

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENE - ALGER



1<sup>ère</sup> Exp - PH. 010  
pour l'obtention du grade de

MAGISTER

option

de physicochimie quantique

par

Kenza BELADAS

06/A  
48

Sujet de la Thèse

Mise au point et application d'une  
methode MNDO adaptee a l'etude  
des spectres electroniques d'absorption  
(MNDO/S)

SOUTENUE LE 28 Juin 1986 DEVANT LA  
COMMISSION D'EXAMEN:

Mr	R. OUAHES	PROFESSEUR	President
Mr	G. BERTHIER	PROFESSEUR	} Examineurs
Mr	M. FELLAH	PROFESSEUR	
Mr	A. BOUCEKKINE	PROFESSEUR	
Mr	A. BABA	Ahmed M. CONFERENCES	
Mr	B. MAUCHE	M. CONFERENCES	Rapporteur

A LA MEMOIRE DE MA MERE.

A MON PERE.

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

## AVANT - PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé entièrement au laboratoire de Chimie Quantique de l'institut de chimie de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediène, sous la direction de monsieur Boubekeur MAOUCHE, Maître de Conférences à l'U S T H B .

Que monsieur B. MAOUCHE veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir suivi de très près ce travail. Il m'a aussi sans cesse encouragé pour le mener à bien, ce dont je lui suis particulièrement reconnaissante.

Je suis très honorée que monsieur le Professeur Ramdane OUAHES ait accepté de présider le jury de cette thèse. Je l'en remercie très sincèrement.

Monsieur Gaston BERTHIER, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de MONTRouGE (PARIS), Directeur du Laboratoire de Chimie, a, malgré ses multiples charges, bien voulu venir à Alger juger notre travail. C'est un grand honneur que de pouvoir le compter parmi les membres de notre jury; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde et respectueuse reconnaissance.

Monsieur Mohamed FELLAH, Professeur de Physique Théorique à l'USTHB a accepté de participer au jury de cette thèse, je le remercie très chaleureusement pour l'honneur qu'il nous fait.

J'adresse mes plus sincères remerciements à monsieur Abdou BOUCEKKINE, Professeur à l'institut de chimie

de l'USTHB qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à monsieur Abdelatif BABA Ahmed, Maître de Conférences au centre universitaire de TLEMCEM pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Je remercie également monsieur le Professeur José GAYOSO, ancien Professeur à l'institut de chimie de l'USTHB et actuellement Professeur à l'université de ROUEN de m'avoir initié à la Chimie Quantique et d'avoir été à l'origine de notre intérêt pour la spectroscopie moléculaire.

L'ensemble des calculs de ce travail a été réalisé sur l'IBM 370-148 du centre de calcul de la Direction de l'Informatique de SONELGAZ (2, Boulevard Salah Bouakouir). Je ne sais, sans cette aide précieuse dans quelle mesure ce travail aurait pu être effectué dans notre pays. Nous tenons à remercier la Direction de ce centre de calcul et plus particulièrement la Direction des Etudes de cette Société ainsi que l'ensemble du personnel pour avoir rendu ce travail possible.

Mes remerciements vont également à monsieur Abdelatif BOUVACOUB dont les compétences en microinformatique m'ont aidé dans la réalisation des tableaux de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues de l'institut de chimie pour la cordialité et la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestées.

Je remercie également tout le personnel de l'institut de chimie.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements mes parents pour leur compréhension, leur aide, leur soutien moral et l'affection constante qu'ils n'ont cessé de me témoigner. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très profonde gratitude.

Mes pensées vont enfin à ma mère qui a suivi pas à pas les progrès de cette thèse et qui aurait tant voulu voir son accomplissement.

## TABLE DES MATIERES

I . INTRODUCTION	1
II . DESCRIPTION DU FORMALISME D'UNE METHODE MNDO ADAPTEE AU CALCUL DES SPECTRES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION ( M N D O / S )	16
1 . Introduction	21
2 . Présentation de la méthode M N D O	22
A . <i>Equations de Roothaan et Hall</i>	24
A . 1 . <i>Equations de Hartree-Fock</i>	24
A . 2 . <i>L'approximation CLOA ou (LCAO) dans les équations de Hartree- Fock : équations de Roothaan et Hall</i>	26
B . <i>Approximation du recouvrement diatomique différentiel nul (RDDN ou NDDO)</i>	27
C . <i>L'approximation RDDN dans les équations de Roothaan et Hall</i>	27
C . 1 . <i>Simplification des éléments de la matrice S des recouvrements</i>	27
C . 2 . <i>Simplification des éléments de la matrice h monoélectronique de coeur</i>	28
C . 3 . <i>Simplification des éléments de la matrice G des répulsions biélectroniques</i>	30

C . 4 .	<i>Forme générale des éléments de la matrice de Roothaan à l'approximation R D D N</i>	32
D .	<i>Paramétrisation de Dewar et Thiel de la méthode M N D O</i>	32
D . 1 .	<i>Intégrales biélectroniques monoatomiques</i>	33
D . 2 .	<i>Intégrales biélectroniques diatomiques</i>	34
D . 3 .	<i>Intégrales monoélectroniques de coeur</i>	34
D . 4 .	<i>Répulsion de coeur</i>	36
E .	<i>Energie électronique, énergie totale, enthalpie de formation et moment dipolaire</i>	37
E . 1 .	<i>Energie électronique</i>	37
E . 2 .	<i>Energie totale</i>	37
E . 3 .	<i>Enthalpie de formation</i>	37
E . 4 .	<i>Moment dipolaire</i>	37
3 .	<i>Théorie MNDO des spectres électroniques d'absorption</i>	39
A .	<i>Fonctions d'onde électroniques associées aux états fondamental et excités dans le cadre de Hartree-Fock</i>	42
B .	<i>Calcul des énergies électroniques associées aux états fondamental et excités dans le cadre de Hartree-Fock</i>	47
B . 1 .	<i>Expression de l'énergie électronique associée à l'état fondamental</i>	48

B . 2 .	<i>Expression de l'énergie électro- nique associée aux états mono- excités</i>	48
C .	<i>Energie de transition verticale et moment de transition</i>	49
C . 1 .	<i>Energie de transition verticale</i>	49
C . 1.1 .	<i>Expression de l'énergie de tran- sition monoélectronique singulet- singulet et singulet - triplet dans le cadre de Hartree-Fock</i>	50
C . 1.2 .	<i>Expression de l'énergie de tran- sition monoélectronique singulet- singulet et singulet-triplet à l'approximation R D D N</i>	51
C . 2 .	<i>Moment de transition et force d'os- cillateur</i>	51
4 .	<i>Affinement de la théorie M N D O des spectres électroniques d'absorption par la prise en compte explicite de l'énergie de corrélation au moyen de la méthode d'interaction de confi- gurations</i>	54
A .	<i>Energie de corrélation et corrélation électronique</i>	54
B .	<i>Principe et formalisme de la méthode d'interaction de configurations</i>	57
C .	<i>Application de la méthode d'interac- tion de configurations à l'amélioration de la théorie MNDO des spectres électro- niques d'absorption</i>	59

C . 1 .	<i>Equations séculaires de la méthode d'interaction de configurations</i>	59
C . 2 .	<i>Forme des éléments de la matrice énergie des états monoexcités à l'approximation du recouvrement diatomique différentiel nul</i>	63
C . 2 . 1 .	<i>Forme des éléments de la matrice des états monoexcités singulets à l'approximation R D D N</i>	63
C . 2 . 2 .	<i>Forme des éléments de la matrice énergie des états monoexcités triplets à l'approximation R D D N</i>	63
C . 3 .	<i>Equations séculaires de la spectroscopie électronique</i>	64
C . 3 . 1 .	<i>Energie d'excitation verticale</i>	64
C . 3 . 2 .	<i>Moment de transition</i>	65
C . 4 .	<i>Résolution des équations séculaires de la spectroscopie électronique au moyen de la méthode de diagonalisation de GIVENS</i>	65
C . 5 .	<i>Résolution des équations séculaires de la spectroscopie électronique au moyen de la méthode des perturbations de RAYLEIGH-SCHRODINGER</i>	66
C . 5 . 1 .	<i>Principe de la méthode</i>	66
C . 5 . 2 .	<i>Détermination approchée des énergies d'excitation verticales</i>	68
C . 5 . 3 .	<i>Détermination approchée des coefficients des fonctions d'onde associées aux états excités</i>	69

5 . Conclusion	71
III . ALGORITHME DE LA METHODE M N D O/S	74
1 . Introduction	76
2 . Présentation des sous-programmes de la spectroscopie électronique	78
3 . Temps-calcul et place mémoire	82
3 . 1 . <i>Temps - calcul</i>	82
3 . 2 . <i>Place mémoire</i>	84
4 . Conclusion	84
IV . APPLICATION DE LA METHODE MNDO/S AU CALCUL DES SPECTRES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION	88
1 . Introduction	91
2 . Etude de l'influence de l'étendue de l'espace configurationnel et de la technique de résolution de la matrice énergie d'excitation sur les résultats M N D O/S de trois molécules test	97
2 . 1 . <i>Ethylène</i>	97
2 . 2 . <i>Acétylène</i>	100
2 . 3 . <i>Formaldéhyde</i>	104
3 . Application de la méthode M ND O/S à une série de molécules organiques	107
3 . 1 . <i>Trans-butadiène</i>	107

