans l'étude du système infini par la méthode LCAO-SCF-CO.

III.2. La structure électronique du polyène infini en méthode LCAO-SCF-CO.

III.2.1. Les bandes d'énergie.

Pour un polyène linéaire infini dont la maille, de longueur a, contient deux atomes de carbone, on peut écrire les orbitales cristallines sous la forme:

$$\Phi_{k,n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikja} \{c_{kn1} \bar{\chi}_1^j + c_{kn2} \bar{\chi}_2^j\} \qquad \text{(III-9)}$$

avec n = 1,2

Les coefficients c_{kn1} et c_{kn2} s'obtiennent en résolvant le système séculaire:

$$\begin{aligned} c_{kn1} [H_{11}(k) - \varepsilon_n(k)] + c_{kn2} H_{12}(k) &= 0 \\ c_{kn1} H_{12}^*(k) + c_{kn2} [H_{22}(k) - \varepsilon_n(k)] &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(III-10)}$$

où:

$$\begin{aligned} H_{11}(k) &= \langle \chi_1^o | h^{CAC} | \sum_j e^{ikja} \chi_1^j \rangle = \sum_j e^{ikja} \beta_{11}^{oj} \\ H_{12}(k) &= \langle \chi_1^o | h^{CAC} | \sum_j e^{ikja} \chi_2^j \rangle = \sum_j e^{ikja} \beta_{12}^{oj} \\ H_{22}(k) &= \langle \chi_2^o | h^{CAC} | \sum_j e^{ikja} \chi_2^j \rangle = \sum_j e^{ikja} \beta_{22}^{oj} \end{aligned} \qquad \text{(III-11)}$$

La symétrie du système impose les relations suivantes:

$$\beta_{11}^{oj} = \beta_{11}^{o-j} = \beta_{22}^{oj} = \beta_{22}^{o-j} \qquad \text{(III-12)}$$

Dès lors:

$$H_{11}(k) = \alpha + 2 \sum_{j>o} \cos(kja)\,\beta_{11}^{oj}$$

$$= \alpha + 2 \sum_{j>o} \cos(kja)\,\beta_{22}^{oj} = H_{22}^{(k)} \qquad \text{(III-13)}$$

où $\alpha = \beta_{\ell\ell}^{oo}$

En séparant les parties réelles et imaginaires dans $H_{12}(k)$, on peut exprimer ce terme en fonction de sommes trigonométriques:

$$H_{12}(k) = R_{12}(k) + i\, I_{12}(k)$$

$$= \sum_{j} \cos(kja)\,\beta_{12}^{oj} + i \sum_{j} \sin(kja)\,\beta_{12}^{oj} \qquad \text{(III-14)}$$

La résolution du déterminant séculaire:

$$\begin{vmatrix} H_{11}(k) - \varepsilon(k) & H_{12}(k) \\ H_{12}^{*}(k) & H_{11}(k) - \varepsilon(k) \end{vmatrix} = 0$$

fournit les énergies associées aux deux bandes d'énergie π:

$$\varepsilon^{+}(k) = H_{11}(k) - |H_{12}(k)|$$

$$\varepsilon^{-}(k) = H_{11}(k) + |H_{12}(k)| \qquad \text{(III-15)}$$

avec:

$$|H_{12}(k)| = \{R_{12}^{2}(k) + I_{12}^{2}(k)\}^{1/2} \qquad \text{(III-16)}$$

III.2.2. Les grandeurs énergétiques.

Dans le cas d'un réseau unidimensionnel, il est bien connu que les points de haute symétrie se situent au centre et aux extrémités de la première zone de BRILLOUIN du système. En particulier, les discontinuités apparaissent aux limites de cette première zone.
On peut, dès lors, obtenir sans difficulté les expressions théoriques correctes du potentiel d'ionisation et de l'électro-affinité, dans le cadre de l'approximation de KOOPMANS, de même que les largeurs des bandes d'énergie.
Le potentiel d'ionisation s'identifie à l'énergie de la dernière orbitale "occupée" dans l'état fondamental:

$$|I| = \varepsilon^{+}(H) = H_{11}(H) - |H_{12}(H)|$$

$$= \sum_{j} \cos(j\pi)\beta_{11}^{oj} + \sum_{j} \cos(j\pi)\beta_{12}^{oj} \qquad \text{(III-17)}$$

$$= \sum_{j} (-1)^{j} \{\beta_{11}^{oj} + \beta_{12}^{oj}\}$$

Quant à l'électroaffinité, elle est égale à l'énergie de la première orbitale "inoccupée":

$$A = \varepsilon^{-}(H) = H_{11}(H) + |H_{12}(H)|$$

$$= \sum_{j} \cos(j\pi)\beta_{11}^{oj} + \sum_{j} \cos(j\pi)\beta_{12}^{oj} \qquad \text{(III-18)}$$

$$= \sum_{j} (-1)^{j} \{\beta_{11}^{oj} - \beta_{12}^{oj}\}$$

La largeur de la bande d'énergie interdite est égale à la différence entre $\varepsilon^{-}(H)$ et $\varepsilon^{+}(H)$:

$$\Delta W_{I} = \varepsilon^{-}(H) - \varepsilon^{+}(H) = 2|H_{12}(H)| = 2 \sum_{j} (-1)^{j}\beta_{12}^{oj} \qquad \text{(III-19)}$$

La largeur de la bande de valence s'obtient en faisant la différence entre l'énergie de la dernière orbitale "occupée" et celle de la première orbitale "occupée":

$$\Delta W_v = \varepsilon^+(H) - \varepsilon^+(\Gamma) = H_{11}(H) - |H_{12}(H)| - H_{11}(\Gamma) + |H_{12}(\Gamma)|$$

$$= \sum_j (-1)^j [\beta_{11}^{oj} + \beta_{12}^{oj}] - \sum_j [\beta_{11}^{oj} + \beta_{12}^{oj}] \qquad \text{(III-20)}$$

$$= \sum_j [(-1)^j - 1][\beta_{11}^{oj} + \beta_{12}^{oj}]$$

Enfin, la largeur de la bande de conduction s'obtient grâce à la relation:

$$\Delta W_c = \varepsilon^-(\Gamma) - \varepsilon^-(H) = H_{11}(\Gamma) + |H_{12}(\Gamma)| - H_{11}(H) - |H_{12}(H)|$$

$$= \sum_j [\beta_{11}^{oj} - \beta_{12}^{oj}] - \sum_j (-1)^j [\beta_{11}^{oj} - \beta_{12}^{oj}] \qquad \text{(III-21)}$$

$$= \sum_j [1 - (-1)^j][\beta_{11}^{oj} - \beta_{12}^{oj}]$$

La largeur de la bande de conduction est donc différente de la largeur de la bande de valence.

III.2.3. Les populations électroniques et les indices de liaison.

La résolution du système (III-10) fournit les valeurs relatives des coefficients c_{kn1} et c_{kn2}.
La condition de normalisation permet d'ailleurs d'écrire:

$$c_{kn1} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$c_{kn2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{|H_{12}(k)|}{H_{12}(k)} \qquad \text{(III-22)}$$

Les populations électroniques et les indices de liaison s'obtiennent grâce aux relations:

$$q_1 = \ell_{11}^{oo} = \frac{1}{N} 2 \sum_k \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{N}{N} = 1 \qquad \text{(III-23)}$$

$$q_2 = \ell_{22}^{oo} = \frac{1}{N} 2 \sum_k \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{|H_{12}(k)|}{H_{12}(k)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{|H_{12}(k)|}{H_{12}^{*}(k)} = \frac{N}{N} = 1 \qquad \text{(III-24)}$$

$$\ell_{11}^{oj} = \ell_{22}^{oj} = \frac{1}{N} 2 \sum_k e^{ikja} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{N} \sum_k e^{ikja}$$

$$= \frac{1}{N\pi} \int_o^{\pi} e^{ij\theta} d\theta = 0$$

$$\ell_{12}^{oj} = \frac{1}{N} 2 \sum_k \frac{e^{ikja} H_{12}^{*}(k)}{|H_{12}(k)|}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_k \frac{\cos(kja) RH_{12}(k) + \sin(kja) IH_{12}(k)}{[RH_{12}^2(k) + IH_{12}^2(k)]^{1/2}} \qquad \text{(III-25)}$$

III.2.4. La géométrie du polyène infini.

Dans les systèmes conjugués, les longueurs de liaison peuvent être déterminées par la relation:

$$r_{pq} = a + b\ \ell_{pq} \qquad \text{(III-26)}$$

Nous adoptons pour a et b les valeurs ci-dessous[82]:

$$a = 1{,}49\ \text{Å}$$

$$b = -\ 0{,}15\ \text{Å}$$

Dans le polyène infini, les indices de deux liaisons consécutives sont inégaux:

$$\ell_{12}^{oo} = \sum_k R\ \frac{\sum_h e^{ikha}\ \beta_{12}^{oh}}{|H_{12}(k)|} \qquad \text{(III-27)}$$

et

$$\ell_{12}^{o-1} = \sum_k R\ \frac{\sum_h e^{-i(h-1)ka}\ \beta_{12}^{oh}}{|H_{12}(k)|} \qquad \text{(III-28)}$$

Dès lors, d'après la relation (III-26), on voit que la méthode LCAO-SCF-CO, contrairement à la méthode LCAO-HCO[21], prévoit une alternance des longueurs de liaison dans le polyène infini. Rappelons en effet que, dans le cadre des approximations de HUCKEL:

$$\beta_{12}^{oo} = \beta_{12}^{o-1} = 1 \qquad \text{(en unités } \beta\text{)} \qquad \text{(III-29)}$$

et

$$\ell_{12}^{oo} = \sum_k R\ \frac{1 + e^{ika}}{|H_{12}(k)|} = \ell_{12}^{o-1} = \sum_k R\ \frac{e^{ika} + 1}{|H_{12}(k)|} \qquad \text{(III-30)}$$

C'est en fait la négligence des intégrales β entre atomes non voisins qui conduit au résultat erroné traduit par l'expression (III-30).
La méthode LCAO-SCF-CO permet ainsi de déterminer a priori la structure géométrique d'un système périodique conjugué.

III.2.5. Les intégrales entre orbitales de SLATER dans une chaîne polyénique infinie.

La résolution du système séculaire (III-10) nécessite l'évaluation des éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique du champ auto-cohérent dans une base d'orbitales orthonormalisées. En utilisant les résultats obtenus pour les charges et les indices de liaison, on a explicitement:

$$\bar{\beta}^{oo}_{11} = (\bar{\beta}^{c})^{oo}_{11} + (^{oo}_{11}|^{oo}_{22}) + \sum_{j\neq o} \sum_{p} (^{oo}_{11}|^{jj}_{pp}) + \frac{1}{2} (^{oo}_{11}|^{oo}_{11}) \qquad \text{(III-31)}$$

$$\bar{\beta}^{oj}_{11} = \bar{\beta}^{oj}_{22} = (\bar{\beta}^{c})^{oj}_{11} = (\bar{\beta}^{c})^{oj}_{22} \qquad \text{(III-32)}$$

$$\bar{\beta}^{oj}_{12} = (\bar{\beta}^{c})^{oj}_{12} - \frac{1}{2} \bar{\ell}^{oj}_{12} (^{\bar{o}\bar{o}}_{11}|^{\bar{j}\bar{j}}_{22}) \qquad \text{(III-33)}$$

Dans les tableaux suivants, nous décrivons les résultats obtenus dans différentes étapes du calcul.

Tableau III.1: Les itérations sur les distances.

Itération	0	1	2	3
distance courte	1.4000	1.3683	1.3636	1.3629
distance longue	1.4000	1.4231	1.4292	1.4302

Tableau III.2: Les intégrales de coeur entre atomes homologues.

j \ itération	0	1	2
- 8	0.0000	0.0001	0.0002
- 7	0.0000	- 0.0002	0.0000
- 6	0.0000	0.0000	0.0001
- 5	0.0000	0.0000	0.0001
- 4	0.0000	- 0.0001	- 0.0001
- 3	- 0.0010	- 0.0011	- 0.0011
- 2	- 0.0326	- 0.0312	- 0.0307
- 1	0.1379	0.1685	0.1720
0	- 8.8851*	- 8.8518*	- 8.8518*

* Cette intégrale correspond à la constante pour un réseau donné:

$$\alpha_p^c + \sum_{q \neq p} q_q \, (\bar{\bar{p}}\bar{\bar{p}} | \bar{\bar{q}}\bar{\bar{q}})$$

Tableau III.3: Les intégrales de coeur entre atomes non homologues.

j \ itération	0	1	2
- 8	0.0000	- 0.0000	0.0000
- 7	0.0000	0.0001	- 0.0001
- 6	0.0000	0.0000	0.0000
- 5	0.0000	- 0.0001	- 0.0001
- 4	0.0000	0.0000	0.0000
- 3	- 0.0011	- 0.0011	- 0.0010
- 2	- 0.0316	- 0.0386	- 0.0399
- 1	- 2.7289	- 2.6821	- 2.6686
0	- 2.7289	- 2.8386	- 2.8550
+ 1	- 0.0316	- 0.0398	- 0.0413
+ 2	- 0.0011	- 0.0008	- 0.0005
+ 3	0.0000	0.0000	0.0000
+ 4	0.0000	- 0.0003	0.0000
+ 5	0.0000	0.0000	0.0000
+ 6	0.0000	0.0001	0.0000
+ 7	0.0000	0.0000	0.0000
+ 8	0.0000	0.0000	0.0000

Tableau III.4: Les intégrales coulombiennes entre atomes homologues.

j \ itération	0	1	
- 8	0.7407	0.7374	0.7363
- 7	0.8460	0.8432	0.8418
- 6	0.9863	0.9830	0.9814
- 5	1.1820	1.1782	1.1762
- 4	1.4745	1.4696	1.4671
- 3	1.9569	1.9504	1.9472
- 2	2.8984	2.8889	2.8843
- 1	5.4387	5.4258	5.4196
0	11.0596	11.0637	11.0636

Tableau III.5: Les intégrales coulombiennes entre atomes non homologues.

j \ itération	0	1	2
- 8	0.7891	0.7855	0.7840
- 7	0.9098	0.9053	0.9036
- 6	1.0737	1.0682	1.0660
- 5	1.3091	1.3020	1.2993
- 4	1.6755	1.6654	1.6618
- 3	2.3201	2.3041	2.2986
- 2	3.7273	3.6956	3.6860
- 1	7.2171	7.1825	7.1729
0	7.2171	7.2696	7.2770
+ 1	3.7273	3.7416	3.7408
+ 2	2.3201	2.3225	2.3207
+ 3	1.6755	1.6752	1.6734
+ 4	1.3091	1.3080	1.3065
+ 5	1.0737	1.0722	1.0709
+ 6	0.9098	0.9083	0.9077
+ 7	0.7891	0.7876	0.7865
+ 8	0.6961	0.6947	0.6937

Tableau III.6: Les intégrales $\bar{\beta}$ entre atomes homologues.

j \ itération	0	1	2
- 8	0.	0.0001	0.0002
- 7	0.	- 0.0002	0.0000
- 6	0.	0.0000	0.0001
- 5	0.	- 0.0001	- 0.0001
- 4	0.	0.0002	0.0000
- 3	- 0.0010	- 0.0011	- 0.0011
- 2	- 0.0326	- 0.0312	- 0.0307
- 1	0.1379	0.1685	0.1720
0	- 3.3553	- 3.3200	- 3.3199

Tableau III.7: Les indices de liaison entre atomes non homologues.

j \ itération	Méthode LCAO-SCF-CO			Méthode LCAO-HCO
	0	1	2	
- 8	- 0.0012	- 0.0006	- 0.0005	- 0.0424
- 7	0.0023	0.0012	0.0011	0.0489
- 6	- 0.0043	- 0.0024	- 0.0022	- 0.0578
- 5	0.0077	0.0048	0.0044	0.0707
- 4	- 0.0147	- 0.0100	- 0.0093	- 0.0909
- 3	0.0312	0.0231	0.0219	0.1273
- 2	- 0.0823	- 0.0668	- 0.0643	- 0.2122
- 1	0.4457	0.4053	0.3984	0.6366
0	0.8108	0.8421	0.8472	0.6366
+ 1	- 0.2990	- 0.2939	- 0.2925	- 0.2122
+ 2	0.1657	0.1512	0.1484	0.1273
+ 3	- 0.1025	- 0.0866	- 0.0837	- 0.0909
+ 4	0.0668	0.0521	0.0496	0.0707
+ 5	- 0.0448	- 0.0323	- 0.0302	- 0.0578
+ 6	0.0307	0.0203	0.0188	0.0489
+ 7	- 0.0213	- 0.0130	- 0.0118	- 0.0424
+ 8	0.0149	0.0084	0.0075	0.0374

Tableau III.8: Les intégrales $\bar{\beta}$ entre atomes non homologues.

j \ itération	Méthode LCAO-SCF-CO 0	1	2	Méthode LCAO-HCO
- 8	0.0004	0.0002	0.0002	0.
- 7	- 0.0010	- 0.0004	- 0.0006	0.
- 6	0.0022	0.0013	0.0012	0.
- 5	- 0.0050	- 0.0033	- 0.0030	0.
- 4	0.0123	0.0083	0.0077	0.
- 3	- 0.0373	- 0.0278	- 0.0262	0.
- 2	0.1219	0.0849	0.0787	0.
- 1	- 4.3374	- 4.1379	- 4.0770	β
0	- 5.6549	- 5.8995	- 5.9375	β
+ 1	0.5256	0.5101	0.5058	0.
+ 2	- 0.1933	- 0.1764	- 0.1727	0.
+ 3	0.0859	0.0725	0.0701	0.
+ 4	- 0.0437	- 0.0344	- 0.0324	0.
+ 5	0.0240	0.0173	0.0162	0.
+ 6	- 0.0139	- 0.0090	- 0.0083	0.
+ 7	0.0097	0.0051	0.0046	0.
+ 8	- 0.0058	- 0.0029	- 0.0025	0.