3 . 2 .	<i>Cycles à trois membres</i>	109
3 . 2 . 1 .	<i>Cation cyclopropényle</i>	109
3 . 2 . 2 .	<i>Cyclopropène</i>	111
3 . 2 . 3 .	<i>Cyclopropane</i>	113
3 . 3 .	<i>Cycles à quatre membres</i>	114
3 . 3 . 1 .	<i>Cyclobutadiène D<sub>4h</sub></i>	114
3 . 3 . 2 .	<i>Cyclobutadiène D<sub>2h</sub></i>	114
3 . 4 .	<i>Cycles à cinq membres</i>	115
3 . 4 . 1 .	<i>Anion cyclopentadiényle</i>	115
3 . 4 . 2 .	<i>Cyclopentadiène</i>	117
3 . 5 .	<i>Benzène</i>	118
3 . 6 .	<i>Pyridine</i>	119
4 .	<i>Application de la méthode MNDO/S à des composés azotés, phosphorés, oxygénés et soufrés</i>	120
4 . 1 .	<i>Composés azotés</i>	120
4 . 1 . 1 .	<i>Diméthylamine</i>	120
4 . 1 . 2 .	<i>Azirane</i>	120
4 . 1 . 3 .	<i>Azirène C<sub>s</sub> et C<sub>2v</sub></i>	121
4 . 1 . 4 .	<i>Pyrrole</i>	122
4 . 2 .	<i>Composés phosphorés</i>	122
4 . 2 . 1 .	<i>Diméthyl phosphine</i>	122
4 . 2 . 2 .	<i>Phosphirane</i>	123
4 . 2 . 3 .	<i>Phosphirène</i>	123
4 . 2 . 4 .	<i>Phosphène</i>	124
4 . 3 .	<i>Composés oxygénés</i>	124
4 . 3 . 1 .	<i>Diméthyl ether</i>	124
4 . 3 . 2 .	<i>Oxirane</i>	125
4 . 3 . 3 .	<i>Oxirène</i>	125
4 . 3 . 4 .	<i>Furanne</i>	126

4 . 4 . Composés soufrés	126
4 . 4 . 1 . Diméthyl sulfide	126
4 . 4 . 2 . Thirane	127
4 . 4 . 3 . Thiirène	127
4 . 4 . 4 . Thiophène	127
5 . Application de la méthode M N D O /S à quelques composés minéraux particuliers	128
5 . 1 . Amino borane	128
5 . 2 . Imino borane	128
6 . Conclusion	129
. Tableaux	132
. Commentaire général	132
. Liste des tableaux	134
V . CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	208
ANNEXE	222

# CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'introduction des méthodes spectroscopiques a permis à la chimie de faire d'immenses progrès. Ces méthodes, non destructrices, servent dans les domaines les plus variés allant des déterminations structurales les plus précises jusqu'à l'évaluation et la prévision de la réactivité chimique des molécules. Mais l'analyse d'un spectre obtenu expérimentalement n'est pas toujours aisée ni même parfois possible lorsque le composé étudié présente une structure complexe. L'interaction rayonnement - matière subit par la molécule et les conséquences que cela entraîne sur ses divers états, rendues de façon brute par le spectre expérimental, ne sont bien comprises et analysées qu'après un calcul de ce même spectre au moyen d'une méthode théorique adéquate. La prédiction des potentiels d'ionisation verticaux (P I V) et des énergies de transitions électroniques (E T E) est justement un domaine où la mécanique quantique fournit les résultats les plus spectaculaires. Les méthodes d'étude élaborées à ce jour peuvent se classer en trois grandes catégories :

- Les méthodes les plus complètes, dites *ab initio*, réservées à l'étude approfondie de petites molécules : ces méthodes se subdivisant elles-mêmes en plusieurs groupes selon la nature des O M utilisées pour construire la fonction d'onde de l'état excité.

- Les traitements empiriques et semiempiriques de type II, beaucoup moins complexes que les précédents et qui restent encore très utilisés pour l'étude des molécules organiques conjuguées de grandes dimensions.

- Les procédures semiempiriques prenant en compte explicitement tous les électrons de valence, qui sont

à l'heure actuelle l'outil essentiel d'étude des spectres électroniques de molécules et de complexes de métaux de transition de taille moyenne (20 à 50 atomes).

La détermination des P I V et des E T E au moyen d'un calcul ab initio suivi d'une interaction de configurations (I C) qui va au delà des configurations diexcitées est une pratique assez courante dans le domaine des états excités (1). Mais, si de telles méthodes présentent des avantages au niveau conceptuel et de la rigueur théorique, elles n'en sont pas moins totalement impraticables dès qu'il s'agit d'étudier une molécule de taille moyenne. En effet, outre la partie S C F de la méthode qui nécessite une place mémoire et un temps C P U d'exécution très importants, l'I C même limitée à la considération de configurations diexcitées reste d'une dimension très élevée. Pour un nombre  $N = 2n$  électrons, qu'on décrit par  $n$  orbitales doublement occupées et  $(m - n)$  orbitales virtuelles, il y a  $n(m-n)$  mono et  $\frac{1}{2}n(n+1) \times \frac{1}{2}(m-n)(m-n+1)$  diexcitations possibles soit, pour le benzène ( $n = 21, m = 36$ ), des matrices carrées de dimension 378 et 27 720 ! respectivement. Par ailleurs, les valeurs numériques obtenues au niveau S C F sont très souvent moins satisfaisantes que celles calculées au moyen de méthodes plus simples, quant au comportement des I C tronquées, il n'est pas toujours correct (2) et une sélection des configurations multiexcitées s'impose (méthodes C I P S I par exemple (3)).

A l'autre extrémité du spectre des méthodes quantiques, les méthodes II, qui ne prennent en compte que le système II des molécules, complètement empiriques, appelées encore méthodes L C A O - M O simples du type méthode de Hückel (M H (4)) sont d'un emploi beaucoup plus immédiat. Malgré leurs approximations draconiennes, elles permettent de

corréler correctement la position et l'intensité des premières bandes singulet-singulet (bandes A) de plusieurs séries de polyènes linéaires conjugués(5). De même, pour un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques cata-ou péricondensés, une excellente corrélation a été trouvée entre les  $\bar{\nu}$  des bandes  $\rho$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  et les différences d'énergie  $\Delta E_{-1,1}$ ,  $\Delta E_{-1,2}$  et  $\Delta E_{-2,1}$  respectivement calculées en M H (6). Cependant, la M H, construite avec un hamiltonien monoélectronique ne peut pas rendre toutes les caractéristiques d'un spectre électronique et de ce fait ne peut pas fournir une interprétation satisfaisante de ces spectres. Ainsi, ce type de méthode ne peut pas distinguer un état singulet (S) d'un état triplet (T) et parfois certains niveaux sont confondus. Le cas le plus typique est celui du benzène où les quatre E T E les plus basses sont prévues dégénérées par la M H alors qu'en fait elles se subdivisent en trois transitions singulet - singulet dont une seule est doublement dégénérée et en transitions singulet-triplet correspondantes. La nécessité de tenir compte explicitement de la répulsion interélectronique s'impose donc dès que l'on s'intéresse au calcul des E T E. Goepfert - Mayer et Sklar(7), ont, les premiers, développé une méthode dans ce sens appelée A S M O (Antisymetrised Products Of Atomic Orbitals) où les O M individuelles sont calculées au moyen de la M H, mais où les fonctions d'onde produit, des configurations électroniques sont ensuite antisymétrisées relativement à l'échange de deux électrons quelconques et ce pour tous les électrons. Les énergies associées à chacune de ces fonctions sont ensuite calculées en utilisant l'hamiltonien électronique complet. L'I C permet d'améliorer encore les résultats(8). Afin d'étendre la méthode A S M O - C I à l'étude des spectres de molécules plus complexes, Pariser et Parr (9) puis Pople(10) simplifièrent le procédé en introduisant l'approximation du recouvrement

différentiel nul (RDN) (11) et en évaluant certaines intégrales empiriquement. Cette nouvelle méthode (méthode PPP ou MP) combine les avantages de la méthode ASMO-CI purement théorique avec la simplicité de la méthode LCAO-MO conventionnelle. Assez simple d'emploi, pour pouvoir traiter des molécules de taille relativement élevée, elle n'en contient pas moins tous les éléments théoriques nécessaires pour l'interprétation des spectres électroniques des systèmes  $\pi$  organiques. Elle permet en particulier de distinguer les fonctions d'onde S et T et de bien rendre compte de l'écart énergétique qui les sépare. Parmi tous les états excités, les plus bas d'entre eux,  $S_1$  et  $T_1$  jouent un rôle particulièrement important dans la luminescence et c'est en général à partir de ces états que les réactions chimiques se produisent. La MP convient bien à la description de ces états pour les hydrocarbures insaturés et prévoit également de bons spectres pour les ions carbonium (12). Les composés contenant simultanément des électrons  $\pi$  et  $n$  présentent une difficulté supplémentaire du fait de l'apparition de nouvelles transitions de type  $n \rightarrow \pi^*$ . Ces transitions sont dues à l'excitation d'un électron non liant  $n$  vers une orbitale inoccupée  $\pi$ ; ce sont donc des transitions de type  $\sigma \rightarrow \pi^*$  et en conséquence ne peuvent pas être décrites par une méthode qui ne tient compte explicitement que des électrons  $\pi$ . Dans le cas des molécules planes, la symétrie de ces deux types de transition étant différente, il est théoriquement possible de les étudier séparément. Les électrons non liants du système  $\sigma$  ont été introduits dans la théorie  $\pi$  par Sidman (13) dans le cas des composés carbonylés où les interactions avec les électrons  $\sigma$  liants peuvent être raisonnablement ignorés, et par Ano (14) dans le cas des hétérocycles azotés où ces interactions ne peuvent plus être négligées. Par ailleurs, une méthode semiempirique mais qui tient compte de manière limitée des électrons  $\sigma$  a été appliquée par McEwen (15) à une série de

molécules et d'ions contenant simultanément des atomes d'azote et d'oxygène. Signalons enfin que dans notre laboratoire a été mise au point une méthode  $S C F - \sigma + \pi$  qui tient compte explicitement de la polarisation du système  $\sigma$  dans le cadre de la M P et qui a été appliquée avec quelques succès à des systèmes minéraux composés d'atomes de bore et d'azote(16). Toutes ces méthodes consistent en fait en une extension de la M P aux électrons  $\sigma$  les plus labiles, les autres électrons  $\sigma$  restant bloqués sur les coeurs atomiques. Les résultats obtenus pèchent essentiellement par leur manque de généralité et par la violation de la séparation  $\sigma - \pi$ , séparation introduite à priori dans ces méthodes. Pour les molécules non planes, l'application de la M P est encore plus problématique puisque les  $O M \sigma$  et  $\pi$  ne sont plus séparables par symétrie. Dans de telles molécules, les orbitales  $n$  qui ont la possibilité de se recouvrir avec des orbitales  $\pi$  doivent plutôt être incluses dans le système pseudo -  $\pi$  que dans le système  $\sigma$ . Une telle méthode présenterait en outre l'avantage de décrire aussi bien les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  que  $n \rightarrow \pi^*$ , particulièrement lorsque ces dernières sont cachées par les premières(17). Appliquée à des molécules insaturées planes et gauches et contenant des atomes d'azote et d'oxygène, la méthode donne des résultats en bon accord avec l'expérience; le procédé apparaît cependant plus "empirique" que dans la M P puisqu'il nécessite l'ajustement d'au moins un paramètre supplémentaire ( $U_{n n} + \gamma_{n n}$ ; intégrale de coeur et intégrale biélectronique bicentre respectivement).

La séparation  $\sigma - \pi$ , qui est l'approximation essentielle dans ce type de méthode, n'est pas tout à fait justifiée théoriquement. L'excitation d'un électron  $n$  (électron  $\sigma$ ) entraîne nécessairement un réarrangement important du

système  $\sigma$  et l'approximation  $\sigma - II$  qui suppose que le coeur  $\sigma$  n'est pas affecté par l'excitation d'un de ses électrons, ne peut pas être de ce fait une bonne approximation. Il convient donc d'utiliser des méthodes qui prennent en compte simultanément l'ensemble des électrons de valence. Les méthodes de type C N D O ( C N D O/1 ou C N D O/2)(18) construites sur ce principe, s'avèrent cependant tout à fait inopérantes pour le calcul des spectres électroniques(19). Leur défaut majeur, lié à une mauvaise prédiction des valeurs propres et parfois même des symétries des niveaux occupés les plus hauts, s'en trouve exacerbé. Les méthodes INDO/2 (18) ou les diverses versions de M I N D O (20), tout en améliorant le calcul des principales grandeurs de l'état fondamental ne conviennent pas au calcul des E T E ni même aux P I V. Del-Bené et Jaffé (21) réussirent les premiers à adapter la méthode C N D O ( C N D O /S ) à l'étude qualitative et quantitative des spectres électroniques en distinguant à l'aide du paramètre K les recouvrements  $\sigma$  et  $\pi$  des O A p, dans le calcul des intégrales de coeur bicentres  $\beta_{ij}$ , en reparamétrant la méthode et en faisant suivre le processus S C F d'une I C englobant les trente états monoexcités les plus bas (S E C I). Les résultats obtenus avec cette méthode(22,23) ou avec INDO/S (24 - 26) qui lui est comparable tant en ce qui concerne les P I V que les E T E des composés hydrocarbonés et des hétérocycles de la seconde période sont parmi les meilleurs obtenus à ce jour par une méthode quantique. La méthode C N D O/S a, plus récemment, été étendue aux éléments de la troisième période avec prise en compte explicite des O A 3d (V C N D O/S(27)). Les résultats obtenus, pour une série de molécules contenant du soufre, permettent essentiellement d'analyser les effets particuliers générés par les O A 3d. La méthode C N D O/S et ses diverses versions, laissent subsister plusieurs problèmes. L'introduction du paramètre K

pour distinguer les recouvrements  $\sigma$  et  $\pi$ , réintroduit de fait la séparation  $\sigma$  -  $\pi$  et rend, en principe, la méthode inapplicable aux molécules non planes. Par ailleurs, le fait de limiter l'IC aux trente configurations monoexcitées les plus basses et ce quelle que soit la taille de la molécule, peut prêter à critiques. Giessner - Prettre et Pullman(28) d'une part, Brabant et Salahub (29) d'autre part ont examiné l'effet de la troncature de l'IC et de l'approximation SECI (prise en compte de configurations monoexcitées uniquement) sur une série de molécules conjuguées. Ils ont clairement établi que si les configurations biexcitées tendent à fortement rabaisser le niveau de l'état fondamental, leur effet est pratiquement négligeable sur les énergies d'excitation. Notons toutefois que cette opinion est tout à fait opposée à celle de Lauer et al (30) qui affirment qu'une IC étendue stabilise davantage les états excités que l'état fondamental, menant ainsi à des E T E beaucoup trop basses et que, de plus, même dans le cas d'une approximation SECI les E T E dépendent largement du nombre de configurations introduites. Enfin, la méthode C N D O/S prévoit de façon moins satisfaisante les E T E triplets(31) et les dédoublements des E T E singulet-triplet  $\sigma\pi^*$  et  $\pi\sigma^*$  sont inaccessibles. Pour pallier à ces défauts, Lauer et al(30) ont mis au point la méthode LNDO/S (Local Neglect of Differential Overlap), basée sur les équations N D D O(18) et qui généralise aux recouvrements  $\sigma$  et  $\pi$  le paramètre K de la méthode C N D O/S. Cette méthode spécialement paramétrée pour le calcul des P I V et des E T E prend en compte les effets de la corrélation électronique au moyen d'une I C multiexcitée très étendue. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience mais l'application de cette méthode a été exclusivement limitée aux molécules hydrocarbonées. Tout récemment, Momicchioli et al(32) ont publié une nouvelle procédure de type I N D O à même de traiter aussi bien l'état

fondamental que les premiers états excités des molécules con-  
 juguées non rigides. L'objectif était de remédier avant tout à  
 l'incapacité des méthodes genre C N D O / I N D O, à reproduire  
 convenablement les barrières de rotation interne autour des  
 liaisons simples. Trois paramètres (ou facteurs d'écran) spéci-  
 fiques  $K_{\sigma\sigma}$ ,  $K_{\Pi\Pi}$  et  $K_{\sigma\Pi}$  permettent de distinguer les trois  
 intégrales de résonance  $\beta_{\sigma\sigma}$ ,  $\beta_{\Pi\Pi}$  et  $\beta_{\sigma\Pi}$ . La méthode a ensuite  
 été paramétrée pour la spectroscopie en adaptant numériquement  
 les intégrales : de résonance de coeur  $\beta_{\alpha\beta}$ , de répulsion  
 électronique  $\chi_{AB}$  et surtout en reformulant au moyen d'une fonc-  
 tion paramétrique les répulsions coeur - coeur  $E_{AB}^{CR}$ , clé des  
 bons résultats obtenus simultanément pour les E T E et pour  
 les surfaces de potentiel. Le calcul des états excités est affiné  
 au moyen d'une I C monoexcitée à laquelle sont ajoutées les  
 principales configurations doublement et triplement excitées.  
 La méthode souffre cependant d'un léger défaut d'invariance dû  
 à l'introduction des trois facteurs d'écran. Par ailleurs, cette  
 méthode n'a été paramétrée que pour des molécules hydrocarbonées  
 conjuguées. Les spectres calculés pour le benzène, le biphenyl,  
 le styrène et le stilbène ainsi que les transitions singulet -  
 triplet du trans-butadiène sont satisfaisants mais les deux  
 premiers singulets de ce dernier composé sont très nettement  
 inversés. Ce défaut semble être dû à une surestimation des effets  
 de la corrélation électronique par la prise en compte des confi-  
 gurations biexcitées. La méthode semiempirique la plus récente,  
 théoriquement la plus rigoureuse et numériquement la plus fiable  
 pour le calcul des grandeurs de l'état fondamental a également  
 été étendue à l'étude des surfaces de potentiel des états ex-  
 cités (33). M N D O (34) relativement à toutes les méthodes semi-  
 empiriques précédentes, présente l'avantage de distinguer, à  
 l'état fondamental, les diverses conformations et de prédire de  
 bonnes barrières de rotation. Thiel avec la méthode M N D O C  
 (33, 35), s'est évertué à introduire explicitement et de manière

la plus complète possible, la corrélation électronique par une I C multiexcitée très étendue. Le but recherché est l'estimation quantitative des effets spécifiques de la corrélation électronique sur les états fondamental et excités. Notons cependant que M N D O C contient les mêmes paramètres ajustables que M N D O et qu'ils sont déterminés selon les mêmes procédés; la différence essentielle étant que le processus de paramétrisation n'est entrepris qu'après inclusion de l'I C. Notons que cette façon de faire, si elle permet d'améliorer les résultats numériques ne permet pas de discerner l'effet de la corrélation électronique de celui de la paramétrisation. M N D O C a été appliquée à une douzaine de molécules contenant du carbone, de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène. Les résultats obtenus pour l'état fondamental (chaleurs de formation et géométries) diffèrent peu de ceux de M N D O, mais ceux des états excités sont plus raisonnables. Les E T E et les transitions adiabatiques calculées restent toutefois trop basses et le temps calcul consommé est excessif. En effet, pour une molécule contenant N O A, le temps C P U nécessaire dans cette méthode est proportionnel à, au moins,  $N^5$  !