Tableau III.9: Les niveaux énergétiques du polyène infini.

k	$H_{11}(\underline{k})$	$\lvert H_{12}(\underline{k})\rvert$	$\varepsilon^{+}(\underline{k})$	$\varepsilon^{-}(\underline{k})$
0 (Γ)	- 3.0392	- 9.5965	- 12.6358	6.5573
$\pi/10$	- 3.0446	- 9.5030	- 12.5476	6.4583
$2\pi/10$	- 3.0608	- 9.2312	- 12.2920	6.1704
$3\pi/10$	- 3.0969	- 8.7821	- 11.8790	5.6852
$4\pi/10$	- 3.1632	- 8.1716	- 11.3348	5.0083
$5\pi/10$	- 3.2588	- 7.4042	- 10.6630	4.1454
$6\pi/10$	- 3.3770	- 6.4915	- 9.8686	3.1145
$7\pi/10$	- 3.5041	- 5.4431	- 8.9473	1.9389
$8\pi/10$	- 3.6189	- 4.2814	- 7.9000	0.0025
$9\pi/10$	- 3.6951	- 3.1383	- 6.8334	- 0.7567
π (H)	- 3.7201	- 2.5347	- 6.2549	- 1.1854

La figure (III.1) illustre les résultats réunis dans le tableau (III.9)

Fig. III.1 : Bandes d'énergie des Polyènes en méthode LCAO-SCF-CO

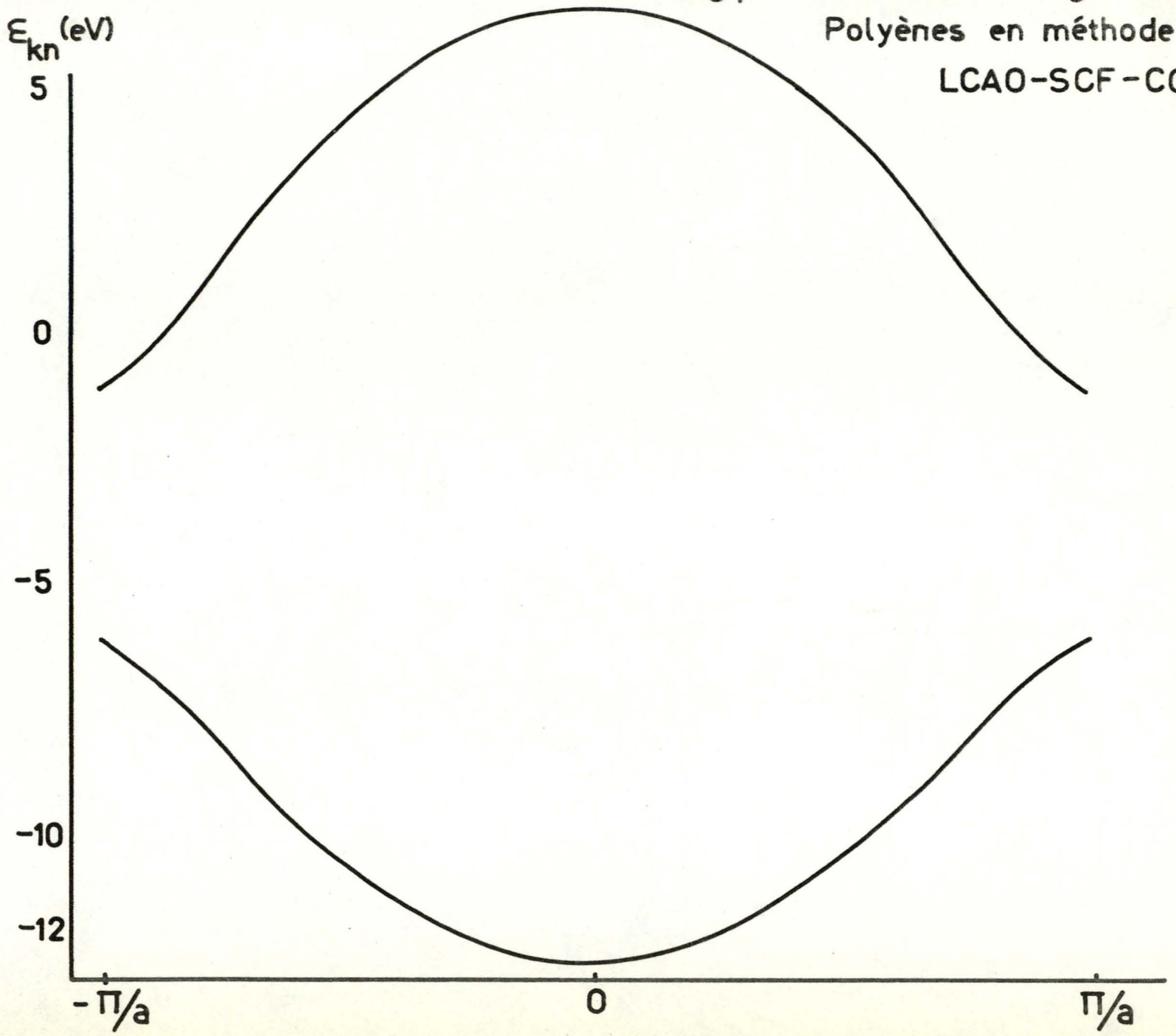


Tableau III.10: Les caractéristiques énergétiques du polyène infini.

Potentiel d'ionisation (I)	6.25 eV
Electroaffinité (A)	- 1.18 eV
Largeur de bande interdite (ΔW_I)	5.06 eV
Largeur de bande de valence (ΔW_V)	6.38 eV
Largeur de bande de conduction (ΔW_C)	7.74 eV

III.3. Etude quantique des propriétés électroniques des polyènes.

Les résultats obtenus dans le paragraphe précédent montrent qu'il est essentiel d'introduire dans la matrice les intégrales $\bar{\beta}$ entre atomes non voisins. L'alternance des liaisons est une conséquence directe et, seul, un procédé introduisant les interactions entre atomes non liés peut en rendre compte sans hypothèses préliminaires.

En méthode LCAO-SCF-CO, on trouve ainsi que les longueurs de deux liaisons consécutives sont fortement inégales comme le montrent déjà les résultats acquis par la méthode de LEROY et JASPERS dans le cas de polyènes de taille limitée.

Le tableau (III.11) réunit les longueurs de liaison calculées dans des polyènes de taille croissante; on indique le nombre d'atomes du système et les distances sont exprimées en Angströms. On observe une évolution régulière vers les valeurs obtenues pour le dérivé infini.

Le tableau (III.12) permet de comparer les résultats de ce travail à ceux de la littérature. Il faut signaler que, dans les différents calculs cités, l'alternance des liaisons est admise comme hypothèse et les auteurs recherchent le minimum énergétique qui y est associé. Rappelons que, dans notre procédé, nous itérons sur les distances interatomiques à partir d'un polyène infini à liaisons égales.

Tableau III.11: Les longueurs de liaison dans des polyènes de taille croissante.

Méthode	LCAO-SCF-MO				LCAO-SCF-CO
n	2	6	10	14	∞
r_{pq} de départ	1.4000	1.4000	1.4000	1.4000	1.4000
		1.4000	1.4000	1.4000	1.4000
r_{pq} de fin de	1.3400	1.3605	1.3651	1.3667	1.3683
première itér.		1.4332	1.4271	1.4250	1.4231
r_{pq} de fin de	1.3400	1.3575	1.3613	1.3626	1.3636
seconde itér.		1.4377	1.4382	1.4304	1.4292

Tableau III.12: Les indices et les longueurs de liaison du polyène infini.

Auteurs	Référence	ℓ_{12}^{oo}	ℓ_{12}^{o-1}	r_{12}^{oo} (Å)	r_{12}^{o-1} (Å)
LENNARD-JONES	[92]	-	-	1.380	1.380
OOSHIKA	[93]	0.938	0.249	1.346	1.463
LONGUET-HIGGINS et SALEM	[94]	0.758	0.515	1.387	1.422
TSUJI, HUZINAGA et ASINO	[95]	-	-	1.360	1.400
DEWAR (P.P.P.)	[96]	-	-	1.352	1.454
DEWAR (S.P.O.)	[96]	-	-	1.347	1.463
ANDRE, GOUVERNEUR, LEROY	[21]	0.636	0.636	-	-
Ce travail		0.847	0.398	1.363	1.430

On observe les mêmes régularités dans l'évolution des propriétés électroniques en fonction de la taille du système. Pour les potentiels d'ionisation et les électroaffinités, les bilans thermodynamiques des réactions:

$$\text{Polyène} \rightarrow (\text{Polyène})^{+} + e^{-} - Q_i$$
$$\text{Polyène} + e^{-} \rightarrow (\text{Polyène})^{-} - Q_a$$

sont repris dans le tableau (III.13). La figure (III.2) montre la parfaite convergence vers les propriétés du polyène infini.

Signalons, enfin, un résultat intéressant concernant le spectre d'absorption du polyène infini. On admet généralement que la première énergie d'excitation singulet-singulet du polyène linéaire est de 2.5 eV.
Nous obtenons une valeur deux fois plus élevée. En effet, pour le système infini on peut écrire les expressions théoriques de la première transition singulet-singulet ($^1\Delta E$) et singulet-triplet ($^3\Delta E$):

$$^1\Delta E = \varepsilon_\ell - \varepsilon_k + 2K_{k\ell} - J_{k\ell} \qquad \text{(III-34)}$$

$$^3\Delta E = \varepsilon_\ell - \varepsilon_k - J_{k\ell} \qquad \text{(III-35)}$$

La différence $(\varepsilon_\ell - \varepsilon_k)$ est égale à la largeur de bande interdite ΔW . Les termes d'interaction électronique entre la première orbitale inoccupée et la dernière orbitale occupée s'obtiennent facilement à partir des coefficients des orbitales atomiques au sommet de la bande de valence et au bas de la bande de conduction. On a, d'après les notations admises dans ce travail:

$$C^h_{H^+1} = C_{H^+1}\, e^{ih\pi} = C^h_{H^+2} = C_{H^+2}\, e^{ih\pi} = \frac{1}{\sqrt{2N}}(-1)^h \qquad \text{(III-36)}$$

$$C^h_{H^-1} = C_{H^-1}\, e^{ih\pi} = -C^h_{H^-2} = -C_{H^-2}\, e^{ih\pi} = \frac{1}{\sqrt{2N}}(-1)^h \qquad \text{(III-37)}$$

Dès lors:

$$J_{k\ell} = J_{H^+H^-} = \sum_j \sum_h \sum_p \sum_q |C^j_{H^+p}|^2 |C^h_{H^-q}|^2 \left(\begin{matrix} jj \\ pp \end{matrix} \middle| \begin{matrix} hh \\ qq \end{matrix}\right)$$

$$= \frac{1}{2N} \sum_h \left(\begin{matrix} oo \\ 11 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} hh \\ 11 \end{matrix}\right) + \frac{1}{4N} \sum_h \left\{ \left(\begin{matrix} oo \\ 22 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} hh \\ 11 \end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix} oo \\ 11 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} hh \\ 22 \end{matrix}\right) \right\} \qquad \text{(III-38)}$$

$$K_{k\ell} = K_{H^+H^-} = \sum_j \sum_h \sum_p \sum_q C^j_{H^+p}\, C^j_{H^-p}\, C^h_{H^+q}\, C^h_{H^-q} \begin{pmatrix} jj \\ pp \end{pmatrix} \begin{pmatrix} hh \\ qq \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{4N} \sum_h \left\{ \begin{pmatrix} oo \\ 22 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} hh \\ 11 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} oo \\ 11 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} hh \\ 22 \end{pmatrix} \right\} \qquad \text{(III-39)}$$

D'où:

$$^1\Delta E = {}^3\Delta E = 5.06 \text{ eV} \qquad \text{(III-40)}$$

D'autre part, l'expérience nous permet d'obtenir une valeur "empirique" de l'intégrale K, égale à la moitié de la séparation triplet-singulet. D'après la théorie exposée ci-dessus, cette séparation doit tendre vers zéro avec l'augmentation du nombre d'atomes de la chaîne polyénique. Le tableau (III-14) montre l'exactitude de ces conclusions. Nous y avons mis en parallèle la différence énergétique entre les premières transitions singulet-singulet et singulet-triplet et la longueur de la chaîne polyénique. Dans la figure (III.3), nous reproduisons l'évolution théorique des intégrales J et K en fonction du nombre d'atomes. Les valeurs empiriques de l'intégrale K sont en excellent accord avec la courbe théorique.

Le désaccord étonnant entre notre résultat de la première transition singulet-singulet du polyène infini et celui admis dans la littérature nous amène à formuler une nouvelle théorie du spectre d'absorption de la série polyénique.

En effet, nous remarquons que le terme $(2K_{k\ell}-J_{k\ell})$ décroit plus lentement que la différence $\varepsilon_\ell-\varepsilon_k$. Dès lors, la fonction $^1\Delta E(n)$ passe par un minimum auquel correspond la valeur de 2.5 eV obtenue par une extrapolation des énergies de transition expérimentales. La figure (III.4) reproduit les courbes théoriques $(\varepsilon_\ell-\varepsilon_k)$ et $(2K_{k\ell}-J_{k\ell})$. Les points correspondants à $2<n<14$ et à $n=\infty$ sont calculés par nos procédés.

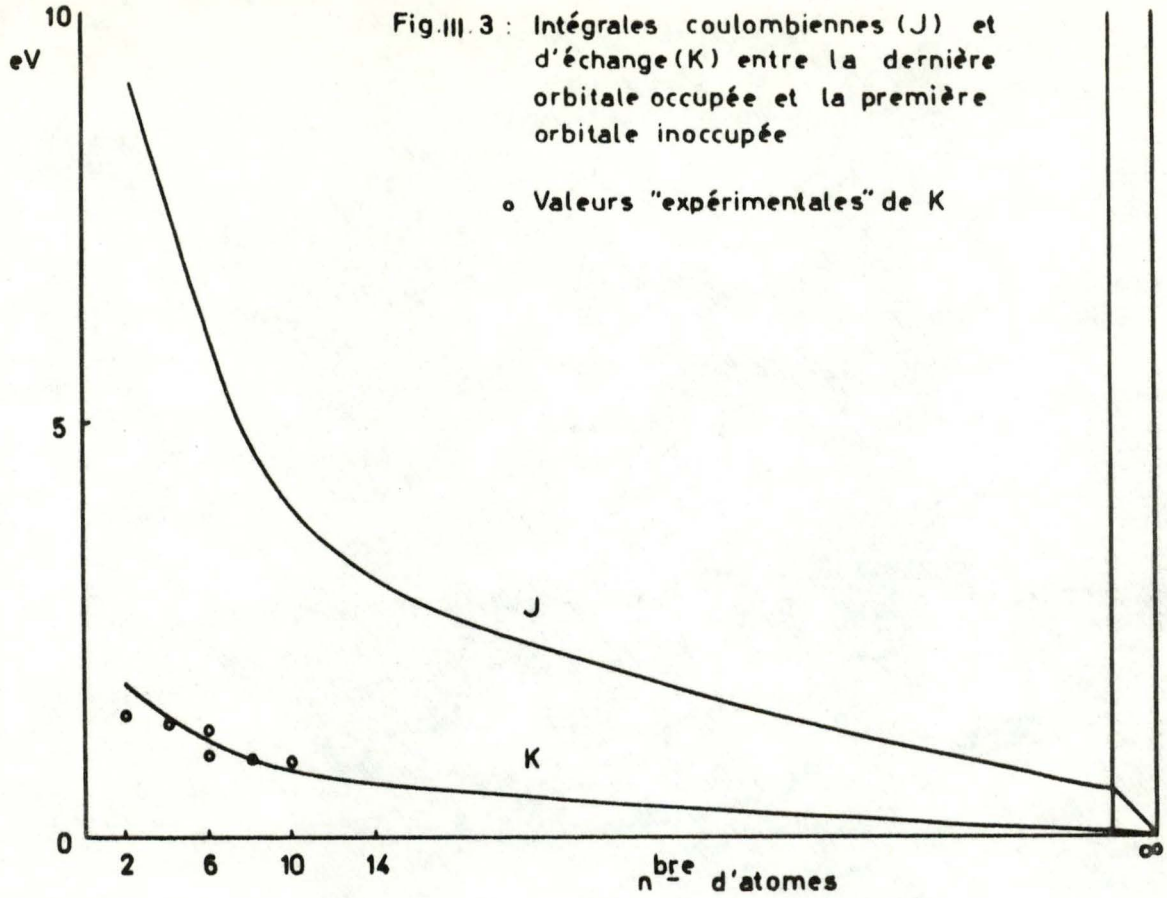


Fig.III.3 : Intégrales coulombiennes (J) et d'échange (K) entre la dernière orbitale occupée et la première orbitale inoccupée