Cette rétrospective, relativement complète, a permis de nous situer dans le domaine de la spectroscopie électronique théorique. Le travail présenté dans ce mémoire reprend l'extension de la méthode MNDO à l'étude des spectres électroniques d'absorption sous une forme plus simple et une approche différente. Trois grandes parties composent ce mémoire. La première, présentée dans le second chapitre, consiste en la mise au point et la description du formalisme d'une méthode M N D O adaptée au calcul des spectres électroniques d'absorption (M N D O/S). L'extension proposée comporte trois techniques de résolution. La première consiste en l'extension de la méthode

M N D O telle quelle au calcul des E T E verticales(MNDO/S-SCF). La seconde consiste à calculer la matrice énergie d'excitation obtenue après une IC étendue aux configurations monoexcitées et à la diagonaliser avec la méthode de Givens(MNDO/S-GI). La troisième consiste à traiter cette matrice au moyen de la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger(MNDO/S-RS). Les éléments diagonaux de la matrice énergie d'excitation qui représentent les E T E verticales obtenues à l'issue du processus S C F sont dominants, alors que les éléments non diagonaux, qui représentent l'apport de l'I C et qui correspondent à l'interaction de configurations différentes sont beaucoup plus faibles. Cette caractéristique de la matrice énergie d'excitation fait qu'elle se prête parfaitement à la résolution au moyen de la technique de perturbations de Rayleigh-Schrödinger, technique d'approximation bien adaptée à la formalisation des interactions faibles. Par ailleurs, à chaque ordre de correction correspond l'interaction de configurations bien définies. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de corriger les énergies d'excitation verticales au second ordre, la correction au premier étant nulle. Dans le cas où la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger apporte l'essentiel de ce que l'on doit avoir, la considération des ordres supérieurs ne sera qu'un moyen d'affinement des résultats. Dans le cas contraire, il y aura lieu d'introduire des configurations pluriexcitées, dont l'apport influera sur l'ordre deux essentiellement. Afin de mieux juger du comportement de M N D O conventionnelle, à décrire les spectres électroniques nous avons, d'une part maintenu tout au long de nos calculs la paramétrisation initiale de Dewar et Thiel (de laquelle nous retenons essentiellement, qu'elle ne distingue pas les recouvrements  $\sigma$  et  $\pi$  dans le calcul des intégrales de résonance de cœur), d'autre part, l'I C qu'on y introduit laisse inchangé la

description de l'état fondamental (théorème de Brillouin). La méthode M N D O/S ainsi mise en oeuvre rejoint la plupart des méthodes semiempiriques où la corrélation électronique est incluse après paramétrisation et se distingue donc de l'extension de Schweig et Thiel (MNDOC(35)) où la méthode est paramétrée après inclusion de l'I C. Enfin, l'I C que nous avons introduit a été modulée par trois paramètres à savoir: le nombre de configurations retenues, leur type et la façon dont on combine ces configurations. Afin de mieux exploiter les possibilités de l'espace configurationnel monoexcité considéré, nous avons introduit deux paramètres extérieurs à la méthode M N D O, qui permettent, après examen de l'importance relative des diverses configurations prises en compte, de limiter ou d'étendre l'espace de configurations pour une molécule donnée.

La seconde partie de ce travail (chapitre III) présente le programme de spectroscopie électronique mis au point (36). Ce programme écrit en F O R T R A N IV qui permet d'étendre M N D O au calcul des spectres électroniques n'est pas spécifique à cette méthode. Il suffit, pour pouvoir le greffer à une méthode quantique de calcul de l'état fondamental donnée, de l'adapter à cette dernière en ce qui concerne l'évaluation du moment de transition et de la répulsion interélectronique. Bien que la majeure partie de la place mémoire réservée, au moyen des C O M M O N S, pour le stockage des données et des résultats M N D O ait été réutilisée pour le calcul des états triplets, et que celle qui est réservée pour ces derniers soit intégralement récupérée pour les singulets, nous avons, sur l'ordinateur I B M 370/148, été restreint à 121 configurations pour les calculs effectués. Nous

venons, récemment, d'améliorer ce programme en ne calculant et ne réservant que l'une des deux parties triangulaires de la matrice énergie d'excitation (en établissant une relation entre 7 indices variables !). Le gain de place, ainsi obtenu, nous permettra d'aller bien au delà de cette limite et conformément aux moyens informatiques disponibles.

La troisième partie (chapitre IV) consiste en l'application de M N D O/S à trente et un composés de petite et moyenne dimension. Le choix des molécules a été effectué de sorte que l'on puisse juger de l'aptitude de la méthode MNDO/S à décrire les six types de transitions intramoléculaires ( $\sigma\sigma^*$ ,  $\sigma\pi^*$ ,  $\pi\sigma^*$ ,  $\pi\pi^*$ ,  $n\sigma^*$  et  $n\pi^*$ ) permises et "interdites". Par ailleurs, la géométrie de toutes les molécules étudiées, a été, au préalable, complètement optimisée au niveau de l'état fondamental. Nos résultats correspondent donc aux maxima des bandes d'absorption ou à la raie la plus intense de chaque famille de raies du spectre ultraviolet-visible présentant une structure vibrationnelle visible.

L'application de la méthode M N D O/S compte quatre étapes.

La première, permet d'illustrer la méthode mise au point par trois molécules bien connues expérimentalement et théoriquement, l'éthylène, l'acétylène et le formaldéhyde. De cette étape, qui consiste en une étude de l'influence de l'étendue de l'espace configurationnel monoexcité considéré sur les résultats M N D O/S, se dégageront les principales caractéristiques de notre méthode, en particulier, pour une technique de résolution donnée, le rôle de la dimension de l'espace de configurations et la nature des O M à retenir pour les molécules suivantes.

Dans la deuxième étape de l'application de M N D O/S, nous nous attachons à confronter nos résultats pour une série de molécules organiques standard aux résultats expérimentaux disponibles et à effectuer des comparaisons pour celles dont les spectres électroniques d'absorption ont été déterminés au moyen d'autres méthodes, C N D O/S, I N D O, M N D O, M N D O C et L N D O/S notamment .

La troisième étape de l'application de MNDO/S consiste en la détermination d'une série de spectres originaux pour la plupart, de composés, azotés, phosphorés, oxygénés et soufrés.

Notre application ne se restreint pas à des molécules organiques. Dans la quatrième étape, nous commencerons à traiter des composés minéraux particuliers; ceux du bore et de l'azote. Ces derniers ont fait l'objet d'une étude quantique particulière(37), de la structure électronique et des propriétés physicochimiques, nous nous sommes, au moyen de la spectroscopie électronique, proposés d'élucider certaines de leurs propriétés.

Ce mémoire se termine par un chapitre de conclusions dans lequel, nous résumons les principaux acquis de notre travail, nous essayons d'évaluer les possibilités d'utilisation de la méthode M N D O/S que nous avons mise au point, nous faisons apparaître les nombreuses questions restant ouvertes tant au niveau des méthodes semiempiriques en particulier quant aux problèmes posés par la calcul des forces d'oscillateur que des résultats physicochimiques obtenus, nous esquissons, enfin, quelques perspectives de résolution des problèmes posés par MNDO/S, d'étude de l'effet de substituants et de prise en considération de l'effet de solvant dans le calcul des spectres électroniques d'absorption.

## B I B L I O G R A P H I E

du premier chapitre

- 1) S.D. PEYERIMHOPF et R.J. BUENKER, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.) 19,1 (1970).
- 2) G. BERTHIER, *FCTL Vol. N N° 4* (1976).
- 3) B. HURON, J.P. MALRIEU et P. RANCUREL, *J. Chem. Phys.*, 58, 5745 (1973).
- 4) E. HUCKEL, *Z. Physik*, 70, 204 (1931).
- 5) H.C. LONGUET HIGGINS et L. SALEM, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 251, 172 (1959).
- 6) A. STREITWIESER Jr, "Molecular Orbital theory for Organic chemists, chap. 8, Wiley New York (1961).
- 7) M. GOEPPERT-MAYER et A.L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, 6, 645 (1938).
- 8) D.P. CRAIG, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 200, 474 (1950).
- 9) R. PARISER et R.G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 466 et 467 (1953).
- 10) J.A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1375 (1953); *Proc. Phys. Soc. (London)* A 68, 81 (1955).
- 11) R.G. PARR, *J. Chem. Phys.* 20, 1499 (1952).
- 12) G. DALLINGER, E.L. MACKER et A.A.V. STUART, *Mol. Phys.*, 1, 123 (1958).
- 13) J.W. SIDMAN, *Chem. Rev.*, 58, 689 (1958).
- 14) T. ANO, *J. Chem. Phys.*, 29, 5, 1161 (1958); *Ibid.*, 32, 867 (1960).
- 15) K.L. McEWEN, *J. Chem. Phys.*, 34, 2, 547 (1961).
- 16) J. GAYOSO, B. MAUCHE et A. BOUCEKKINE, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 276, Série C, 257 (1973).
- 17) G. HOHLNEICHER et W. SANGER, "Quantum Aspects Of Heterocyclic compounds in chemistry and Biochemistry edited by E.D. BERGMANN and B. PULLMAN p. 193 (1973).
- 18) J.A. POPLE et D.L. BEVERIDGE, "Approximate M.O. theory", Mc GRAW HILL (New York) 1970.
- 19) P.A. CLARK et J.L. RAGGLE, *J. Chem. Phys.*, 46, 4235 (1967).

- (20) E.G. SEE, R.C. BINGHAM, M.J.S. DEWAR et D.H. LO, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1285 (1975).
- (21) J. Del BENE et H.H. JAFFE, *J. Chem. Phys.*, 48, 1807, 4050; 49, 1221 (1968).
- (22) K.W. SCHULTE et A. SCHWEIG, *Theoret. Chim. Acta*, 33, 19 (1974).
- (23) N.O. LYAN et C.B. DUKE, *J. Chem. Phys.*, 63, 1748 (1975).
- (24) S. CHEM. et R.S. HEDGES, *Theoret. Chim. Acta*, 31, 275 (1973).
- (25) J.E. RIDLEY et M.C. ZERNER, *Theoret. Chim. Acta*, 32, 111 (1973); 42, 223 (1976).
- (26) K. KROGH - JESPERSEN et M. RATNER, *J. Chem. Phys.*, 65, 1305 (1976).
- (27) J.A. SINGERMAN et H.H. JAFFE, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 135 (1981).
- (28) C. GIESSNER-PRETTRE et A. PULLMAN, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 13, 265 (1969); 17, 120 (1970); 18, 14 (1970).
- (29) C. BRABANT et D.R. SALAHUB, *Ibid.*, 23, 285 (1971).
- (30) G. LAUER, K.W. SCHULTE et A. SCHWEIG, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4925 (1978).
- (31) C.M. CHANG, H.H. JAFFE et C.A. MASMANIDIS, *J. Phys. Chem.*, 79, 1109 (1975).
- (32) F. MOMICCHIOLI, I. BARALDI et M.C. BRUNI, *J. Chem. Phys.*, 82, 229 (1983).
- (33) W. THIEL, *Ibid.*, 103, 1413, 1420 (1981).
- (34) M.J.S. DEWAR et W. THIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899 (1977); 99, 4907 (1977); *Theoret. Chim. Acta*, 46, 98 (1977).
- (35) A. SCHWEIG et W. THIEL, *Ibid.*, 103, 1425 (1981).
- (36) K. BELADAS, QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange), sous presse (1986).
- (37) B. MAUCHE, Thèse de Doctorat d'Etat, Alger, U S T H B (1983).

## **CHAPITRE II**

DESCRIPTION DU FORMALISME D'UNE METHODE  
MNDO ADAPTEE AU CALCUL DES SPECTRES  
ELECTRONIQUES D'ABSORPTION ( M N D O /S)

1 . INTRODUCTION

2 . PRESENTATION DE LA METHODE M N D O

A . Equations de Roothaan et Hall

A . 1 . *équations de Hartree - Fock*

A . 2 . *L'approximation CLOA ou (LCAO) dans les équations de Hartree - Fock : équations de Roothaan et Hall*

B . *Approximation du recouvrement diatomique différentiel nul (RDDN ou NDDO)*

C . *L'approximation RDDN dans les équations de Roothaan et Hall*

C . 1 . *Simplification des éléments de la matrice S des recouvrements*

C . 2 . *Simplification des éléments de la matrice h monoélectronique de coeur*

C . 3 . *Simplification des éléments de la matrice G des répulsions biélectroniques*

C . 4 . *Forme générale des éléments de la matrice de Roothaan à l'approximation RDDN*

D . *Paramétrisation de Dewar et Thiel de la méthode MNDO*

D . 1 . *Intégrales biélectroniques monoatomiques*

D . 2 . *Intégrales biélectroniques diatomiques*

D . 3 . *Intégrales monoélectroniques de coeur*

D . 4 . *Répulsion de coeur*

E . *Energie électronique, Energie totale, Enthalpie de formation et Moment dipolaire*

- E . 1 . *Energie électronique*
- E . 2 . *Energie totale*
- E . 3 . *Enthalpie de formation*
- E . 4 . *Moment dipolaire*

3 . THEORIE MNDO DES SPECTRES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION

A . Fonctions d'onde électroniques associées aux états fondamental et excités dans le cadre de Hartree-Fock

B . Calcul des énergies électroniques associées aux états fondamental et excités dans le cadre de Hartree - Fock

B . 1 . *Expression de l'énergie électronique associée à l'état fondamental*

B . 2 . *Expression de l'énergie électronique associée aux états monoexcités*

C . Energie de transition verticale et moment de transition

C . 1 . *Energie de transition verticale*

C . 1 . 1 . *Expression de l'énergie de transition monoélectronique singulet-singulet et singulet - triplet dans le cadre de Hartree - Fock*

C . 1 . 2 . *Expression de l'énergie de transition monoélectronique singulet - singulet et singulet - triplet à l'approximation RDDN*

C . 2 . *Moment de transition et force d'oscillateur*

- 4 . AFFINEMENT DE LA THEORIE MNDO DES SPECTRES ELECTRO-  
NIQUES D'ABSORPTION PAR LA PRISE EN COMPTE EXPLICITE  
DE L'ENERGIE DE CORRELATION AU MOYEN DE LA METHODE  
D'INTERACTION DE CONFIGURATIONS
- A . Energie de corrélation et corrélation électronique
  - B . Principe et formalisme de la méthode d'interaction  
de configurations
  - C . Application de la méthode d'interaction de configura-  
tions à l'amélioration de la théorie MNDO des  
spectres électroniques d'absorption.
    - C . 1 . *Equations séculaires de la méthode d'inte-  
raction de configurations*
    - C . 2 . *Forme des éléments de la matrice énergie  
des états monoexcités à l'approximation du  
recouvrement diatomique différentiel nul*
    - C . 3 . *Equations séculaires de la spectroscopie  
électronique*
      - C . 3 . 1 . *Energie d'excitation verticale*
      - C . 3 . 2 . *Moment de transition*
    - C . 4 . *Résolution des équations séculaires de  
la spectroscopie électronique au moyen  
de la méthode de diagonalisation de  
GIVENS*
    - C . 5 . *Résolution des équations séculaires de  
la spectroscopie électronique au moyen  
de la méthode des perturbations de  
RAYLEIGH - SCHRÖDINGER*
      - C . 5 . 1 . *Principe de la méthode*
      - C . 5 . 2 . *Détermination approchée des énergies  
d'excitation verticales*
      - C . 5 . 3 . *Détermination approchée des coefficients  
des fonctions d'onde associées aux états  
excités*

5 . CONCLUSION

## 1 . INTRODUCTION

Nous développons, dans ce second chapitre, le formalisme d'une méthode quantique de calcul des spectres électroniques d'absorption présentant deux niveaux d'étude de la spectroscopie électronique.

Le calcul des principales caractéristiques du spectre d'absorption dans l'ultraviolet ou le visible d'une structure moléculaire se ramène à la résolution de l'équation de Schrödinger de ses états stationnaires. Pour l'état fondamental, cette équation est résolue dans le cadre de la méthode M N D O développée par Dewar et Thiel(1). L'équation de Schrödinger n'est pas résolue pour les états excités; ces derniers sont construits à partir des résultats obtenus pour la conformation géométrique de plus basse énergie de l'état fondamental.

Ce procédé ne nous permet par conséquent que le calcul de la fréquence et de l'intensité correspondant au maximum d'absorption d'une bande ou à la raie la plus intense d'une famille de raies dans le cas où le spectre présente une structure vibrationnelle visible.

Le nombre d'états excités pouvant être déduits de l'état fondamental est généralement élevé; plusieurs d'entre eux correspondent cependant à des énergies trop grandes et n'interviennent pas en spectroscopie électronique. On restreint donc le traitement quantique à un nombre limité de transitions.

Cette première étape qui néglige le rôle de la corrélation électronique dans les états excités conduit à un calcul approché des spectres électroniques.