o Valeurs "expérimentales" de K

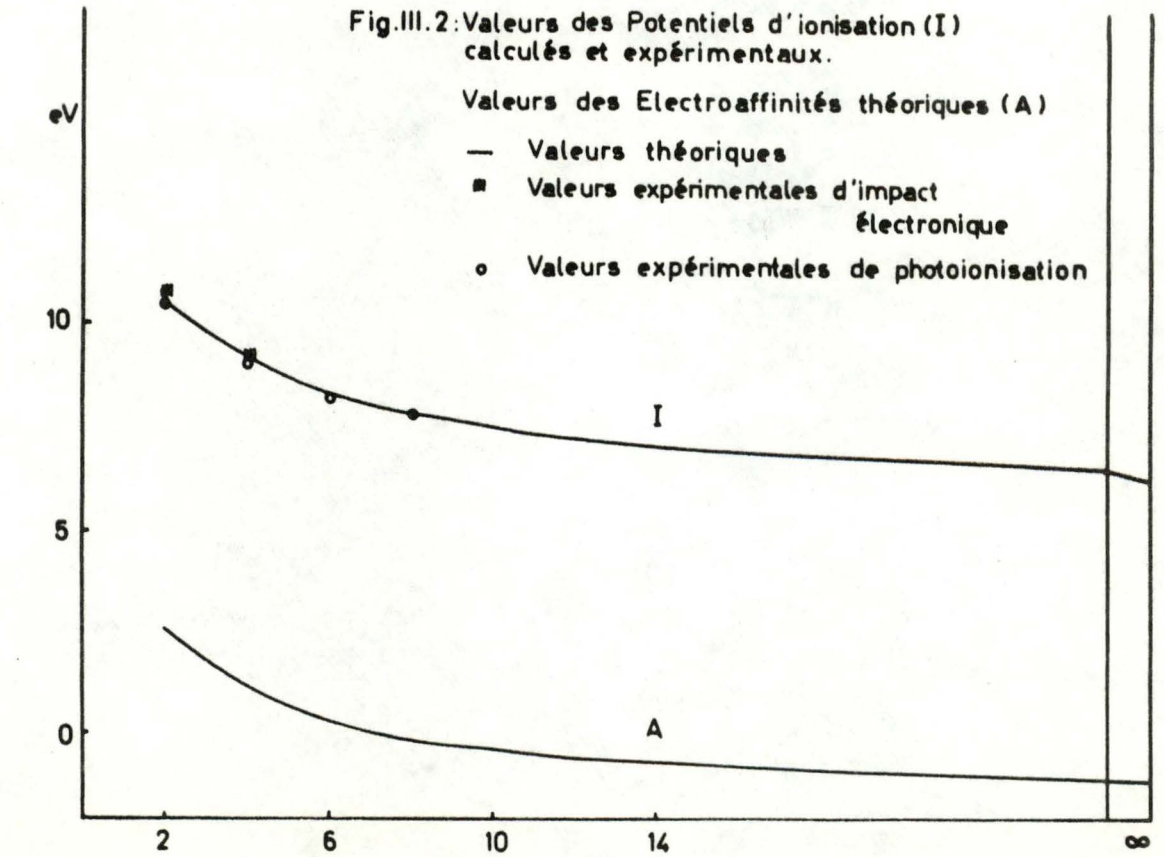


Fig.III.2 : Valeurs des Potentiels d'ionisation (I) calculés et expérimentaux.

Valeurs des Electroaffinités théoriques (A)

— Valeurs théoriques

▪ Valeurs expérimentales d'impact électronique

o Valeurs expérimentales de photoionisation

Les valeurs comprises dans l'intervalle 14 n ∞ sont interpolées. On peut également comparer la courbe $^1\Delta E$ à celle qui relie les points expérimentaux. L'accord entre les deux courbes est très satisfaisant.

Tableau III.13: Les valeurs des potentiels d'ionisation dans les polyènes de taille croissante et électroaffinités.

n	Potentiel d'ionisation théorique (eV)	Potentiel d'ioniation expérimentaux (eV) (1)	(2)	Electroaffinités (eV)
2	10.50	10.52 (b)	10.80 (a)	2.51
4	9.18	9.07 (c)	9.18 (a)	1.11
6	8.33	8.26 (d)	-	0.30
8	7.98	7.80 (d)	-	0.08
10	7.50	-	-	- 0.38
14	7.07	-	-	- 0.70
∞	6.25	-	-	- 1.19

(1) mesuré par photoionisation

(2) mesuré par impact électronique

Tableau III.14: Séparation triplet-singulet dans les polyènes

n	$(^1\Delta E - ^3\Delta E)_{th.}$	$(^1\Delta E - ^3\Delta E)_{exp.}$ (e)
2	3.7	3.0
4	2.7	2.8
6	2.3	2.0-2.6
8	1.8	1.9
10	1.7	1.8

(a) J.COLLIN et F.P.LOSSING, J.Amer.Chem.Soc.,79,5848,(1957)
(b) W.C.WALKER et G.L.WEISSLER, J.chem.Phys.,23,1547,(1955)
(c) K.WATANABE, J.chem.Phys.,26,542,(1957)
(d) W.C.PRICE et A.D.WALSH, Proc.Roy.Soc.,A185,182,(1945)
(e) D.F.EVANS, J.Chem.Soc.,1735,(1960)

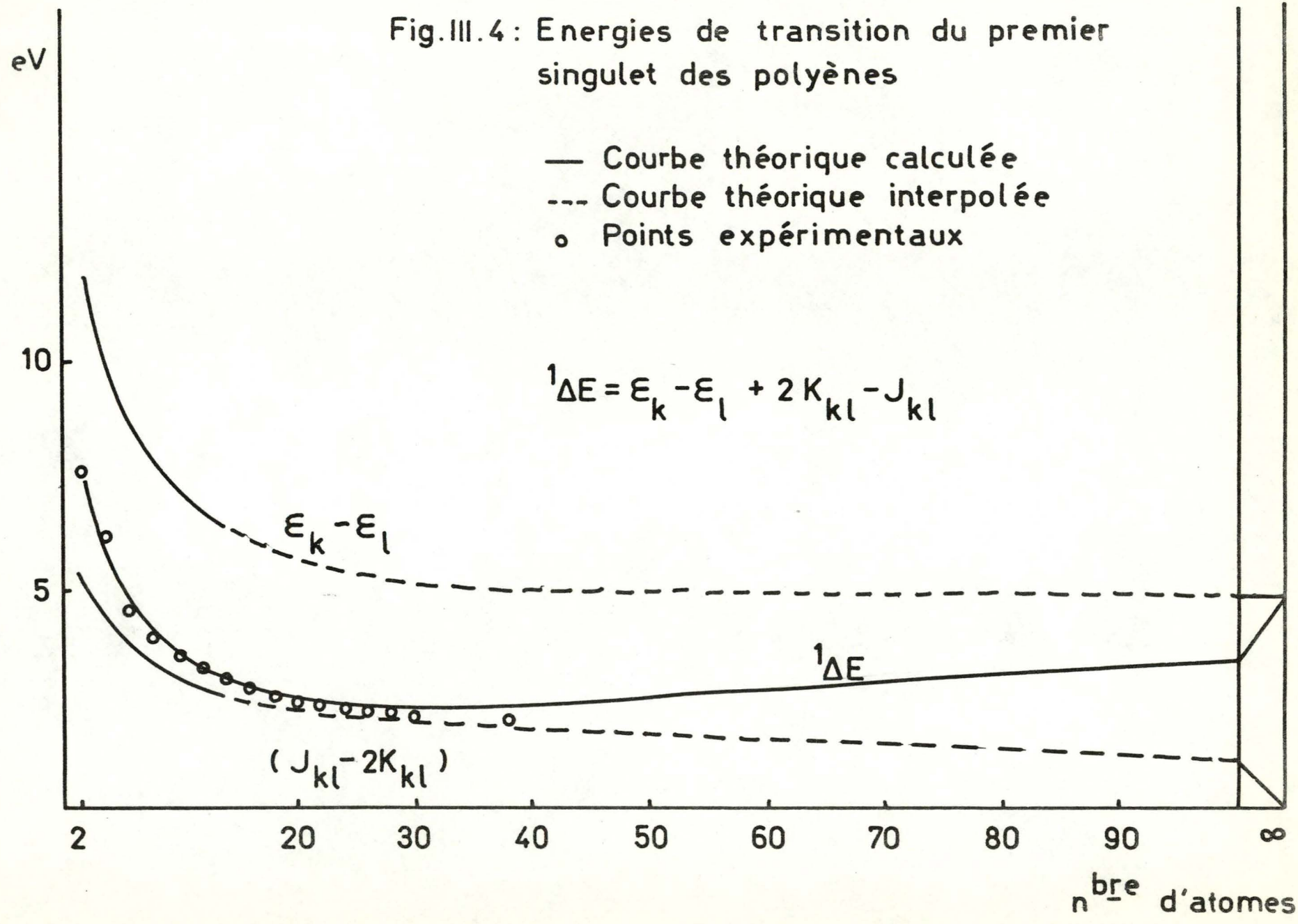


Fig.III.4 : Energies de transition du premier singulet des polyènes
— Courbe théorique calculée
--- Courbe théorique interpolée
o Points expérimentaux
eV
10
5
$^1\Delta E = \varepsilon_k - \varepsilon_l + 2K_{kl} - J_{kl}$
$\varepsilon_k - \varepsilon_l$
$^1\Delta E$
$(J_{kl} - 2K_{kl})$
2
20
30
40
50
60
70
80
90
∞
nbre d'atomes

III.4. Conclusions.

L'originalité de notre travail sur les polyènes réside dans la détermination a priori de la structure géométrique des longs polyènes. Depuis les origines de la théorie des orbitales moléculaires, ce problème a été étudié par de nombreux auteurs.

Dès 1937, LENNARD-JONES[92] admettait que si le nombre d'atomes d'une chaîne polyénique augmente, les liaisons tendent à s'égaliser, au fur et à mesure que l'on s'éloigne des extrémités du système. Par sa définition de l'indice de liaison, COULSON[97], en 1939, confirmait l'hypothèse de LENNARD-JONES.

En 1949, KUHN modifiait l'opinion généralement admise en montrant que le spectre électronique des polyènes ne pouvait être reproduit en méthode de l'électron libre que par un modèle à liaisons alternativement simples et doubles. DEWAR[98], en 1952, étendait ces conclusions à la méthode des orbitales moléculaires. En 1965, nous montrions la base théorique de l'équivalence entre ces deux méthodes[99]. La plupart des autres travaux s'efforcent de démontrer que la distortion a pour principal effet d'augmenter la stabilité du système (OOSHIKA[93], LABHART[100], LONGUET-HIGGINS et SALEM[94], TSUJI, HUZINAGA et HASINO[95], TOBIN[101], OLSEWSKI[102], KUTZELNIGG[103], DINER et MALRIEU[104]).

Citons également des travaux reposant sur des procédés fondamentalement différents: les oscillations de plasma utilisées par ARAKI[105] et la théorie excitonique développée dans le cas des polyènes par SIMPSON[106] et POPLE et WALMSLEY[107].

Une idée intéressante a été développée par PLATT[108]. Il suggère qu'une interaction de configuration entre l'état électronique fondamental et un état excité peut être responsable de l'alternance des liaisons. L'analogie avec la levée de dégénérescence que nous avons décrite dans l'étude de la méthode des électrons presque libres est évidente. Ce phénomène est absolument général et a été démontré par PEIERLS[109] dans le cas de solides unidimensionnels. Dans cette optique, l'alternance des liaisons peut être comprise comme un pseudo-effet JAHN-TELLER. On observe une distortion du système de telle façon qu'il y ait levée de dégénérescence de l'état fondamental et un abaissement important de l'énergie totale. Il apparaît que nous introduisons cet effet dans notre procédé en tenant compte des interactions entre atomes non liés. L'effet de cette distortion est d'abaisser l'énergie des niveaux doublement occupés et d'augmenter celle des niveaux vides. Le résultat global en est un accroissement de la stabilité du système, proportionnel à la densité des niveaux monoélectroniques au voisinage du niveau de FERMI.

On peut donc s'attendre à ce que les solides possédant une densité électronique importante près du niveau de FERMI présentent un caractère isolant, parallèle à une structure géométrique irrégulière. D'autre part, des solides à faible densité électronique au haut de la bande de valence, comme le graphite, doivent posséder une structure géométrique régulière ainsi qu'un caractère métallique. Dans le chapitre suivant,nous étudions la structure électronique du graphite en méthode LCAO-SCF-CO.

CHAPITRE IV: ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHITE.

Le carbone peut donner naissance à deux types de cristaux. Dans le diamant, chaque atome est lié à ses proches voisins par des liaisons covalentes, similaires aux liaisons tétraédriques du méthane. Dans le graphite, qui présente une structure lamellaire, les atomes sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers. Les liaisons sont semblables à celles du benzène. A ce point de vue, le cristal de graphite a souvent été considéré comme une grosse molécule aromatique et étudié, dès lors, par des procédés d'extrapolation. Sa périodicité permet également d'y appliquer les différentes méthodes de l'état solide. Le graphite est un métal mais il se comporte presque comme un semi-conducteur. Il possède des propriétés spéciales dues à la position particulière du carbone entre les éléments métalliques et métalloïdes dans le tableau de MENDELEYEV.

La structure électronique du graphite a été largement discutée dans la littérature depuis les travaux de COULSON[110] et WALLACE[111]. Les travaux théoriques ultérieurs utilisent soit la méthode LCAO dans son approximation empirique, soit la théorie des groupes, soit des procédés d'extrapolation. C'est ainsi que le plan de graphite a été étudié en méthode LCAO par COULSON et RUSHBROOKE[112], BARRIOL et METZGER[113,114], COULSON et TAYLOR[115], CORBATO[116], PEACOCK et MC WEENY[117], PEACOCK[118,119], ANNO et COULSON[120]. La théorie des groupes a précisé les dégénérescences des points de haute symétrie de la zone de BRILLOUIN; citons les travaux de BRENNAN[121], CARTER et KRUMHANSL[122], LOMER[123], JOHNSTON[124],

YAMAZAKI[125] SLONCKEWSKI et WEISS[126]. Les résultats d'extrapolation de la série polyacénique ont été décrits par COULSON et RUSHBROOKE[127], MATSEN[128], COULSON, SCHAAD et BURNELLE[129] et PULLMAN[130]. L'article de WALLACE a, de plus, donné lieu à de nombreuses confrontations expérimentales dues à DUNCANSON et COULSON[131], JOHNSTON[132], MC CLURE[133,134], MROZOWSKI[135], HAERING et WALLACE[136], HOARAU[137], ERGUN et MC CARTNEY[138].

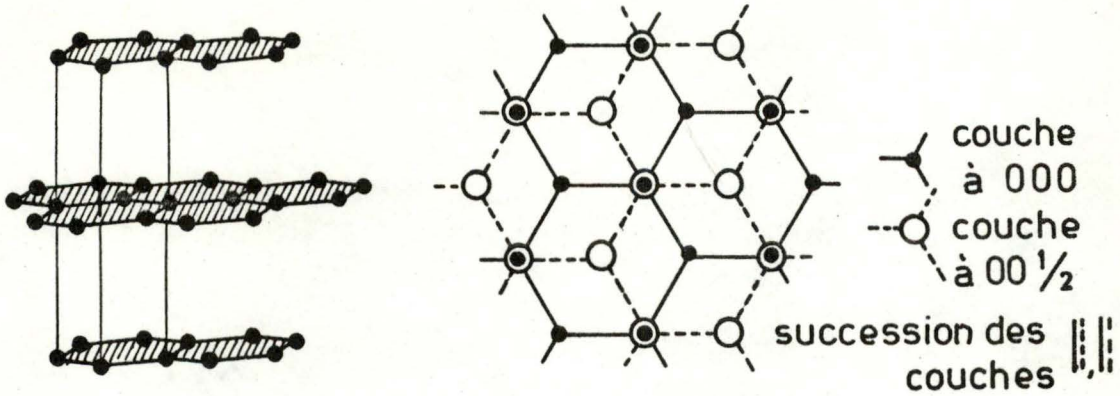
IV.1. La structure du graphite.