Cette corrélation électronique joue cependant un rôle plus important dans les états excités qu'à l'état fondamental. Dans le deuxième niveau d'étude des spectres, nous en tenons compte explicitement.

Cette amélioration de la description des états excités déduits de l'état fondamental permet en principe un affinement du calcul des spectres dans le cadre de la méthode quantique utilisée.

Pour plus de simplicité, la technique semi-empirique mise en oeuvre sera dénommée dans la suite de ce texte :

méthode "M N D O" spectroscopie électronique " ou plus simplement encore M N D O/S. Cette désignation signifie qu'il s'agit d'une extension de la méthode M N D O à l'étude des spectres électroniques d'absorption.

## 2 . PRESENTATION DE LA METHODE M N D O

La méthode M N D O (modified neglect of diatomic differential overlap) a été développée en 1977 par Dewar et Thiel(1) en vue d'étudier la structure électronique et spatiale des états fondamentaux de molécules organiques et minérales contenant les atomes : H, B, C, N, O, F, Si, P, S et Cl.

Cette théorie repose sur les équations de Roothaan et Hall simplifiées au moyen de l'approximation du recouvrement diatomique différentiel nul : RDDN ou NDDO.

" L'applicabilité "de MNDO à l'étude de la géométrie, des énergies de formation et de la plupart des autres grandeurs physicochimiques des molécules est due pour une bonne

part au soin qu'ont apporté ces auteurs à sa paramétrisation. Elle est également due à la mise au point par Thiel d'un puissant programme FORTRAN de calcul permettant l'optimisation complète de la géométrie moléculaire en utilisant l'algorithme de DAVIDSON-FLETCHER et POWELL, qui permet la recherche des points minima d'une hypersurface.

DEWAR et THIEL, ont tenté, par le biais d'une interaction de configurations ne comptant que deux configurations, celle de l'état fondamental et une biexcitée de "notre" choix, d'améliorer la description de l'état fondamental. Elle s'est avérée peu crédible tant elle abaisse considérablement l'enthalpie de formation.

Signalons qu'il est prévu en outre dans le programme M N D O standard, l'optimisation de la géométrie des états monoexcités singulets représentés par une combinaison linéaire de trois configurations ainsi que celle des états biexcités singulets représentés par deux ou trois configurations qui s'est avérée insuffisante pour la description des états excités et des énergies d'excitation adiabatiques.

En 1980 SCHWEIG et THIEL proposent MNDOC(2) une nouvelle version de MNDO. MNDOC consiste en une reparamétrisation de MNDO pour les atomes H, B, N et O et dans laquelle ces auteurs introduisent de façon explicite la corrélation électronique par le biais d'une interaction de configurations, qui inclut des configurations bi, tri, ..., excitées et qui utilise les espaces configurationnels très étendus. MNDOC si elle redonne à peu de chose près les mêmes résultats que MNDO pour l'état fondamental s'avère cependant supérieure pour la description des états excités. Signalons enfin que dans le cadre

cette méthode SCHWEIG et THIEL ont déterminés l'énergie de promotion verticale de douze molécules dont le benzène et l'uridine sont les plus volumineuses.

### A . Equations de Roothaan et Hall

#### A . 1 . équations de Hartree-Fock

L'état fondamental d'un système moléculaire à nombre pair d'électrons ( $n = 2m$ ) et à couches fermées est décrit au moyen d'un déterminant  $\Psi(1,2,\dots,n)$  construit sur un ensemble orthonormé  $\{\psi_k, \bar{\psi}_k\}$  de  $n$  spin-orbitales moléculaires :

$$\Psi(1,2,\dots,m) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \dots \psi_k(2k-1) \bar{\psi}_k(2k) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m) \right| \quad (1)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer l'hamiltonien d'un système à  $n$  électrons et  $N$  noyaux est écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{nL} \Delta_i^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^m -\frac{Z_k e^2}{r_{ki}} + \sum_{i < j}^m \sum_{i,j}^m \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

L'énergie du système moléculaire est calculée selon la formule classique :

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (3)$$

En reportant dans (3) les expressions correspondantes de (1) et (2) et en intégrant sur les variables d'espace et de spin, il vient pour l'énergie du système moléculaire :

$$E\{\Psi\} = \sum_{k=1}^m 2h_{kk} + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \quad (4)$$

$h_{kk}$  est une intégrale monoélectronique de coeur

$$h_{kk} = \int_{E_1} \psi_k^*(1) h(1) \psi_k(1) d\tau_1 \quad (5)$$

$J_{kl}$  une intégrale biélectronique coulombienne

$$J_{kl} = \iint_{E_1, E_2} \psi_k^*(1) \psi_k(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_l^*(2) \psi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (6)$$

$K_{kl}$  une intégrale biélectronique d'échange

$$K_{kl} = \iint_{E_1, E_2} \psi_k^*(1) \psi_l(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_k(2) \psi_l^*(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7)$$

L'énergie définie en(4) est une fonctionnelle des orbitales moléculaires utilisées pour la construction du déterminant de Slater. Les meilleures orbitales moléculaires, sont celles qui rendent la fonctionnelle  $E \{ \psi_k \}$  minimale. Pour que l'énergie  $E \{ \psi_k \}$  soit un minimum par rapport aux  $\{ \psi_k \}$ , il faut qu'à un ensemble  $\{ \delta \psi_k \}$  de variation au premier ordre des fonctions  $\{ \psi_k \}$ , correspondent des variations d'énergie nulle au premier ordre et positive au second :

$$\delta E^1 = 0 \quad (8)$$

$$\delta E^2 > 0 \quad (9)$$

Le développement de la condition(8) sur un ensemble orthonormal complet de fonctions monoélectroniques conduit aux équations de Hartree-Fock :

$$F(1) \psi_k(1) = e_k \psi_k(1) \quad (10)$$

$$F(1) = h(1) + \sum_{l=1}^m (2 J_l(1) - K_l(1)) \quad (11)$$

$h(1)$  est l'hamiltonien monoélectronique de coeur

$$h(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2(1) + \sum_{k=1}^N -\frac{z_k e^2}{r_{k1}} \quad (12)$$

$J_\ell(1)$  l'opérateur coulombien de Hartree défini comme suit :

$$J_\ell(1) \psi_k(1) = \left[ \int_{E_2} \frac{e^2}{r_{12}} \psi_\ell^*(2) \psi_\ell(2) d\tau_2 \right] \psi_k(1) \quad (13)$$

$K_\ell(1)$  l'opérateur d'échange de Fock-Dirac défini comme suit :

$$K_\ell(1) \psi_k(1) = \left[ \int_{E_2} \frac{e^2}{r_{12}} \psi_\ell^*(2) \psi_k(2) d\tau_2 \right] \psi_\ell(1) \quad (14)$$

Les équations de Hartree-Fock formulées en (10) et (11) ne constituent qu'une condition d'extrémum de la fonctionnelle  $E \{ \psi_k \}$ .

Les équations de stabilité de Hartree-Fock, s'obtiennent, elles, par le développement sur l'ensemble orthonormal complet de fonctions monoélectroniques de la condition formulée en (9).

Signalons qu'il existe en mécanique quantique une branche consacrée à l'étude des instabilités des équations de Hartree-Fock.

#### A . 2 . L'approximation CLOA ou (LCAO) dans les équations de Hartree-Fock : équations de Roothaan et Hall

Si l'on introduit dans les équations de Hartree-Fock l'approximation LCAO :

$$\Psi_k = \sum_{r=1}^N C_{rk} \Psi_r \quad (15)$$

obtient les équations de Roothaan et Hall :

$$FC_k = e_k SC_k \quad (16)$$

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{t=1}^N \sum_{u=1}^N p_{tu} \left[ \langle r_s | t_u \rangle \cdot \frac{1}{2} \langle r_u | t_s \rangle \right] \quad (17)$$

$$S_{rs} = \int \Psi_r^*(1) \Psi_s(1) d\tau_1 \quad (18)$$

$$h_{rs} = \int_{E_1} \Psi_r^*(1) h(1) \Psi_s(1) d\tau_1 \quad (19)$$

$$p_{tu} = \sum_{k=1}^m 2 C_{kt}^* C_{ku} \quad (20)$$

$$\langle r_s | t_u \rangle = \iint_{E_1 E_2} \Psi_r^*(1) \Psi_s(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_t^*(2) \Psi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (21)$$

B . Approximation du recouvrement diatomique différentiel nul (RDDN ou NDDO)

L'approximation du recouvrement diatomique différentiel nul (RDDN ou NDDO) consiste à négliger tous les recouvrements différentiels  $\int \Psi_r(\nu) \Psi_s(\nu) d\tau_\nu$  pour lesquels les  $\Psi_r$  et  $\Psi_s$  sont respectivement centrées sur des atomes R et S différents. Cette approximation se formule comme suit :

$$\int \Psi_{r(R)}(\nu) \Psi_{s(S)}(\nu) d\tau_\nu = \delta_{RS} \int \Psi_{r(R)}(\nu) \Psi_{s(S)}(\nu) d\tau_\nu \quad (22)$$

$$\delta_{RS} = \begin{cases} 1 & R=S \\ 0 & R \neq S \end{cases}$$

C . L'approximation RDDN dans les équations de Roothaan et Hall

C . 1 . Simplification des éléments de la matrice S des recouvrements

Compte tenu de (22) les éléments  $S_{rs}$  définis en (18) pourront s'écrire :

$$S_{r(R) \Delta(S)} = \delta_{RS} \langle \chi(R) | \Delta(S) \rangle \quad (23)$$