Le cristal de graphite est formé d'atomes de carbone situés aux angles d'un réseau d'hexagones réguliers. Entre deux plans successifs, il y a une rotation de 180°. Ces plans sont distants de 3.35 Å et sont liés par des forces de VAN DER WAALS. Cette configuration affecte les propriétés physiques du graphite. Il s'agit d'un bon lubrifiant. Les couches "glissent" aisément l'une sur l'autre; les forces de liaison entre atomes d'un même plan sont, en effet, importantes mais les forces entre plans sont faibles. Le groupe spatial est $C_6^4v(P6_3mc)$, très proche du groupe hexagonal compact D_6^4h $(P6_3/mmc)$. Il y a quatre atomes par maille primitive, comme nous le montrons sur la figure (IV.1). Dans la figure (IV.2), nous reproduisons la première zone de BRILLOUIN, en gardant les notations classiques de la théorie des groupes.

Vu la grande distance entre les plans, il est licite d'étudier, dans certains cas, la structure électronique d'un plan de graphite. La symétrie du cas bidimensionnel est différente de celle du cas réel. Les deux types d'atomes du réseau sont équivalents dans un plan de graphite mais différents dans le cristal où la moitié seulement des atomes d'un plan ont pour proches voisins des atomes de carbone qui leur sont

Fig IV.1. MAILLE PRIMITIVE

du Graphite tridimensionnel et projection sur le plan de base



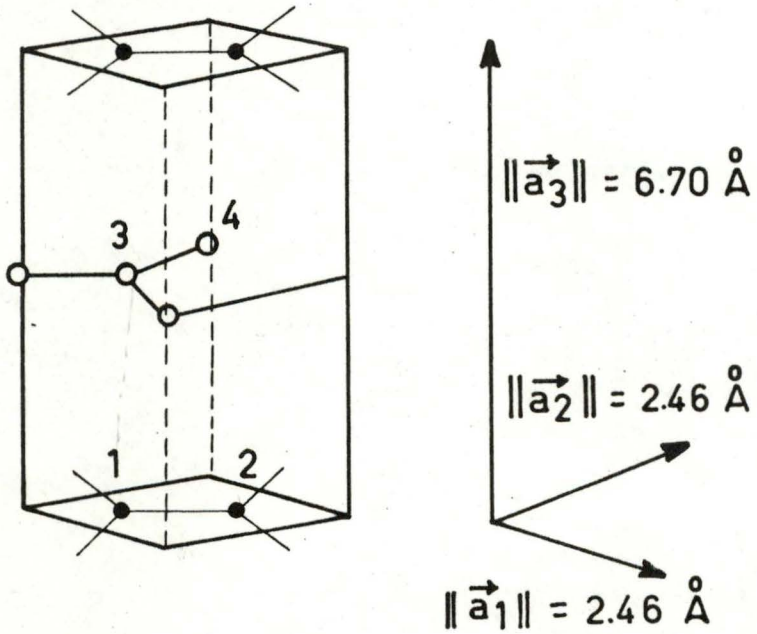
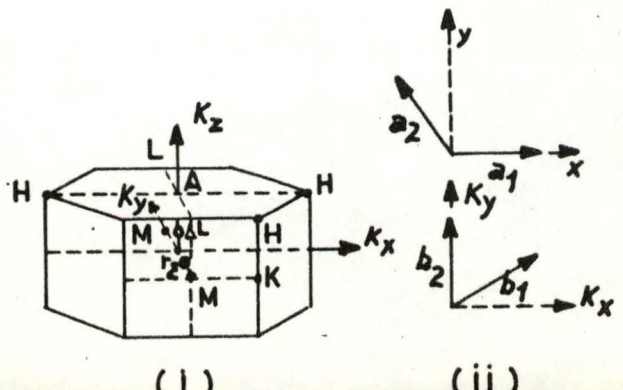


Fig IV.2. Zone de Brillouin du graphite tridimensionnel



superposés dans les plans suivants. La zone de BRILLOUIN bidimensionnelle est un hexagone similaire au plan de base de la zone de BRILLOUIN tridimensionnelle représentée à la figure (IV.2). Comme dans ce cas, nous désignons l'origine par Γ, le centre des faces de l'hexagone par M et le coin par K. Dans les paragraphes suivants, nous calculons la structure électronique d'un plan de graphite et du graphite tridimensionnel par la méthode LCAO-SCF-CO.

IV.2. La structure électronique d'un plan de graphite en méthode LCAO-SCF-CO.

IV.2.1. La structure de bandes.

La cellule élémentaire d'un plan de graphite contient deux atomes. En utilisant la périodicité caractéristique du réseau, on peut définir la forme des orbitales cristallines:

$$\Phi_{k,n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_h e^{ik(j\vec{a}_1 + h\vec{a}_2)} [C_{kn_1} \chi_1^{jh} + C_{kn_2} \chi_2^{jh}] \quad \text{(IV-1)}$$

où

$$\chi_1^{jh} = \chi_1[\vec{r} - (j\vec{a}_1 + h\vec{a}_2)]$$

$$\chi_2^{jh} = \chi_2[\vec{r} - (j\vec{a}_1 + h\vec{a}_2)] \quad \text{(IV-2)}$$

a_1 et a_2 définissent les axes de la maille élémentaire, les orbitales χ_1^{jh} et χ_2^{jh} sont les orbitales atomiques $2p_\pi$ de SLATER centrées sur les atomes de type 1 et 2 du réseau de graphite défini ci-dessus.

Les coefficients c_{kn1} et c_{kn2} sont les inconnues du problème et peuvent être obtenus en résolvant le système séculaire:

$$c_{kn_1}[H_{11}(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k})S_{11}(\vec{k}) + c_{kn_2}[H_{12}(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k})S_{12}(\vec{k})] = 0 \qquad \text{(IV-3)}$$

$$c_{kn_1}[H_{21}(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k})S_{21}(\vec{k})] + c_{kn_2}[H_{22}(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k})S_{22}(\vec{k})] = 0 \qquad \text{(IV-4)}$$

où

$$H_{11}(\vec{k}) = \sum_j \sum_h e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2)} \langle \chi_1^{oo}|h|\chi_1^{jh}\rangle$$

$$H_{12}(\vec{k}) = \sum_j \sum_h e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2)} \langle \chi_1^{oo}|h|\chi_2^{jh}\rangle = H_{21}^*(\vec{k})$$

$$H_{22}(\vec{k}) = \sum_j \sum_h e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2)} \langle \chi_2^{oo}|h|\chi_2^{jh}\rangle \qquad \text{(IV-4)}$$

et

$$S_{11}(\vec{k}) = \sum_j \sum_h e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2)} \langle \chi_1^{oo}|\chi_1^{jh}\rangle$$

$$S_{12}(\vec{k}) = \sum_j \sum_h e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2)} \langle \chi_1^{oo}|\chi_2^{jh}\rangle = S_{21}^*(k)$$

$$S_{22}(\vec{k}) = \sum_j \sum_h e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2)} \langle \chi_2^{oo}|\chi_2^{ja}\rangle \qquad \text{(IV-5)}$$

La résolution du système séculaire est possible si l'on dispose du moyen de calculer les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique. On sait que cette évaluation est facilitée si l'on utilise explicitement une base d'orbitales orthonormalisées.

Dans cette nouvelle base, on simplifie également la forme de (IV-3) qui s'écrit:

$$c_{kn_1}[H_{11}(k) - \varepsilon_n(k)] + c_{kn_2} H_{12}(k) = 0 \qquad \text{(IV-6)}$$

$$c_{kn_1} H^*_{12}(k) + c_{kn_2}[H_{22}(k) - \varepsilon_n(k)] = 0$$

En définissant:

$$\beta^{oo|jh}_{1|1} = \langle \bar{\chi}^{oo}_1 | h | \bar{\chi}^{jh}_1 \rangle$$

$$\beta^{oo|jh}_{1|2} = \langle \bar{\chi}^{oo}_1 | h | \bar{\chi}^{jh}_2 \rangle \qquad \text{(IV-7)}$$

$$\beta^{oo|jh}_{2|2} = \langle \bar{\chi}^{oo}_2 | h | \bar{\chi}^{jh}_2 \rangle$$

et en remarquant que:

$$\beta^{oo|jh}_{1|1} = \beta^{oo|jh}_{2|2} \qquad \text{(IV-8)}$$

On obtient le déterminant séculaire:

$$\begin{vmatrix} H_{11}(k) - \varepsilon_n(k) & H_{12}(k) \\ H^*_{12}(k) & H_{11}(k) - \varepsilon_n(k) \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(IV-9)}$$

dont la résolution fournit l'expression analytique des deux bandes d'énergies π du graphite:

$$\varepsilon^{\pm}(\vec{k}) = H_{11}(\vec{k}) \pm |H_{12}(\vec{k})| \qquad \text{(IV-10)}$$

Il est possible de simplifier les notations en tenant compte de la symétrie du réseau. Un atome central est, en effet, entouré d'atomes se groupant en entourages suivant leur distance. Les atomes et les entourages sont caractérisés dans la suite de ce travail par un chiffre romain décrivant une position relative.

On obtient ainsi:

$$\beta_{11}^{o} = \alpha \qquad \text{(IV-11)}$$

$$\beta_{11}^{I} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}\bar{1}} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}o} = \beta_{1}^{oo|o\bar{1}} = \beta_{1}^{oo|1\bar{1}} = \beta_{1}^{oo|1o} = \beta_{1}^{oo|o1}$$

$$\beta_{11}^{II} = \beta_{1}^{oo|\bar{2}1} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}\bar{1}} = \beta_{1}^{oo|1\bar{2}} = \beta_{1}^{oo|2\bar{1}} = \beta_{1}^{oo|11} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}2}$$

$$\beta_{11}^{III} = \beta_{1}^{oo|o2} = \beta_{1}^{oo|\bar{2}\bar{2}} = \beta_{1}^{oo|\bar{2}o} = \beta_{1}^{oo|o\bar{2}} = \beta_{1}^{oo|2\bar{2}} = \beta_{1}^{oo|2o}$$

$$\beta_{12}^{I} = \beta_{1}^{oo|oo} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}o} = \beta_{1}^{oo|o\bar{1}} \qquad \text{(IV-12)}$$

$$\beta_{12}^{II} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}1} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}\bar{1}} = \beta_{1}^{oo|1\bar{1}}$$

$$\beta_{12}^{III} = \beta_{1}^{oo|1o} = \beta_{1}^{oo|o1} = \beta_{1}^{oo|\bar{2}1} = \beta_{1}^{oo|\bar{2}o} = \beta_{1}^{oo|o\bar{2}} = \beta_{1}^{oo|1\bar{1}}$$

$$\beta_{12}^{IV} = \beta_{1}^{oo|2\bar{2}} = \beta_{1}^{oo|2\bar{1}} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}2} = \beta_{1}^{oo|\bar{2}\bar{2}} = \beta_{1}^{oo|\bar{2}\bar{1}} = \beta_{1}^{oo|\bar{1}\bar{2}}$$

Aux points de haute symétrie de la première zone de BRILLOUIN, on a les relations:

$$H_{11}(\Gamma) = \sum_{j}\sum_{h} \beta_{1}^{oo|jh} = \alpha + 6\beta_{11}^{I} + 6\beta_{11}^{II} + 6\beta_{11}^{III} + \ldots \qquad \text{(IV-13)}$$

$$H_{12}(\Gamma) = \sum_{j}\sum_{h} \beta_{1}^{oo|jh} = 3\beta_{12}^{I} + 3\beta_{12}^{II} + 6\beta_{12}^{III} + 6\beta_{12}^{IV} + \ldots \qquad \text{(IV-14)}$$

$$H_{11}(K) = \alpha + 6(-1/2)\beta_{11}^{I} + 6(1)\beta_{11}^{II} + 6(-1/2)\beta_{11}^{III} + \ldots \qquad \text{(IV-15)}$$

$$H_{12}(K) = 0 \qquad \text{(IV-16)}$$

On obtient, dès lors, aisément les expressions théoriques du potentiel d'ionisation, de l'électroaffinité et des largeurs de bandes d'énergie:

$$I = \varepsilon^{+}(K) = \alpha - 3\beta_{11}^{I} + 6\beta_{11}^{II} - 3\beta_{11}^{III} + \ldots \qquad \text{(IV-17)}$$

$$A = \varepsilon^{-}(K) = \alpha - 3\beta_{11}^{I} + 6\beta_{11}^{II} - 3\beta_{11}^{III} + \ldots = I \qquad \text{(IV-18)}$$

$$\Delta W_{V} = \varepsilon^{+}(K) - \varepsilon^{+}(\Gamma) = H_{11}(K) - |H_{12}(K)| - H_{11}(\Gamma) + |H_{12}(\Gamma)|$$

$$= -9\beta_{11}^{I} - 9\beta_{11}^{III} + 3\beta_{12}^{I} + 3\beta_{12}^{II} + 6\beta_{12}^{III} + 6\beta_{12}^{IV} + \ldots \qquad \text{(IV-19)}$$

$$\Delta W_{C} = \varepsilon^{-}(K) - \varepsilon^{-}(\Gamma) = H_{11}(K) - |H_{12}(K)| - H_{11}(\Gamma) - |H_{12}(\Gamma)|$$

$$= -9\beta_{11}^{I} - 9\beta_{11}^{III} - 3\beta_{12}^{II} - 3\beta_{12}^{I} - 6\beta_{12}^{III} - 6\beta_{12}^{IV} + \ldots \qquad \text{(IV-20)}$$

$$\Delta W_{I} = \varepsilon^{+}(K) - \varepsilon^{-}(K) = H_{11}(K) - |H_{12}(K)| - H_{11}(K) - |H_{12}(K)|$$

$$= -2|H_{12}(K)| = 0 \qquad \text{(IV-21)}$$

IV.2.2. Les expressions des charges et des indices de liaison.

En résolvant le système d'équations (IV-6) et en tenant compte de la condition de normalisation, on aura:

$$c_{kn_1} = c_{kn_2} \frac{H_{12}(\vec{k})}{|H_{12}(\vec{k})|} = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad \text{(IV-22)}$$

les populations électroniques et les indices de liaison s'obtiennent grâce aux relations:

$$\ell^{oo}_{1}|^{oo}_{1} = \frac{1}{N}\sum_{k}^{N} \frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{1}{\sqrt{2}} = 1 \qquad \text{(IV-23)}$$

$$\ell^{oo}_{2}|^{oo}_{2} = \frac{1}{N}\sum_{k}^{N} \frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{|H_{12}(\vec{k})|}{H_{12}(\vec{k})}\,\frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{|H_{12}(\vec{k})|}{H^{*}_{12}(\vec{k})} = 1 \qquad \text{(IV-24)}$$

$$\ell^{oo}_{1}|^{jh}_{1} = \frac{1}{N}\sum_{k} e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2)}\,\frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{1}{\sqrt{2}} = 0 \qquad \text{(IV-25)}$$

$$\ell^{oo}_{1}|^{jh}_{2} = \frac{1}{N}\sum_{k} e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2)}\,\frac{H^{*}_{12}(\vec{k})}{|H_{12}(\vec{k})|} \qquad \text{(IV-26)}$$

on obtient ainsi explicitement la forme des éléments de matrice dans une base d'orbitales orthonormalisées:

$$\bar{\alpha}_1 = \bar{\alpha}^{c}_{1} + \sum_{L}\sum_{j}\left(\bar{o}\bar{o}_{11}|\bar{L}\bar{L}_{jj}\right) + \frac{1}{2}\left(\bar{o}\bar{o}_{11}|\bar{o}\bar{o}_{11}\right) \qquad \text{(IV-27)}$$

$$\bar{\rho}^{L}_{11} = (\bar{\beta}^{c})^{L}_{11} \qquad \text{(IV-28)}$$

$$\bar{\beta}^{L}_{12} = (\bar{\beta}^{c})^{L}_{12} - \frac{1}{2}\,\ell^{L}_{12}\left(\bar{o}\bar{o}_{11}|\bar{L}\bar{L}_{22}\right) \qquad \text{(IV-29)}$$

IV.2.3. Schéma de Calcul.

1. Calcul des distances interatomiques, des intégrales de recouvrement, de coeur et coulombienne.

$$S_{pq}^{oL} = \langle \chi_p^o | \chi_q^L \rangle$$

$$\beta_{pq}^{cL} = \langle \chi_p^o | h^c | \chi_q^L \rangle$$

$$(pp|qq) = \int \chi_p^o(1)\ \chi_q^L(2)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ \chi_p^o(1)\ \chi_q^L(2)\ dv_1 dv_2$$

$$= ar^2 + br + c \qquad \text{si } r \leq 2.80°$$
$$= \text{formule de} \qquad \text{si } r = 2.80°$$

2. Calcul des éléments de la matrice d'orthogonalisation.

$$\bar{\chi}_p^L = \sum_q T_{pq}^M \chi_q^M$$

$$T_{pq}^{LM} = (S^{-1/2})_{pq}^{LM}$$

3. Calcul des grandeurs orthogonalisées.

$$(\bar{\beta}^c)_{pq}^L = \sum_r \sum_s T_{pr}^M T_{qs}^M \beta_{rs}^{cM}$$

$$(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q}) = \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u T_{pr} T_{ps} T_{qt} T_{qu} (rs|tu)$$

4. Construction de la matrice de HUCKEL de première itération

$$\bar{\alpha}_1 = \bar{\alpha}_2 = 0$$

$$\beta_1^{oo}|_2^{oo} = \beta_1^{oo}|_2^{o\bar{1}} = \beta_1^{oo}|_2^{\bar{1}o} = 1 \text{ en unités } \beta$$

5. Calcul des sommes trigonométriques $H_{12}(\vec{k})$ et $|H_{12}(\vec{k})|$

6. Calcul des indices de liaison ℓ_{12}^{OL}

7. Calcul des intégrales $\bar{\beta}_{12}$

$$\bar{\beta}_{12}^{L} = \bar{\beta}_{12}^{cL} - \frac{1}{2}\,\bar{\ell}_{12}^{L}\,(\overline{\overline{OO}}_{11}|\overline{\overline{LL}}_{22})$$

8. Reprises des points 5 à 7 jusqu'à auto-cohérence des ℓ_{12}

9. Calcul de la structure de bandes

$$\varepsilon(k) = H_{11}(k) + |H_{12}(k)|$$

Dans le paragraphe suivant nous décrivons les résultats énergétiques obtenus.

Tableau IV.1: Les intégrales dans la base des orbitales atomiques avec recouvrement.

Type	Entourage	Distance	Intégrales de recouvrement	Intégrales de coeur	Intégrales coulombiennes
1-2	I	1.42	0.2485	-	7.2404
1-1	I	2.46	0.0352	- 6.4893	5.3941
1-2	II	2.84	0.0157	- 3.0826	4.8028
1-2	III	3.76	0.0019	- 0.4239	3.7086
1-1	II	4.26	0.0006	- 0.1708	3.2930
1-1	III	4.92	0.0001	- 0.0564	2.8694
1-2	IV	5.12	0.0000	- 0.0431	2.7608

Tableau IV.2: Les intégrales dans la base des orbitales atomiques orthogonalisées.

Type	Entourage	Distance	Elément de T	Intégrales de coeur	Intégrales coulombiennes
1-1	O	O	1.0768		11.1680
1-2	I	1.42	- 0.1373	- 2.7645	7.2372
1-1	I	2.46	0.0084	0.3212	5.4057
1-2	II	2.84	- 0.0060	- 0.3947	4.8109
1-2	III	3.76	0.0003	- 0.0551	3.6917
1-1	II	4.26	0.0006	0.0050	3.2835
1-1	III	4.92	- 0.0001	- 0.0153	2.8630
1-2	IV	5.12	0.0000	- 0.0109	2.7477

Tableau IV.3: Les intégrales $\bar{\beta}$ entre atomes homologues.

Distance (Å)	Entourage	β
O	O	- 2.6714
2.46	I	0.3212
4.26	II	0.0050
4.92	III	- 0.0183

Tableau IV.4: Les intégrales et indices entre atomes non homologues.

Distance	Entourage	Indice HUCKEL	Indice SCF	β
1.42	I	0.5247	0.5246	- 4.6633
2.84	II	- 0.1857	- 0.1796	0.0376
3.75	III	- 0.0510	- 0.0570	0.0501
5.12	IV	0.0641	0.0697	- 0.1141

Tableau IV.5: Résultats énergétiques.

$|I| = 3.5501$ eV

$A = 3.5501$ eV

$\varepsilon^{+}(\Gamma) = -15.083647$ eV

$\varepsilon^{-}(\Gamma) = 13.435590$ eV

$\varepsilon^{+}(M) = -8.337257$ eV

$\varepsilon^{-}(M) = 1.470009$ eV

$\varepsilon^{+}(K) = -3.5501$ eV

$\varepsilon^{-}(K) = 3.5501$ eV

ΔW valence $= 11.5334$ eV

ΔW conduction $= 16.9855$ eV

$\Delta W_I = 0$

Dans la figure (IV.4), nous reproduisons les bandes d'énergie le long du circuit Γ-K-M-Γ. La figure (IV.3) représente les bandes d'énergie dans l'approximation de HUCKEL. Nous reviendrons sur l'étude critique de ces résultats dans la discussion générale couvrant les résultats obtenus dans l'étude du cristal réel.

Fig.IV.3. Bandes d'énergie Π d'un plan de graphite en méthode LCAO-HCO (circuit Γ-M-K-Γ)

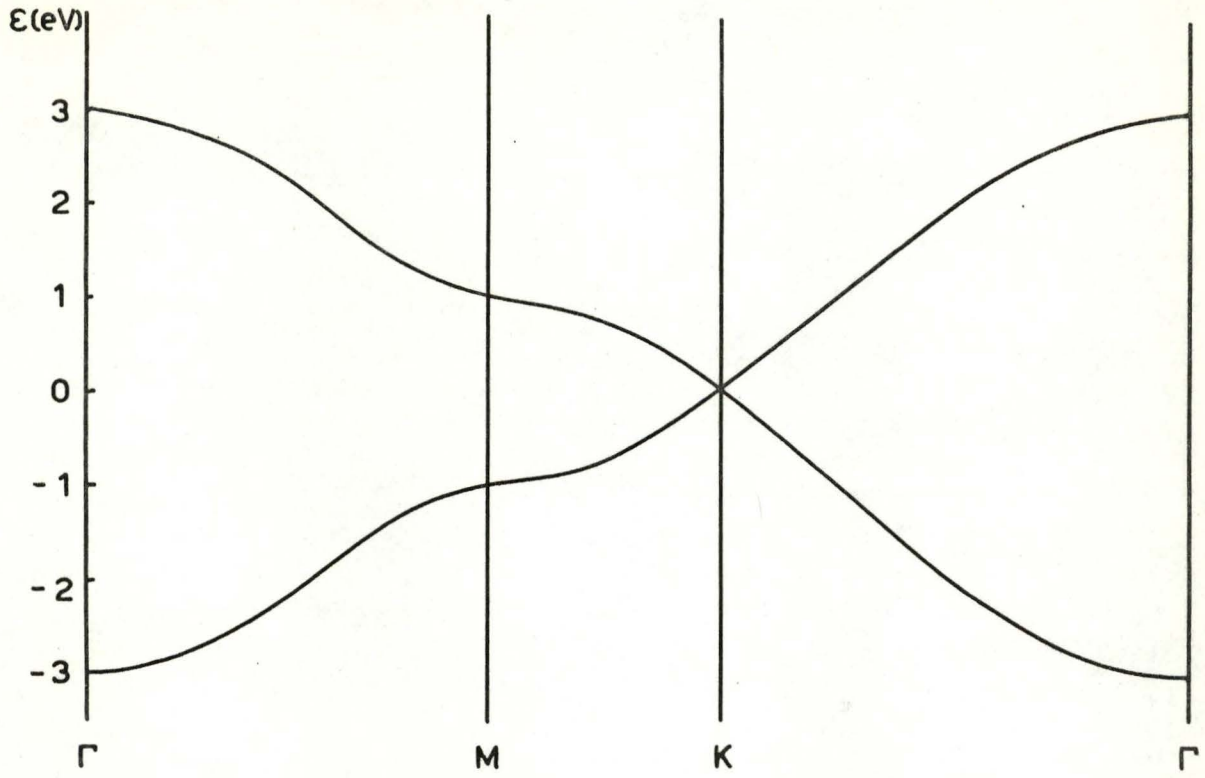
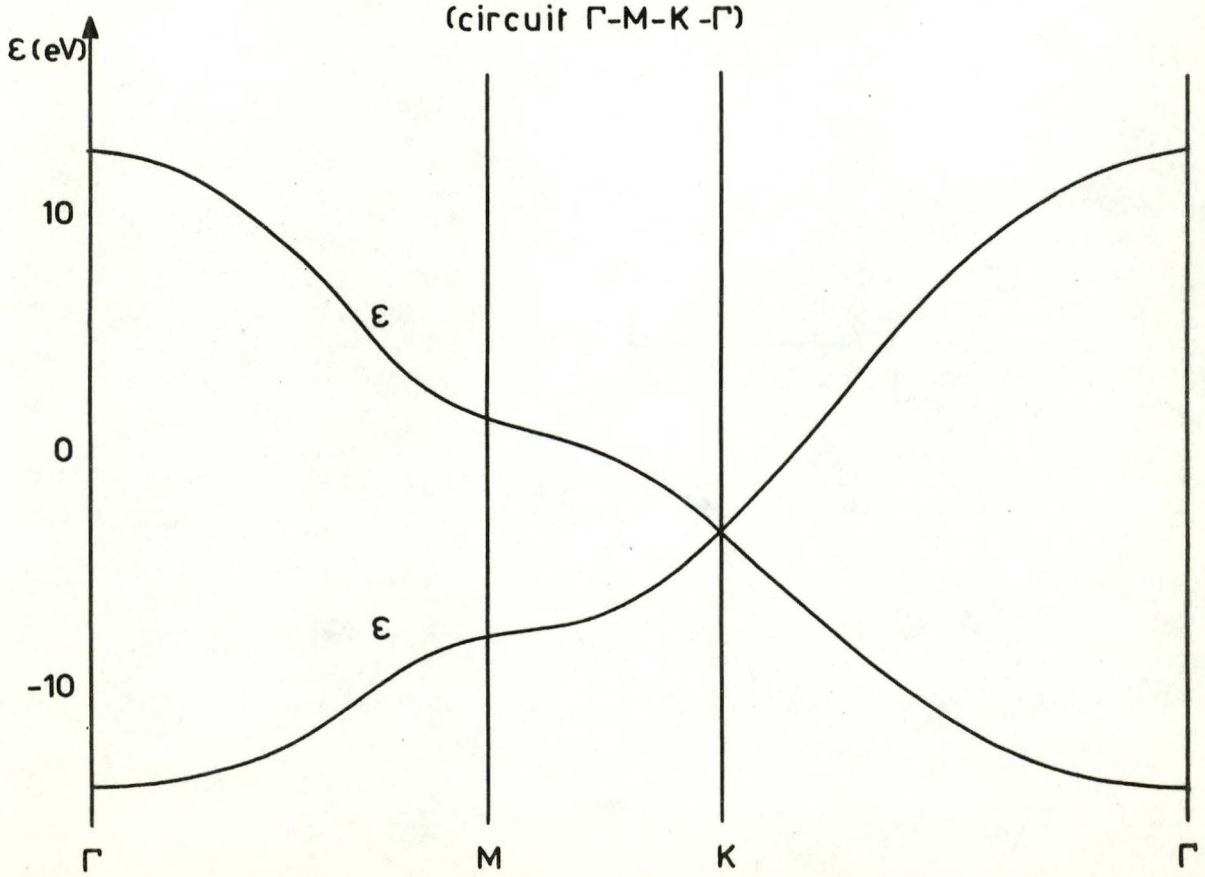


Fig.IV.4. Bandes d'énergie d'un plan de graphite en méthode LCAO-SCF-CO (circuit Γ-M-K-Γ)



IV.3. La structure électronique du cristal de graphite en méthode LCAO-SCF-CO.

IV.3.1. L'évaluation des éléments de matrice entre orbitales appartenant à des plans différents.

Le schéma que nous avons proposé ne couvre que le calcul des éléments de matrice entre orbitales π de SLATER ayant leurs axes parallèles et centrées sur le même plan. Les orbitales π appartenant à deux plans différents peuvent être décomposées en orbitales π et σ orientées différemment mais centrées aux mêmes points. On désigne les orbitales π appartenant à deux plans différents et centrées aux points p et q par π'_p et π'_q. Ces fonctions peuvent se décomposer en orbitales π_p et π_q d'une part σ_p et σ_q d'autre part, respectivement perpendiculaires et parallèles à la ligne joignant les deux centres p et q. Si α désigne l'angle formé par cette ligne avec sa projection sur un plan de graphite, on a explicitement:

$$\pi'_p = \pi_p \cos\alpha + \sigma_p \sin\alpha \qquad \text{(IV-30)}$$

$$\pi'_q = \pi_q \cos\alpha - \sigma_q \sin\alpha \qquad \text{(IV-31)}$$

Les intégrales de recouvrement et de répulsion électronique s'obtiennent directement:

$$S_{pq} = \langle \pi'_p | \pi'_q \rangle \qquad \text{(IV-32)}$$

$$= \langle \pi_p \cos\alpha + \sigma_p \sin\alpha | \pi_q \cos\alpha - \sigma_q \sin\alpha \rangle \qquad \text{(IV-33)}$$

$$= \cos^2\alpha \langle \pi_p | \pi_q \rangle - \sin^2\alpha \langle \sigma_p | \sigma_q \rangle \qquad \text{(IV-34)}$$

et

$$(pp|qq) = \langle \pi'_p \pi'_p \left|\frac{e^2}{r_{12}}\right| \pi'_q \pi'_q \rangle \qquad \text{(IV-35)}$$

$$= \langle (\pi_p \cos\alpha + \sigma_p \sin\alpha)^2 \left|\frac{e^2}{r_{12}}\right| (\pi_q \cos\alpha - \sigma_q \sin\alpha)^2 \rangle \qquad \text{(IV-36)}$$

$$= \cos^4\alpha(\pi_p\pi_p|\pi_q\pi_q) + \sin^4\alpha(\sigma_p\sigma_p|\sigma_q\sigma_q) \qquad \text{(IV-37)}$$

$$+ 2\cos^2\alpha\sin^2\alpha(\pi_p\pi_p|\sigma_q\sigma_q) - 4\sin^2\alpha(\pi_p\sigma_p|\pi_q\sigma_q)$$

Dans le calcul des termes de coeur, nous n'apportons pas de modifications aux intégrales W, ni aux intégrales de pénétration (p:qq) vu la grande distance entre deux plans successifs. Seule l'intégrale ionique $(p^+:pq)$ doit être modifiée pour tenir compte de l'orientation des orbitales:

$$(p^+:pq) = -\langle \pi'_p | u_p^+ | \pi'_q \rangle \qquad \text{(IV-38)}$$

$$= -\langle (\cos\alpha\ \pi_p + \sin\alpha\ \sigma_p) | u_p^+ | (\cos\alpha\ \pi_q - \sin\alpha\ \sigma_q) \qquad \text{(IV-39)}$$

$$= \cos^2\alpha(p^+:\pi_p\pi_q) - \sin^2\alpha(p^+:\sigma_p\sigma_q) \qquad \text{(IV-40)}$$

$$= (p^+:\pi_p\pi_q)\{\cos^2\alpha - \sin^2\alpha\ \frac{(p^+:\sigma_p\sigma_q)}{(p^+:\pi_p\pi_q)}\} \qquad \text{(IV-41)}$$

$$= (p^+:\pi_p\pi_q)\ f(\alpha,r) \qquad \text{(IV-42)}$$

Nous admettons pour fonction angulaire, la fonction théorique obtenue en remplaçant les intégrales $(p^+:\pi_p\pi_q)$ et $(p^+:\sigma_p\sigma_q)$ par leur forme analytique. En fonction du paramètre de ROOTHAAN égal à la moitié de la charge effective de l'orbitale multipliée par la distance entre les deux centres exprimées en unités atomiques, on a:

$$(p^+:pq) = (p^+:\pi_p\pi_q)\{\cos^2\alpha - \sin^2\alpha \frac{(-1-\rho+\frac{1}{3}\rho^3)}{(1+\rho+\frac{1}{3}\rho^2)}\} \quad \text{(IV-43)}$$

Enfin, il n'a pas été nécessaire de modifier l'approximation de MULLIKEN. A ces distances, le procédé plus rigoureux décrit au paragraphe (II.3.2.b) ne fournit plus d'améliorations. Les formules déduites ci-dessus permettent de calculer tous les termes intervenant dans les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique du cristal de graphite.

IV.3.2. La structure de bandes du graphite tridimensionnel.

En adoptant la numérotation des atomes repris dans la figure (IV.3), on définit la forme des orbitales cristallines:

$$\phi(\vec{k},n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_h \sum_\ell e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2+\ell\vec{a}_3)} [c_{kn1}\chi_1^{jh\ell}+c_{kn2}\chi_2^{jh\ell} +c_{kn3}\chi_3^{jh\ell}+c_{kn4}\chi_4^{jh\ell}] \quad \text{(IV-44)}$$

où

$$\chi_i^{jh\ell} = \chi_i[\vec{r} - (j\vec{a}_1+h\vec{a}_2+\ell\vec{a}_3)]$$

Si la base d'orbitales atomiques est orthonormalisée, on obtient le système séculaire:

$$
\begin{aligned}
&c_{kn1}[H_{11}(\vec{k})-\varepsilon_n(\vec{k})]+c_{kn2}\,H_{12}(\vec{k})+c_{kn3}\,H_{13}(\vec{k})+c_{kn4}\,H_{14}(\vec{k})=0\\
&c_{kn1}\,H^{*}_{12}(\vec{k})+c_{kn2}[H_{22}(\vec{k})-\varepsilon_n(\vec{k})]+c_{kn3}\,H_{23}(\vec{k})+c_{kn4}\,H_{24}(\vec{k})=0\\
&c_{kn1}\,H^{*}_{13}(\vec{k})+c_{kn2}\,H^{*}_{23}(\vec{k})+c_{kn3}[H_{33}(\vec{k})-\varepsilon_n(\vec{k})]+c_{kn4}\,H_{34}(\vec{k})=0\\
&c_{kn1}\,H^{*}_{14}(\vec{k})+c_{kn2}\,H^{*}_{24}(\vec{k})+c_{kn3}\,H^{*}_{34}(\vec{k})+c_{kn4}[H_{44}(k)-\varepsilon_n(\vec{k})=0
\end{aligned}
\qquad \text{(IV-45)}
$$

avec $$H_{pq}(k)=\sum_j\sum_h\sum_\ell e^{i\vec{k}(j\vec{a}_1+h\vec{a}_2+\ell\vec{a}_3)}\langle\chi_p^{ooo}|h|\chi_q^{jh\ell}\rangle$$

le déterminant séculaire est, en toute généralité, insoluble analytiquement et, il est, dès lors, impossible d'obtenir l'expression des bandes d'énergie dans la première zone de BRILLOUIN.