Le RDDN annule toutes les intégrales de recouvrement diatomiques. Quant aux intégrales de recouvrement monoatomiques :

$$S_{r(R) \Delta(R)} = \langle \chi(R) | \Delta(R) \rangle \quad (24)$$

elles sont toutes nulles si l'on utilise une base orthogonalisée. Sur une base empirique de type Slater les intégrales  $S_{r(R) \Delta(R)}$  correspondant à des orbitales  $\varphi_r(n_r)$  et  $\varphi_\Delta(n_\Delta)$  de nombre quantiques  $n_r$  et  $n_\Delta$  différents, donc n'appartenant pas à la même couche, ne sont pas nulles. Cependant, si dans les molécules traitées, les atomes autres que l'hydrogène, ne contribuent à la base LCAO que par des OA de type ns np, toutes les intégrales de recouvrement monocentrés seront nulles. Dans ces conditions le RDDN réduira la matrice S à la matrice identité :

$$S = I \quad (25)$$

et l'équation de Roothaan et Hall prendra la forme d'une équation aux valeurs propres :

$$FC_k = e_k C_k \quad (26)$$

### C . 2 . Simplification des éléments de la matrice h monoélectronique de coeur

L'hamiltonien monoélectronique de coeur  $h(\mu)$  peut s'exprimer comme suit :

$$h(\nu) = \hat{T}(\nu) + \sum_T V_T(\nu) \quad (27)$$

Dans cette expression  $\hat{T}(\nu)$  représente l'opérateur associé à l'énergie cinétique de l'électron  $\nu$  et  $V_T(\nu)$  le potentiel créé sur cet électron par le Tième coeur du système moléculaire traité.

A partir de (27) les éléments diagonaux  $h_p(R)_p(R)$  et non diagonaux monocentres  $h_p(R)_p(R)$  et bicentres  $h_p(R)_s(S)$  de la matrice  $h$  peuvent s'écrire :

$$h_{r(R)r(R)} = \langle r(R) | \hat{T} + V_R | r(R) \rangle + \sum_{T \neq R} \langle r(R) | V_T | r(R) \rangle \quad (28)$$

$$h_{r(R)s(R)} = \langle r(R) | \hat{T} + V_R | s(R) \rangle + \sum_{T \neq R} \langle r(R) | V_T | s(R) \rangle \quad (29)$$

$$h_{r(R)s(S)} = \langle r(R) | \hat{T} + V_R + V_S | s(S) \rangle + \sum_{\substack{T \neq R \\ T \neq S}} \langle r(R) | V_T | s(S) \rangle \quad (30)$$

Le potentiel de coeur  $V_T(\nu)$  créé sur l'électron par le coeur de l'atome  $T$  étant un scalaire, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle r(R) | V_T | s(S) \rangle &= \int \frac{\varphi_r(\nu)}{r(R)} V_T(\nu) \frac{\varphi_s(\nu)}{s(S)} d\tau_\nu \\ &= \int_{E_r}^{E_s} V_T(\nu) \frac{\varphi_r(\nu)}{r(R)} \frac{\varphi_s(\nu)}{s(S)} d\tau_\nu \quad (31) \end{aligned}$$

et en introduisant le RDDN on a :

$$\langle r(R) | V_T | s(S) \rangle = \delta_{RS} \langle r(R) | V_T | s(S) \rangle \quad (32)$$

Nous poserons de plus :

$$U_{r(R)r(R)} = \langle r(R) | \hat{T} + V_R | r(R) \rangle \quad (33)$$

$$\beta_{r(R)s(R)} = \langle r(R) | \hat{T} + V_R | s(R) \rangle = 0 \quad r \neq s \quad (34)$$

$$\beta_{r(R)s(S)} = \langle r(R) | \hat{T} + V_R + V_S | s(S) \rangle \quad R \neq S \quad (35)$$

Les éléments non diagonaux  $\beta_{r s}$  sont approximativement proportionnels au recouvrement  $S_{r s}$ ; c'est la raison pour laquelle les éléments monocentres  $\beta_{r(R)s(R)}$  qui correspondent à un recouvrement  $S_{rs}$  nul ont été annulés.

En tenant compte de (32), (33), (34) et (35) les éléments de  $h$  prennent la forme :

$$h_{r(R)r(R)} = \mu_{r(R)r(R)} + \sum_{T \neq R} \langle r(R) | V_T | r(R) \rangle \quad (36a)$$

$$h_{r(R)s(R)} = \sum_{T \neq R} \langle r(R) | V_T | s(R) \rangle \quad (36b)$$

$$h_{r(R)s(S)} = \beta_{r(R)s(S)} \quad R \neq S \quad (36c)$$

### C . 3 . Simplification des éléments de la matrice $G$ des répulsions biélectroniques

Toute somme portant sur les OA de base peut être réordonnée en numérotant de façon consécutive toutes les OA  $r$  centrées sur un atome  $R$  donné; on peut donc écrire :

$$\sum_{r=1}^N \alpha_r \equiv \sum_R \sum_{r(R)} \alpha_{r(R)} \quad (37)$$

$\alpha_{r(R)}$  étant une variable indicée quelconque.

Introduisons l'identité (37) dans l'expression des  $G_{r s}$  :

$$G_{r(R)s(S)} = \sum_T \sum_{t(T)} \sum_U \sum_{u(U)} \left[ t u \left[ \langle r(R)s(S) | t(T)u(U) \rangle - \frac{1}{2} \langle r(R)u(U) | t(T)s(S) \rangle \right] \right] \quad (38)$$

Par ailleurs, après prise en compte de l'approximation du RDDN formulée en (22), les intégrales biélectroniques  $\langle r(R)s(S) | t(T)u(U) \rangle$  deviennent :

$$\langle r(R)s(S) | t(T)u(U) \rangle = \delta_{RS} \delta_{TU} \langle r(R)s(S) | t(T)u(U) \rangle \quad (39)$$

et les  $G_{r(R)s(S)}$  prennent la forme :

$$G_{r(R)s(S)} = \sum_T \sum_{t(T)} \sum_U \sum_{u(U)} p_{tu} \left[ \delta_{RS} \delta_{TU} \langle r(R)s(S) | t(T)u(U) \rangle - \frac{1}{2} \delta_{RU} \delta_{TS} \langle r(R)u(U) | t(T)s(S) \rangle \right] \quad (40)$$

En décomposant l'expression (40) en deux sommes et en supprimant les termes nuls on obtient :

$$G_{r(R)s(S)} = -\frac{1}{2} \sum_{t(S)} \sum_{u(R)} p_{tu} \langle r(R)u(R) | t(S)s(S) \rangle + \delta_{RS} \sum_T \sum_{t(T)} \sum_{u(T)} p_{tu} \langle r(R)s(S) | t(T)u(T) \rangle \quad (41)$$

Pour cette formule on distingue trois cas; le premier correspond aux éléments  $G_{r(R)r(R)}$  diagonaux monocentres monoorbitales et les deux autres aux éléments non diagonaux, c'est-à-dire biorbitales, monocentres  $G_{r(R)s(R)}$  et bicentres  $G_{r(R)s(S)}$ . On a pour ces trois cas les expressions suivantes :

$$G_{r(R)r(R)} = -\frac{1}{2} \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} p_{tu} \langle ru | tr \rangle + \sum_T \sum_{t(T)} \sum_{u(T)} p_{tu} \langle rr | tu \rangle \quad (42a)$$

$$G_{r(R)s(R)} = -\frac{1}{2} \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} p_{tu} \langle ru | ts \rangle + \sum_T \sum_{t(T)} \sum_{u(T)} p_{tu} \langle rs | tu \rangle \quad (42b)$$

$$G_{r(R)s(S)} = -\frac{1}{2} \sum_{t(S)} \sum_{u(R)} p_{tu} \langle ru | ts \rangle \quad R \neq S \quad (42c)$$

C . 4 . Forme générale des éléments de la matrice de Roothaan à l'approximation R D D N

Il suffit de rassembler en une seule série de formules les expressions (36) et (42). Cependant, nous sortirons des secondes sommes de (42a) et (42b) le terme correspondant à  $T = R$  et ce terme sera rassemblé avec la première somme de (42a) ou (42b). On posera de plus :

$$\langle r(R) | V_T | s(S) \rangle = V_{Trs} \quad (43)$$

On obtient ainsi :

$$F_{rr} = U_{rr} + \sum_{T \neq R} V_{Trr} + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} p_{tu} \left[ \langle rr | tu \rangle - \frac{1}{2} \langle ru | tr \rangle \right] + \sum_{T \neq R} \sum_{t(T)} \sum_{u(T)} p_{tu} \langle rr | tu \rangle \quad (44a)$$

$$F_{rs} = \sum_{T \neq R} V_{Trs} + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} p_{tu} \left[ \langle rs | tu \rangle - \frac{1}{2} \langle ru | ts \rangle \right] + \sum_{T \neq R} \sum_{t(T)} \sum_{u(T)} p_{tu} \langle rs | tu \rangle \quad (r, s) \in R \quad (44b)$$

$$F_{rs} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} \sum_{t(S)} \sum_{u(R)} p_{tu} \langle ru | ts \rangle \quad (r \in R, s \in S; R \neq S) \quad (44c)$$

D . Paramétrisation de la méthode M N D O

Les diverses intégrales restant dans les éléments de la matrice de Roothaan après introduction du RDDN ont été évaluées de façon empirique non analytique. La paramétrisation empirique de la plupart des intégrales à évaluer a été effectuée de sorte que MNDO soit apte à reproduire les grandeurs

physicochimiques caractérisant les états fondamentaux d'un grand nombre de composés organiques et minéraux.