Afin de ne pas alourdir le formalisme, nous caractériserons, dans la suite de ce paragraphe, les éléments de matrice par deux indices signifiant les types d'atomes intervenant dans l'intégrale (1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 2-2, 2-3, 2-4, 3-4) et un chiffre romain décrivant leur position relative.

On obtient ainsi:

$$\alpha_1 = \beta_1^{ooo}|_1^{ooo} \qquad \text{(IV-46)}$$

$$\begin{aligned}
\beta_{11}^{I} &= \beta_1^{ooo}|_1^{\bar{1}1o} = \beta_1^{ooo}|_1^{\bar{1}oo} = \beta_1^{ooo}|_1^{o\bar{1}o} \\
&= \beta_1^{ooo}|_1^{1\bar{1}o} = \beta_1^{ooo}|_1^{1oo} = \beta_1^{ooo}|_1^{o1o} \\
\beta_{11}^{II} &= \beta_1^{ooo}|_1^{\bar{2}1o} = \beta_1^{ooo}|_1^{\bar{1}\bar{1}o} = \beta_1^{ooo}|_1^{1\bar{2}o} \\
&= \beta_1^{ooo}|_1^{2\bar{1}o} = \beta_1^{ooo}|_1^{11o} = \beta_1^{ooo}|_1^{\bar{1}2o}
\end{aligned} \qquad \text{(IV-47)}$$

$$\begin{aligned}
\beta_{12}^{I} &= \beta_1^{ooo}|_2^{ooo} = \beta_1^{ooo}|_2^{1oo} = \beta_1^{ooo}|_2^{o\bar{1}o} \\
\beta_{12}^{II} &= \beta_1^{ooo}|_2^{\bar{1}1o} = \beta_1^{ooo}|_2^{\bar{1}\bar{1}o} = \beta_1^{ooo}|_2^{1\bar{1}o} \\
\beta_{12}^{III} &= \beta_1^{ooo}|_2^{1oo} = \beta_1^{ooo}|_2^{o1o} = \beta_1^{ooo}|_2^{\bar{2}1o} \\
&= \beta_1^{ooo}|_2^{\bar{2}oo} = \beta_1^{ooo}|_2^{o\bar{2}o} = \beta_1^{ooo}|_2^{1\bar{2}o}
\end{aligned} \qquad \text{(IV-48)}$$

$$\alpha_2 = \beta_2^{ooo}|_2^{ooo} \qquad \text{(IV-49)}$$

$$\begin{aligned}
\beta_{13}^{I} &= \beta_1^{ooo}|_3^{ooo} = \beta_1^{ooo}|_3^{oo\bar{1}} \\
\beta_{13}^{II} &= \beta_1^{ooo}|_3^{o\bar{1}o} = \beta_1^{ooo}|_3^{1\bar{1}o} = \beta_1^{ooo}|_3^{1oo} \\
&= \beta_1^{ooo}|_3^{o1o} = \beta_1^{ooo}|_3^{\bar{1}1o} = \beta_1^{ooo}|_3^{\bar{1}oo} \\
&= \beta_1^{ooo}|_3^{o\bar{1}\bar{1}} = \beta_1^{ooo}|_3^{1\bar{1}\bar{1}} = \beta_1^{ooo}|_3^{1o\bar{1}} \\
&= \beta_1^{ooo}|_3^{o1\bar{1}} = \beta_1^{ooo}|_3^{\bar{1}1\bar{1}} = \beta_1^{ooo}|_3^{\bar{1}o\bar{1}}
\end{aligned} \qquad \text{(IV-50)}$$

$$\beta_{14}^{I} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{ooo} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}oo} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}1o}$$

$$= \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{oo\bar{1}} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}o\bar{1}} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}1\bar{1}}$$

$$\beta_{14}^{II} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{o\bar{1}o} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{o1o} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{\bar{2}1o}$$

$$= \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{o\bar{1}\bar{1}} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{o1\bar{1}} = \beta_{1}^{ooo}|_{4}^{\bar{2}1\bar{1}} \qquad \text{(IV-51)}$$

$$\beta_{23}^{I} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{ooo} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{1oo} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{o\bar{1}o}$$

$$= \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{oo\bar{1}} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{1o\bar{1}} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{o\bar{1}\bar{1}}$$

$$\beta_{23}^{II} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{\bar{1}1o} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{11o} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{1\bar{1}o}$$

$$= \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{\bar{1}1\bar{1}} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{11\bar{1}} = \beta_{2}^{ooo}|_{3}^{1\bar{1}\bar{1}} \qquad \text{(IV-52)}$$

$$\beta_{24}^{I} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{ooo} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{o1o} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}1o}$$

$$= \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{oo\bar{1}} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{o\bar{1}\bar{1}} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}1\bar{1}}$$

$$\beta_{24}^{II} = \varepsilon_{2}^{ooo}|_{4}^{1oo} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}2o} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}oo}$$

$$= \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{1o\bar{1}} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}2\bar{1}} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}o\bar{1}} \qquad \text{(IV-53)}$$

$$\beta_{34}^{I} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{ooo} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}1o} = \beta_{2}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}oo}$$

$$\beta_{34}^{II} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{o\bar{1}o} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{o1o} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{\bar{2}1o}$$

$$\beta_{34}^{III} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}\bar{1}o} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{\bar{1}2o} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{\bar{2}2o}$$

$$= \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{1oo} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{1\bar{1}o} = \beta_{3}^{ooo}|_{4}^{\bar{2}oo} \qquad \text{(IV-54)}$$

Il est intéressant de déduire la forme analytique dans certaines intégrales aux points de haute symétrie de la première zone de BRILLOUIN. Ainsi le long de l'arête HKH, on peut obtenir les expressions des bandes d'énergie π; on a, en effet, suivant cette direction:

$$H_{11} = \alpha_1 - 3\beta^{I}_{11} + 6\beta^{II}_{11} + \ldots$$

$$H_{22} = \alpha_2 - 3\beta^{I}_{22} + 6\beta^{II}_{22} + \ldots$$

$$H_{14} = H_{23} = H_{24} = H_{12} = H_{34} = 0$$

$$H_{13} = (1 + e^{i\xi}) \ (\beta^{I}_{13} - 3\beta^{II}_{13} + \ldots) \qquad \text{(IV-55)}$$

ξ est un paramètre variant de $-\pi$ à $+\pi$ aux points H et possédant la valeur 0 au point K.
Les expressions des quatre bandes d'énergie π sont, dès lors:

$$\varepsilon_1(\xi) = H_{22}(\xi) = \alpha_2 - 3\beta^{I}_{22} + 6\beta^{II}_{22} + \ldots \qquad \text{(IV-56)}$$

$$\varepsilon_2(\xi) = H_{22}(\xi) = \alpha_2 - 3\beta^{I}_{22} + 6\beta^{II}_{22} + \ldots$$

$$\varepsilon_3(\xi) = H_{11}(\xi) + |H_{13}(\xi)| = \alpha_1 - 3\beta^{I}_{11} + 6\beta^{II}_{11}$$
$$+ (\sqrt{2+2\cos\xi}) \ (\beta^{I}_{13} - 3\beta^{II}_{13} + \ldots)$$

$$\varepsilon_4(\xi) = H_{11}(\xi) - |H_{13}(\xi)| = \alpha_1 - 3\beta^{I}_{11} + 6\beta^{II}_{11}$$
$$- (\sqrt{2+2\cos\xi}) \ (\beta^{I}_{13} - 3\beta^{II}_{13} + \ldots)$$

On voit que les bandes de valence et de conduction se recouvrent le long de cette arête. On ne peut plus atteindre le niveau de FERMI, sans faire appel à la statistique quantique, et, en conséquence, il est possible d'obtenir les expressions théoriques du potentiel

d'ionisation, de l'électroaffinité et des largeurs de bandes d'énergie. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion générale des propriétés électroniques du graphite.

IV.3.3. Le schéma de calcul et les résultats énergétiques.

Comme le déterminant séculaire de la méthode LCAO-SCF-CO ne possède pas de solutions analytiques simples, il est nécessaire de recourir aux conditions de BORN-VON KARMAN. Après avoir calculé les intégrales de recouvrement, les intégrales de coeur et les intégrales coulombiennes, nous avons évalué les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique à partir d'indices de liaison LCAO-HCO. La diagonalisation de la matrice hermitique d'ordre 4 x 4 (ou de la matrice réelle symétrique d'ordre 8 associée) en 500 points de la première zone de BRILLOUIN fournit de nouveaux indices de liaison qui permettent de recalculer les éléments de matrice. Ce processus est poursuivi jusqu'à la stabilisation des indices de liaison. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons les résultats obtenus dans différentes étapes du calcul.

Tableau IV.6: Les intégrales dans la base des orbitales atomiques avec recouvrement.

Type	Entourage	Distance Å	Intégrales de recouvrement	Intégrales coulombiennes (eV)
1-1	O	O	1.0000	10.8102
2-2	O	O	1.0000	10.8102
1-2	I	1.42	0.2485	7.2404
1-1	I	2.46	0.0352	5.3941
1-2	II	2.84	0.0157	4.8028
1-3	I	3.35	- 0.0336	4.9063
1-4	I	3.64	- 0.0161	4.3396
2-4	I	3.64	- 0.0161	4.3395
1-2	III	3.76	0.0019	3.7086
1-3	II	4.16	- 0.0042	3.6361
1-1	II	4.26	0.0006	3.2930
1-4	II	4.39	- 0.0023	3.3984
2-4	II	4.39	- 0.0023	3.3984

Tableau IV.7: Les intégrales dans la base des orbitales atomiques orthogonalisées.

Type	Entourage	Distance Å	Elément de T	Intégrales de coeur	Intégrales coulombiennes
1-1	O	O	1.0777		11.2015
2-2	O	O	1.0774		11.1878
1-2	I	1.42	- 0.1372	- 2.6975	7.2548
1-1	I	2.46	0.0087	0.3793	5.3947
1-2	II	2.84	- 0.0058	- 0.3665	4.7965
1-3	I	3.35	0.0124	1.2561	4.9715
1-4	I	3.64	0.0034	0.6298	4.3754
2-4	I	3.64	0.0045	0.6947	4.3742
1-2	III	3.76	0.0003	- 0.0551	3.6917
1-3	II	4.16	- 0.0001	0.2036	3.6392
1-1	II	4.26	0.0006	0.0050	3.2835
1-4	II	4.39	- 0.0004	0.1060	3.3957
2-4	II	4.39	- 0.0010	0.0703	3.3869

Tableau IV.8: Les intégrales β et indices de liaisons.

Type	Entourage	Distance (Å)	Indices de liaison	β (eV)
1-1	O	O	0.9973	- 2.2521
1-2	O	O	1.0027	- 2.3400
1-2	I	1.42	0.5210	- 4.5860
1-1	I	2.46	0.0029	0.3714
2-2	I	2.46	- 0.0037	0.3894
1-2	II	2.84	- 0.1930	0.0964
1-3	I	3.35	- 0.0830	1.4624
1-4	I	3.64	0.6314	- 0.0010
2-4	I	3.64	- 0.0141	0.7257
1-2	III	3.76	- 0.0570	0.0501
1-3	II	4.16	0.0266	0.1550
1-1	II	4.16	0.0000	0.0050
2-2	II	4.16	0.0000	0.0050
1-4	II	4.39	0.1000	0.0023
2-4	II	4.39	0.0501	- 0.0150

Tableau IV.9: Les résultats énergétiques. (eV)

$\varepsilon_1(\Gamma) = - 22.7269$	$\varepsilon_1(A) = - 13.9141$
$\varepsilon_2(\Gamma) = - 4.7575$	$\varepsilon_2(A) = - 13.5461$
$\varepsilon_3(\Gamma) = 13.3968$	$\varepsilon_3(A) = + 13.3991$
$\varepsilon_4(\Gamma) = 13.8268$	$\varepsilon_4(A) = + 13.8594$
$\varepsilon_1(M) = - 9.3726$	$\varepsilon_1(L) = - 8.5307$
$\varepsilon_2(M) = - 7.0579$	$\varepsilon_2(L) = - 8.3292$
$\varepsilon_3(M) = 1.9572$	$\varepsilon_3(L) = 2.5201$
$\varepsilon_4(M) = 2.2750$	$\varepsilon_4(L) = 2.6312$
$\varepsilon_1(K) = - 1.3415$	$\varepsilon_1(H) = - 3.3363$
$\varepsilon_2(K) = - 3.4782$	$\varepsilon_2(H) = - 3.4782$
$\varepsilon_3(K) = - 3.4782$	$\varepsilon_3(H) = - 3.4782$
$\varepsilon_4(K) = - 5.3311$	$\varepsilon_4(H) = - 3.3363$

Les bandes d'énergie π du cristal de graphite sont représentées suivant des directions privilégiées de la première zone de BRILLOUIN dans les figures (IV.5, IV.6, IV.7, IV.8, IV.9).

Fig.IV. 5 : Bandes d'énergie π du graphite en méthode LCAO-SCF-CO (circuit Γ-M-K-Γ)

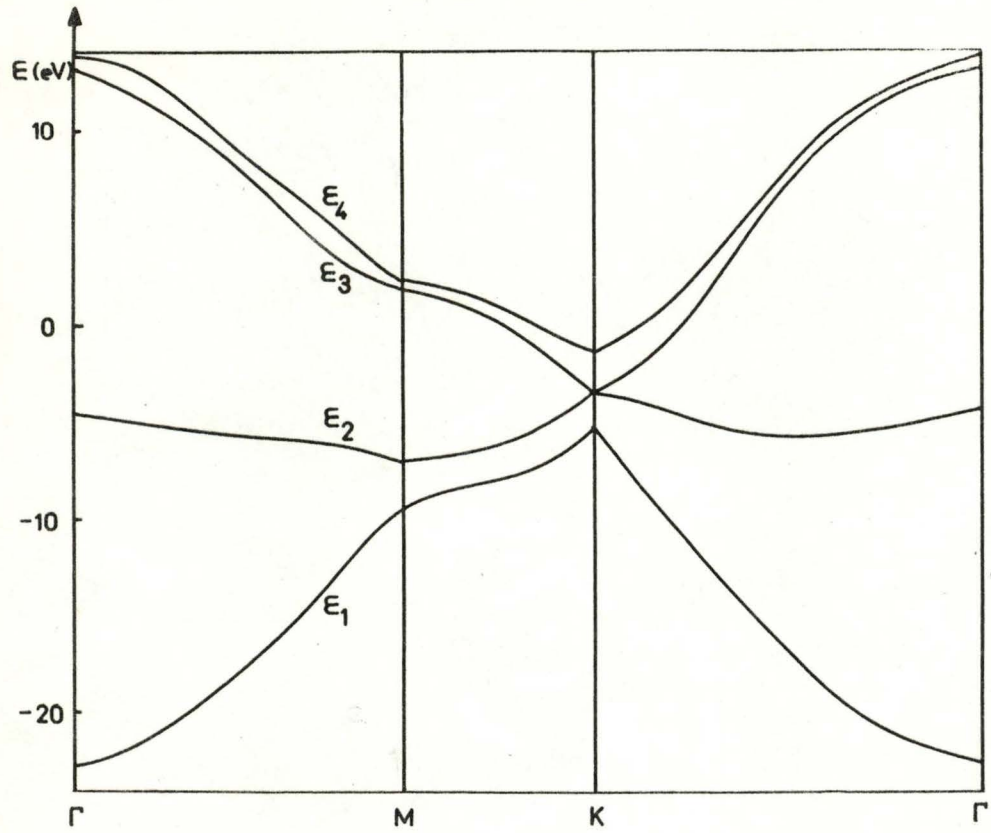


Fig. IV. 6 : BANDES D'ENERGIE π DU GRAPHITE EN METHODE LCAO-SCF-CO (CIRCUIT A-L-H-A)

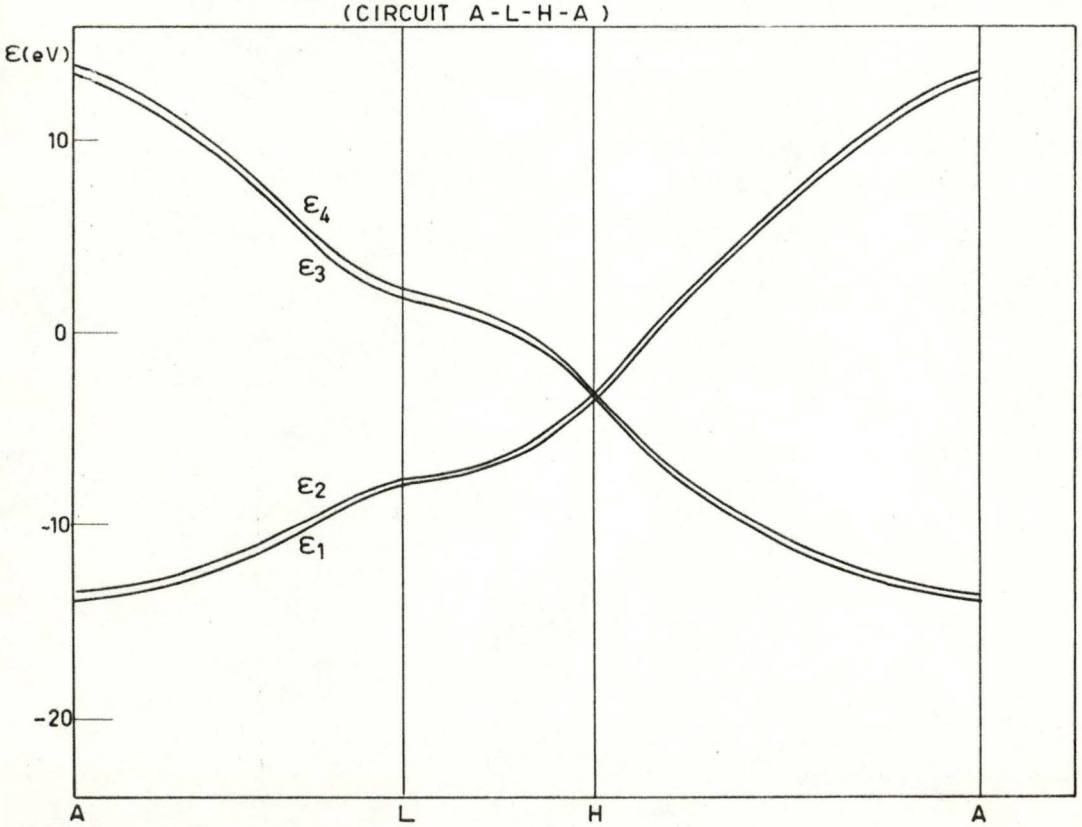


Fig.IV.7: Bandes d'énergie SCF-CO
(Direction H-K-H)

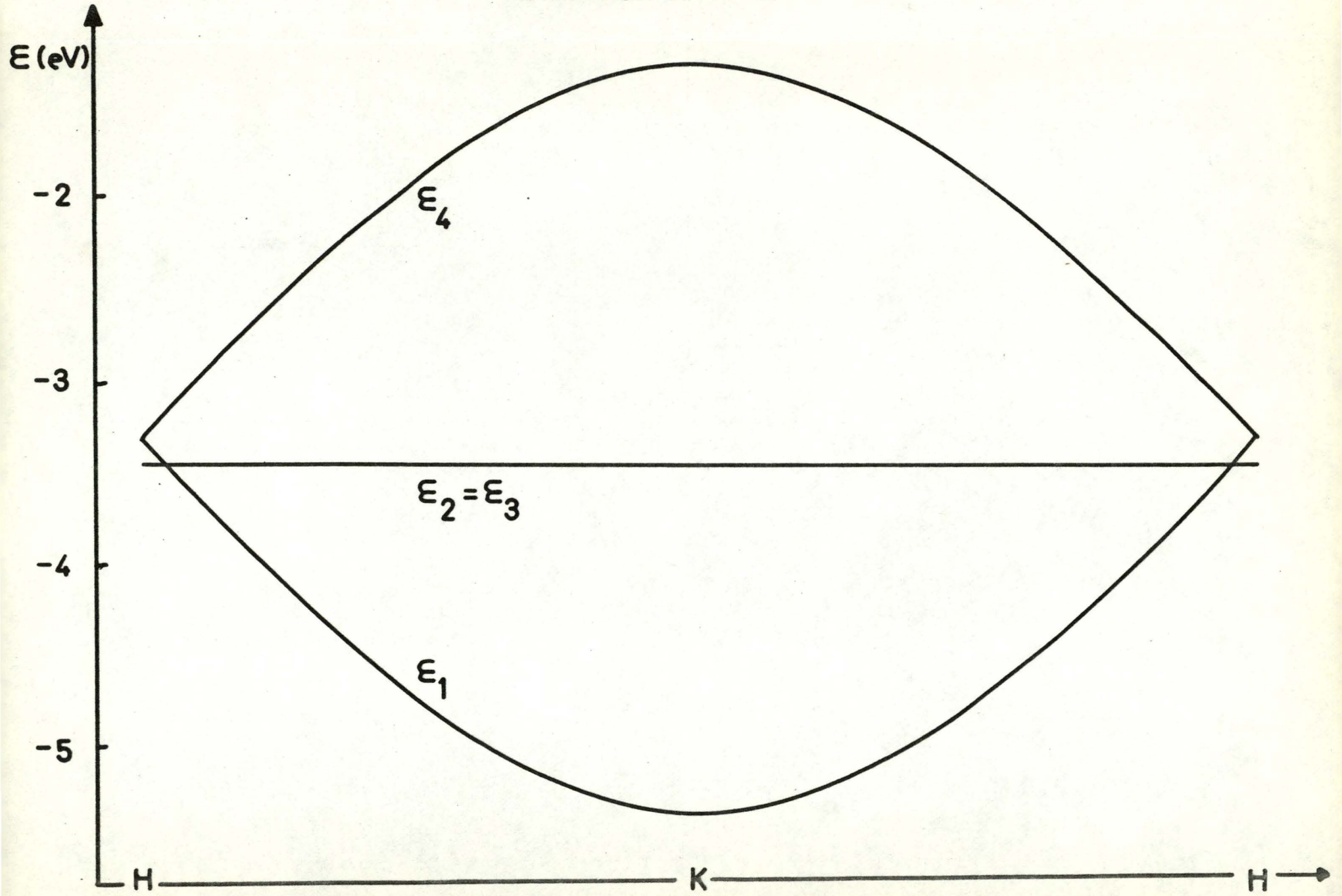


Fig. IV. 8 : BANDES D'ENERGIE π DU GRAPHITE EN METHODE LCAO-SCF-CO
(DIRECTION A - Γ - A)

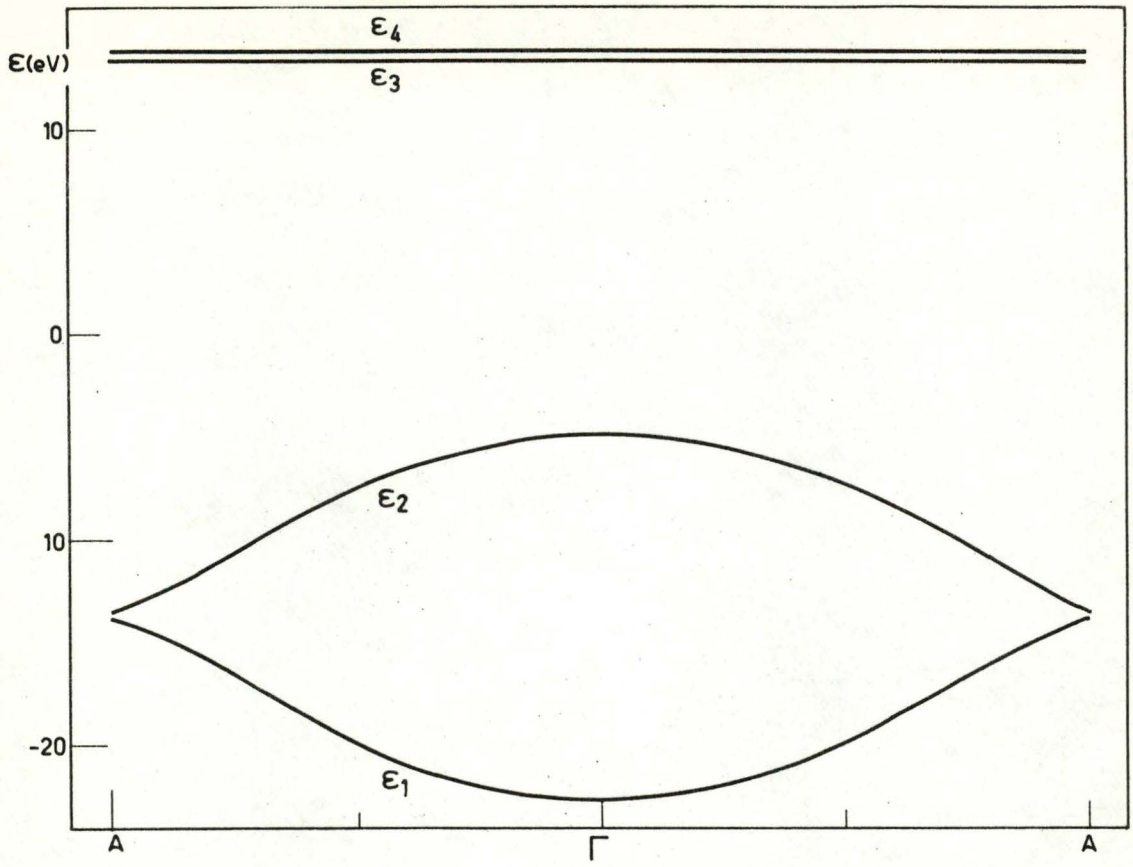
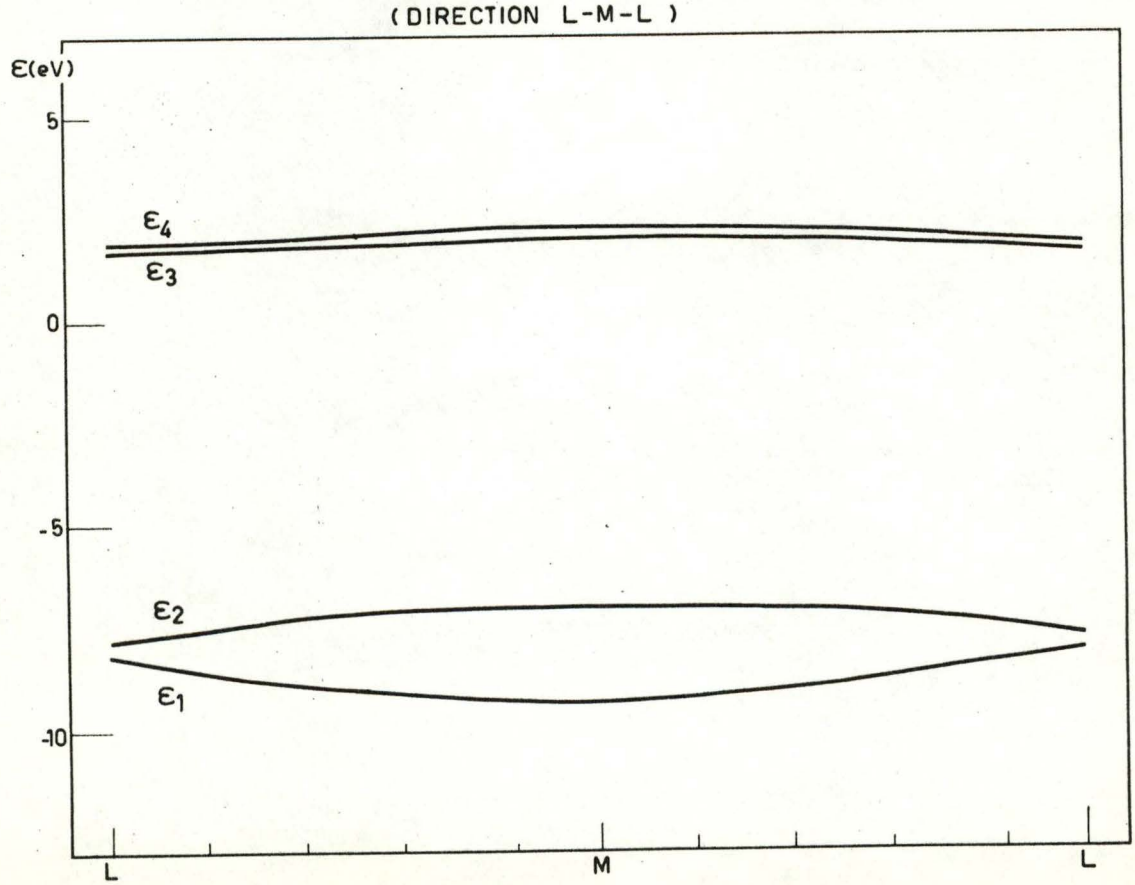


Fig. IV. 9. : BANDES D'ENERGIE π DU GRAPHITE EN METHODE LCAO-SCF-CO.
(DIRECTION L-M-L)



IV.4. Discussions de la structure de bandes du graphite.

Dans un plan de graphite, la symétrie du réseau hexagonal implique la dégénérescence des deux bandes d'énergie π au point K de la première zone de BRILLOUIN. Un plan de graphite isolé doit donc posséder des propriétés métalliques dues à l'absence de bande interdite. Au zéro absolu, le niveau de FERMI est situé aux points K; la bande de valence est doublement occupée et la bande de conduction complètement vide. Par élévation de température, des électrons de la bande de valence migreront vers la bande de conduction. L'effet de l'élévation de température est ainsi d'augmenter le nombre d'électrons dans la bande de conduction et de faciliter le processus de conduction électronique. En toute rigueur, le plan de graphite est un semi-conducteur à bande d'énergie interdite nulle et on devrait observer, contrairement à l'expérience, un coefficient thermique positif. On remarque, par contre, que la structure de bandes du cristal de graphite présente des recouvrements de la bande de conduction et de la bande de valence au voisinage des points de symétrie H. Dès lors, même au zéro absolu, certains électrons occupent des états de la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. Cette situation est caractéristique d'un métal et donne lieu à un coefficient thermique négatif observé expérimentalement. De plus, on peut évaluer aisément le nombre de porteurs libres à température normale grâce aux procédés traditionnels de la physique de l'état solide. En utilisant un développement limités aux plus proches voisins et en introduisant nos paramètres, nous calculons un nombre de $0.9\ 10^{-5}$ électrons libres par atome. Dans un plan de graphite à température ordinaire et de $0.93\ 10^{-5}$ pour le cristal de graphite. Des mesures de susceptibilité magnétique fournissent une valeur de $4.1\ 10^{-5}$ électrons libres par atome.

Nos résultats de largeur de bande de valence (11.5 eV pour un plan de graphite et 19.2 pour le cristal réel) peuvent être comparé aux 15 $\pm$ 3 eV obtenus par CHAKLIN[139] utilisant la seule technique d'investigation des bandes électroniques: le spectre d'absorption des rayons X mous. Il nous est impossible de calculer le spectre complet sans préciser les probabilités de transition et la densité des états de valence.

Enfin, le potentiel d'ionisation permet de déterminer la position du dernier niveau occupé. Nous prévoyons un potentiel de photoionisation inaccessible à l'expérience de 3.55 eV pour un plan de graphite et de 3.47 eV pour le cristal parfait. Afin d'atteindre le potentiel d'impact électronique, il est indispensable de modifier le paramètre W de 0.60 eV[86]. Il est aisé de montrer que cette variation n'affecte pas les intégrales de résonance $\bar{\beta}$ mais modifie l'intégrale monocentrique $\bar{\alpha}$ d'une valeur égale à δW.
En effet:

$$\bar{\beta}_{pq} = \sum_r \sum_s T_{pr} T_{qs} \delta\beta_{rs} \qquad \text{(IV-57)}$$

$$= \sum_r \sum_s T_{pr} T_{qs} S_{rs} \frac{(\delta W_r^* + \delta W_s^*)}{2} \qquad \text{(IV-58)}$$

$$= \delta W \sum_r \sum_s T_{pr} T_{qs} S_{rs} \qquad \text{(IV-59)}$$

$$= \delta W \, \delta_{pq} \qquad \text{(IV-60)}$$

d'où:

$$\delta\bar{\beta} = 0$$

$$\delta\bar{\alpha} = \delta W$$

Nous évaluons ainsi le potentiel d'impact électronique à 4.15 eV pour un plan de graphite et à 4.07 eV pour le cristal tridimensionnel. Les valeurs expérimentales sont de 4.0 à 4.3 eV. Il faut remarquer, cependant, que l'effet des surfaces peut modifier la structure locale des bandes d'énergie au voisinage du niveau de FERMI.

La chaleur de sublimation du carbone graphite peut être estimée par notre procédé. Cette grandeur est définie comme la différence entre l'énergie cristalline et la somme des énergies atomiques. En séparant les contributions des électrons π et σ, on obtient l'expression:

$$\Delta H^S = \{R.C + \sum_{k,n}^{\pi} \varepsilon^{\pi}_{kn} - \sum_{k,n}^{\pi} \sum_{k',n'}^{\pi} (2J^{\pi\pi}_{kn-k'n'} - K^{\pi\pi}_{kn-k'n'})\}$$

$$= \{R.N + \sum_{k,n}^{\sigma} \varepsilon^{\sigma}_{kn} - \sum_{k,n}^{\sigma} \sum_{k',n'}^{\sigma} (2J^{\sigma\sigma}_{kn-k'n'} - K^{\sigma\sigma}_{kn-k'n'})$$

$$- \sum_{k,n}^{\pi} \sum_{k',n'}^{\sigma} (2J^{\pi\sigma}_{kn-k'n'} - K^{\pi\sigma}_{kn-k'n'}) - \sum E_{At}\} \qquad \text{(IV-61)}$$

La seconde partie de l'expression (IV-61) peut être considérée comme un terme satisfaisant les règles d'additivité. Si l'on adopte une relation linéaire avec la longueur des liaisons, on peut déterminer l'expression des contributions -C-C- à partir des chaleurs d'atomisation de l'éthylène, du benzène et du naphtalène. La valeur du premier terme de l'expression (IV-61) est directement calculable en méthode LCAO-SCF-CO. La chaleur d'atomisation calculée est de 167 kcal/atome gramme.
Ce résultat ne peut, cependant, être pris pour une confirmation de l'attribution de 170 kcal/atome gramme généralement admise dans la littérature. Cette valeur intervient, en effet, implicitement dans les valeurs empiriques de chaleurs d'atomisation utilisées pour préciser les termes relatifs au système σ.

Par contre, ce résultat confirme les possibilités de notre méthode, tant en ce qui concerne le calcul de différences énergétiques comme les énergies de transition, les potentiels d'ionisation ou les largeurs de bandes électroniques que les valeurs absolues comme l'énergie totale du système électronique.

Enfin, il faut signaler l'importance des modifications apportées par les interactions entre plans successifs, particulièrement en ce qui concerne la largeur des bandes π. Ajoutons à ce sujet, que la méthode LCAO-SCF-CO a montré l'instabilité de deux plans de graphite infini. Ceci prouve que la symétrie de translation dans la direction perpendiculaire aux plans de graphite est en grande partie responsable de la stabilité du système.

CONCLUSIONS.

La méthode des orbitales cristallines décrite dans ce travail est équivalente pour décrire la structure électronique des solides à la méthode des orbitales moléculaires LCAO qui a dominé le développement de la chimie quantique moléculaire depuis les travaux de HUCKEL.

Utilisant le formalisme de l'approximation du modèle indépendant, notre procédé exige l'évaluation des éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique du système considéré. Dans les systèmes conjugués, le calcul est simplifié par l'utilisation des approximations de GOEPPERT-MAYER et SKLAR. L'erreur de corrélation des fonctions d'onde, inhérente au langage en orbitales est corrigée par le recours au semi-empirisme. Il s'agit là du seul moyen actuel d'obtenir aisément une estimation correcte des propriétés électroniques et des caractéristiques énergétiques des grands systèmes.

La méthode LCAO-SCF-CO permet d'obtenir la forme analytique des différentes grandeurs électroniques telles les énergies associées aux orbitales cristallines, en particulier, le potentiel d'ionisation et l'électroaffinité du cristal. De plus, la connaissance de la structure des bandes électroniques est fondamentale dans l'interprétation des propriétés magnétiques et conductrices des solides.

Dans son état actuel, la méthode LCAO-SCF-CO a été programmé pour un ordinateur IBM 360. Elle peut donc être appliquée à tous les systèmes périodiques conjugués, comme les cristaux moléculaires, les polymères conjugués ou les macromolécules d'intérêt biologique.

Les résultats acquis dans l'étude d'une chaîne polyénique et du cristal de graphite montrent les possibilités de cette méthode. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux permet, en plus, de tirer d'utiles renseignements comme la structure géométrique du polyène infini ou l'évolution du spectre électronique dans la série polyénique.

Le domaine d'application de la méthode des orbitales cristallines se présente comme un procédé général d'étude de la structure de bandes des systèmes périodiques conjugués. L'intérêt de tels travaux est évident; en effet, il est possible, grâce à ce procédé, de suppléer au manque de précision ou à l'absence de données expérimentales comme le cas se présente souvent pour les potentiels d'ionisation et même d'atteindre des grandeurs difficilement accessibles à l'expérience directe comme l'électroaffinité.

Références Bibliographiques.

[1] HARTREE D.R.: Proc.Camb.Phil.Soc.24,89 (1928)

[2] SLATER J.C.: Phys.Rev.35,210 (1930)

[3] FOCK V.: Zs.Phys.61,126 (1930)

[4] SLATER J.C.: Phys.Rev.81,385 (1951)

[5] KOOPMANS T.: Physica 1,104 (1934)

[6] BLOCH F.: Zs.Phys.52,555 (1928)

[7] BORN M. & T.VON KARMAN: Zs.Phys.13,297 (1912)

[8] LOWDIN P.O.: Revs.Modern Phys.34,520 (1962)

[9] SOMMERFELD J.C. & H.BETHE: Handbüch d.Physik XXIV, 2,233 (1933)

[10] DIRAC P.: Proc.Camb.Phil.Soc.26,376 (1930)

[11] WIGNER & F.SEITZ: Phys.Rev.43,804 (1933)

[12] SLATER J.C.: J.chem.Phys.43,5228 (1965)

[13] KUHN H.: Chimia Aarau 2,1 (1948)
Chimia Aarau 9,237 (1955)

[14] BAYLISS N.S.: J.chem.Phys.16,287 (1948)

[15] SCHERR C. & K.RUEDENBERG: J.chem.Phys.21,1565 (1953)
J.chem.Phys.21,1582 (1953)
J.chem.Phys.21,1597 (1953)

[16] KUHN H.: J.chem.Phys.17,1198 (1949)

[17] BLOCH F.: Zs.Phys.57,545 (1929)

[18] LOWDIN P.O.: Phil.Mag.Suppl.5,1 (1956)

[19] LADIK J.: Acta Phys.Hung.18,173 (1965)

[20] LADIK J.: Acta Phys.Hung.18,185 (1965)

[21] ANDRE J.M., [illegible]ROY: Internat.J.Quantum Chem.1,427 (1967)

[22] PARMENTER R.: Phys.Rev.86,552 (1952)

[23] HERRING C.: Phys.Rev.57,1169 (1940)

[24] PHILLIPS J.C. & L.KLEINMAN: Phys.Rev.116,287 (1959)

[25] WIGNER E. & F.SEITZ: Phys.Rev.46,509 (1934)

[26] PROKOFJEW W.: Zs.Phys.58,255 (1929)

[27] SLATER J.C.: Phys.Rev.45,794 (1934)

[28] SLATER J.C.: Revs.Modern Phys.6,209 (1934)

[29] SHOCKLEY W.: Phys.Rev.52,866 (1937)

[30] HAM F.S.: Phys.Rev.128,82 (1962)

[31] SAFFREN M.: Ph.D.Thesis,M.I.T.,Cambridge (1959)

[32] SLATER J.C.: Phys.Rev.51,846 (1937)

[33] HOWARTH D.J.: Phys.Rev.99,469 (1955)

[34] WOOD J.H.: Phys.Rev.126,517 (1962)

[35] SCHLOSSER H.C.: J.Phys.Chem.Solids 23,963 (1962)

[36] SHULL H. & P.O.LOWDIN: J.chem.Phys.24,1035 (1956)

[37] FROMAN A.: Phys.Rev.112,870 (1958)

[38] CLEMENTI E. & A.D.Mc LEAN: J.chem.Phys.36,45 (1962)

[39] CLEMENTI E. & A.D.Mc LEAN: J.chem.Phys.36,745 (1962)

[40] CLEMENTI E. & A.D.Mc LEAN: J.chem.Phys.39,323 (1963)

[41] R.K.NESBET: J.chem.Phys.40,3619 (1964)

[42] R.K.NESBET: J.chem.Phys.41,100 (1964)

[43] R.K.NESBET: Phys.Rev.135,A460 (1964)

[44] R.K.NESBET: J.chem.Phys.43,530 (1965)

[45] R.K.NESBET: J.chem.Phys.43,4403 (1965)

[46] ROOTHAAN C.C.J. & P.S.BAGUS: Methods Comput.Phys.2,47 (1963)

[47] HYLLERAAS E.A.: Zs.Phys.65,209 (1930)

[48] JAMES H.H. & A.S.COOLIDGE: J.chem.Phys.1,825 (1933)

[49] KINOSHITA T.: Phys.Rev.105,1490 (1957)

[50] PEKERIS C.L.: Phys.Rev.112,1649 (1958)

[51] KOLOS W. & C.C.J.ROOTHAAN: Revs.Modern Phys.32,219 (1960)

[52] PARR R.G.: Résultats non publiés.

[53] PAUNCZ R.: J.chem.Phys.37,2739 (1963)

[54] LOWDIN P.O.: Preprint N°170,Uppsala Quantum Chemistry Group, Uppsala University (1966)

[55] ITOH T. & H.YOSHIZUMI: J.Phys.Soc.Japan 10,201 (1955)

[56] LOWDIN P.O.: J.Math.Phys.3,1171 (1962)

[57] LOWDIN P.O.: J.Appl.Phys.33,251 (1962)

[58] SLATER J.C.: Quantum theory of atoms, molecules and solids,Vol.II, Mc Graw Hill (1965)

[59] POPLE J.A.: Trans.Far.Soc.49,1375 (1953)

[60] KLOPMAN G.: Tetrahedron 19,Suppl.2,111 (1963)

[61] LORQUET J.C.: Theoret.chim.Acta 5,192 (1966)

[62] DEL RE G.,J.chem.Soc. 4031 (1958)

[63] BERTHOD H. & A.PULLMAN: J.Chim.Phys.62,942 (1965)

[64] DENIS A. & B.PULLMAN: Theoret.chim.Acta 7,110 (1967)

[65] SANDORFY C. & R.DAUDEL: Compt.Rend.238,93 (1954)

[66] SANDORFY C.: Can.J.Chem. 33,1337 (1955)

[67] YOSHIZUMI: Trans.Far.Soc.53,125 (1957)

[68] FUKUI K.,H.SATO & T.YONEZAMA:Bull.Chem.Soc.Japan 34,442 (1960)

[69] KLOPMAN G.: Helv.chim.Acta 45,711 (1963)

[70] HOFFMAN R.:J.chem.Phys.39,1397 (1963)

[71] POPLE J.A. & D.P.SANTRY: Mol.Physics 7,269 (1963)

[72] POPLE J.A.,D.P.SANTRY & G.A.SEGAL: J.chem.Phys. 43,129 (1965)

[73] KAUFMAN J.: J.chem.Phys.43,S152 (1965)

[74] KATAGIRI S. & C.SANDORFY: Theoret.chim.Acta 4,203 (1966)

[75] GOEPPERT-MAYER M. & A.L.SKLAR: J.chem.Phys. 6,645 (1938)

[76] MULLIKEN R.S.,C.A.RIEKE,D.ORLOFF & H.ORLOFF: J.chem.Phys.17,1248 (1949)

[77] ROOTHAAN C.C.J.: J.chem.Phys.19,1445 (1952)

[78] KOTANI M.,E.ISHIGORO,K.HIJIKATA,T.NAKAMURA & A.AMENIYA: J.Phys.Soc.Japan 8,463 (1953)

[79] ROOTHAAN C.C.J.: Tables of two center coulomb integrals Laboratory of molecular structure,Chicago (1950)

[80] MULLIKEN R.S.: J.chem.Phys.46,675 (1949)

[81] RUEDENBERG K.: J.chem.Phys.19,1456 (1951)

[82] LEROY G. & S.JASPERS: J.Chim.Phys.64,455 (1967)

[83] PARR R.G.: J.chem.Phys.20,1499 (1952)

[84] PARISER R. & R.G.PARR: J.chem.Phys.21,466 (1953)

[85] OHNO K.: Advan.Quantum Chem. 3,239 (1967)

[86] VAN REMOORTERE F.: Thèse de doctorat, Louvain (1968)

[87] LOWDIN P.O.: J.chem.Phys.18,365 (1950)

[88] ANDRE J.M.,L.GOUVERNEUR & G.LEROY: Bull.Soc.Chim.Belges 76,661 (1967)

[89] JAFFE H.H. & M.ORCHIN:Theory and applications of ultraviolet spectroscopy,Wiley (1962)

[90] BOHLMANN F. & H.J.HANNHARDT:Chem.Ber.89,1307 (1956)

[91] SONDHEIMER F.:J.Amer.Chem.Soc.83,1675 (1961)

[92] LENNARD-JONES J.: Proc.Roy.Soc.London A251,172 (1959)

[93] OOSHIKA J.: J.Phys.Soc.Japan 12,1238 (1957)

[94] LONGUET-HIGGINS H.C. & L.SALEM: Proc.Roy.Soc.London A251,172 (1959)

[95] TSUJI H.,S.HUZINAGA & T.HASINO: Rev.Modern Phys. 32,425 (1960)

[96] DEWAR M.J.S. & G.L.GLEICHER: J.Amer.chem.Soc.87,692 (1965)

[97] COULSON C.A.: Proc.Roy.Soc.London A164,413 (1939)

[98] DEWAR M.J.S.: J.chem.Soc. 3546 (1952)

[99] ANDRE J.M.: Mémoire de licence,Louvain (1965)

[100] LABHART H.: J.chem.Phys.27,957 (1957)

[101] TOBIN M.C.: J.chem.Phys.35,1905 (1961)

[102] OLSEWSKI S.: J.chem.Phys.44,3297 (1966)

[103] KUTZELNIGG W.: Theoret.chim.Acta 4,417 (1960)

[104] DINER S. & J.P.MALRIEU: Theoret.chim.Acta 7,15 (1967)

[105] ARAKI G.: J.chem.Phys.21,381 (1953)

[106] SIMPSON W.T.: J.Amer.chem.Soc.78,3585 (1956)

[107] POPLE J.A. & S.H.WALMSLEY: Trans.Far.Soc.57,442 (1956)

[108] PLATT J.R.: J.chem.Phys.25,80 (1956)

[109] PEIERLS R.E.: Quantum theory of solids,Clarendon Press Oxford (1955)

[110] COULSON C.A.: Nature 159,265 (1947)

[111] WALLACE P.R.: Phys.Rev.71,622 (1947)

[112] COULSON C.A. & G.S.RUSHBROOKE: Proc.Roy.Soc.Edin.A62,350 (1947)

[113] BARRIOL J. & J.METZGER: J.Chim.Phys.47,432 (1950)

[114] BARRIOL J. & J.METZGER: J.Chim.Phys.57,848 (1960)

[115] COULSON C.A. & R.TAYLOR: Proc.Phys.Soc.London 65,815 (1952)

[116] CORBATO F.J.: Proceedings of the third conference on carbon, 173 (1959)

[117] PEACOCK T.E. & R.Mc WEENY: Proc.Phys.Soc.London 74,385 (1959)

[118] PEACOCK T.E.: Proc.Phys.Soc.London 77,1214 (1961)

[119] PEACOCK T.E.: J.Chim.Phys.57,844 (1960)

[120] ANNO T. & C.A.COULSON: Proc.Roy.Soc.London A264,165 (1961)

[121] BRENNAN R.A.: J.chem.Phys.20,40 (1952)

[122] CARTER J.L. & J.A.KRUMHANSL: J.chem.Phys.21,2238 (1953)

[123] LOMER W.M.: Proc.Roy.Soc.London A227,330 (1955)

[124] JOHNSTON D.F.: Proc.Roy.Soc.London A227,349 (1955)

[125] YAMAZAKI M.: J.chem.Phys.26,930 (1957)

[126] SLONCKEWSKI J.C. & P.R.WEISS: Phys.Rev.109,272 (1958)

[127] COULSON C.A. & G.S.RUSHBROOKE: Proc.Roy.Soc.Edin. A62,336 (1947)

[128] MATSEN F.A.: Proceedings of the third conference on carbon 21,(1959)

[129] COULSON C.A.,L.J.SCHAAD & L.BURNELLE: Proceedings of the third conference on carbon 27,(1959)

[130] PULLMAN B.: Proceedings of the third conference on carbon 3,(1959)

[131] DUNCANSON W.E. & C.A.COULSON: Proc.Phys.Soc.London A65,825 (1952)

[132] JOHNSTON D.F.: Proc.Roy.Soc.London A227,359 (1955)

[133] Mc CLURE J.W.: Proceedings of the third conference on carbon 179,(1959)

[134] Mc CLURE J.W.: J.Chim.Phys.57,850 (1960)

[135] MROZOWSKI S.M.: Phys.Rev.92,1320 (1953)

[136] HAERING R.R. & P.R.WALLACE: Proceedings of the third conference on carbon 183,(1959)

[137] HOARAU J.: J.Chim.Phys.57,855 (1960)

[138] ERGUN S. & J.T.Mc CARTNEY: Proceedings of the fifth conference on carbon 167,(1962)

[139] CHAKLIN F.C.: Proc.Roy.Soc.A194,42 (1948)

[140] ANDRE J.M.,L.GOUVERNEUR & G.LEROY: Internat.J.Quantum Chem.1,451 (1967)

[141] ANDRE J.M. & G.LEROY: Bull.Soc.Chim.Belges 76,651 (1967)

[142] ANDRE J.M. & G.LEROY: Theoret.chim.Acta 9,123 (1967)