En effet, les calculs MNDO réalisés par Dewar et Thiel sur un ensemble de molécules montrent que les énergies de formation, les chaleurs de réaction, les barrières de rotation, les stabilités des radicaux libres, les potentiels d'ionisation, les moments dipolaires et les géométries moléculaires sont en bon accord avec les données expérimentales.

La paramétrisation MNDO est tout à fait opposée à celle adoptée par Pople, Santry et Segal dans le cadre CNDO. Les derniers se sont essentiellement attachés à reproduire les résultats ab initio.

La paramétrisation MNDO est à un niveau plus évolué, le même que celui des méthodes de type Pariser-Parr-Pople. Selon Dewar et Thiel, cette procédure est de nature à corriger les simplifications dues au modèle RDDN et à tenir compte, quelque peu, de l'effet de corrélation.

#### D . 1 . *Intégrales biélectroniques monoatomiques*

Il s'agit des intégrales monoatomiques biélectroniques coulombiennes  $\langle rr|tt \rangle$  et biélectroniques d'échange  $\langle rt|rt \rangle$ . Dans le cadre MNDO, ces intégrales sont évaluées comme en méthode MINDO, 3(3) en utilisant un procédé(4) basé sur la méthode de Olear(5). Cette méthode consiste à paramétrer les énergies de divers états de valence d'un atome et de ses ions, de façon à ce que les valeurs théoriques reproduisent les valeurs spectroscopiques expérimentales.

## D . 2 . Intégrales biélectroniques diatomiques

Dewar et Thiel ont proposé un procédé empirique pour le calcul des intégrales biélectroniques diatomiques. Le procédé de Dewar et Thiel est basé sur l'idée suivante. Une intégrale diatomique de type  $\langle r_{(R)}(\nu) s_{(R)}(\nu) | t_{(S)}(\mu) u_{(S)}(\mu) \rangle$  représente l'énergie d'interaction entre une distribution de charges  $e \Psi_R(\nu) \Psi_B(\nu)$  centrée sur l'atome R et une autre distribution  $e \Psi_T(\mu) \Psi_U(\mu)$  centrée sur l'atome S. D'un point de vue classique une telle énergie est calculable à partir de l'interaction entre tous les moments multipolaires associés d'une part à la distribution  $e \Psi_R(\nu) \Psi_B(\nu)$  centrée sur R, et tous les moments multipolaires associés à la seconde distribution électronique  $e \Psi_T(\mu) \Psi_U(\mu)$  centrée sur S (6 - 8). En se basant sur ce concept classique, les intégrales biélectroniques diatomiques sont développées en une série d'interactions entre multipôles.

## D . 3 . Intégrales monoélectroniques de coeur

Les intégrales monocentres de coeur  $U_{rr}$  apparaissant dans (44a) ont été traitées par Dewar et Thiel comme des paramètres empiriquement adaptables. Les valeurs des  $U_{rr}$  ont donc été déterminées de façon à reproduire au mieux, les grandeurs expérimentales de l'état fondamental, pour une série de composés convenablement choisis.

Les intégrales de résonance de coeur  $\beta_{r s}$  sont évaluées, en méthode MNDO, selon un procédé analogue à celui utilisé dans le cadre CNDO ou INDO. Ce procédé consiste à supposer que les  $\beta_{r s}$  sont proportionnelles aux intégrales de recouvrement  $S_{r s}$ . La formule suivante est utilisée dans le cadre MNDO:

$$\beta_{R(R)S(S)} = \frac{1}{2} [\beta_{R(R)} + \beta_{S(S)}] S_{RS} \quad (45)$$

Cette formule diffère de celle utilisée dans le cadre CNDO par le fait que les paramètres  $\beta_R (R)$  dépendent à la fois du type d'atome R et du type de l'OA r centrée sur cet atome. Dewar et Thiel ont adapté ces paramètres empiriquement et ils ont montré que la distinction  $\beta_s$ ,  $\beta_p$  n'était pas nécessaire pour tous les atomes. Si l'on considère la seconde période du tableau de Mendeleiev, la paramétrisation de Dewar et Thiel conduit à admettre  $\beta_s(R) = \beta_p(R)$ , pour le bore, l'azote et l'oxygène et  $\beta_s(R) \neq \beta_p(R)$  pour le carbone et le fluor. Par contre pour la troisième période du tableau de Mendeleiev, Dewar et Thiel propose un seul paramètre  $\beta$  par atome pour le silicium, le phosphore, le soufre et le chlore.

Les intégrales de recouvrements sont calculées de façon analytique sur une base  $n_s$   $n_p$  d'OA de Slater. Les exposants  $\gamma_r$  de Slater sont dans le cadre MNDO traités comme des paramètres empiriquement adaptables. Pour le bore, le carbone, l'azote, l'oxygène, le fluor et le silicium, Dewar et Thiel ont choisi un exposant de Slater par atome ( $\gamma_s = \gamma_p$ ). Pour le phosphore, le soufre et le chlore Dewar et Thiel ont choisi un exposant de Slater par type d'atome et par type d'orbitale atomique ( $\gamma_s \neq \gamma_p$ ).

Les intégrales d'attraction entre coeurs et électrons  $V_{Tru}$  sont évaluées en MNDO selon un procédé semblable à celui utilisé dans le cadre CNDO et qui se traduit par la formule :

$$V_{Tr(R)u(R)} = - Z_T \langle r(R) u(R) | m_s(T) m_s(T) \rangle \quad (46)$$

dans laquelle  $\langle r u | n_s n_s \rangle$  désigne l'intégrale de répulsion biélectronique entre un électron décrit par la distribution  $r u$

centrée sur R et un autre électron décrit par la distribution  $n_S$  centrée sur T. L'expression de l'intégrale d'attraction de coeur représente l'énergie d'interaction entre une charge  $+Z_T e$  décrit par  $n_S$  et un électron  $-e$  décrit par  $\psi_{R\alpha}$ .

#### D . 4 . Répulsion de coeur

Les répulsions entre coeurs sont évaluées au moyen d'une formule dont la forme générale est la suivante :

$$E_{RS}^{\text{coeur}} = Z_R Z_S \langle n_S(R) n_S(R) | n_S(S) n_S(S) \rangle + f_3(d_{RS}) \quad (47)$$

Dans cette formule  $\langle n_S(R) n_S(R) | n_S(S) n_S(S) \rangle$  est l'intégrale de répulsion biélectronique entre deux électrons décrits respectivement, par les distributions  $n_S(R) n_S(R)$ , centrée sur R et  $n_S(S) n_S(S)$  centrée sur S. Le premier terme de la formule (47) généralise, en quelque sorte, le procédé utilisé pour le calcul des intégrales d'attraction coeur-électron. La fonction  $f_3(d_{RS})$  représente la répulsion entre les deux atomes neutres R et S. Cette répulsion s'annule lorsque  $d_{RS}$  tend vers l'infini. La fonction utilisée par Dewar et Thiel est de la forme générale :

$$f_3(d_{RS}) = Z_R Z_S \langle n_S(R) n_S(R) | n_S(S) n_S(S) \rangle \times [e^{-\alpha_R d_{RS}} + e^{-\alpha_S d_{RS}}] \quad (48)$$

Dans cette formule  $\alpha_R$  et  $\alpha_S$  sont des paramètres empiriquement adaptables et caractéristiques du type des atomes R et S. Signalons enfin que pour les paires (N,H) et (O,H), Dewar et Thiel ont employé une relation empirique différant, légèrement de celle donnée en (48).

E . Energie électronique, énergie totale, enthalpie de formation et moment dipolaire

E . 1 . Energie électronique

L'énergie électronique d'une molécule est calculée

comme suit :

$$E_{el}^{mol} = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s p_{rs} (F_{rs} + h_{rs}) \quad (49)$$

E . 2 . Energie totale

$$E_{tot}^{mol} = E_{el}^{mol} + \sum_{R < S} \sum E_{RS}^{coeur} \quad (50)$$

E . 3 . Enthalpie de formation

Quant à la chaleur de formation  $\Delta H_f^{mol}$  de la molécule, elle est obtenue à partir de l'énergie totale en soustrayant les énergies électroniques  $E_{el}^R$  et en ajoutant les chaleurs de formation expérimentales  $\Delta H_f^R$ , des atomes dans la molécule.

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_R E_{el}^R + \sum_R \Delta H_f^R \quad (51)$$

E . 4 . Moment dipolaire

Dans le cadre MNDO comme dans le cadre CNDO/2, le moment dipolaire se présente sous la forme d'une somme de deux termes :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{ponctuel}} + \vec{\mu}_{\text{hybridation}} \quad (52)$$

Le moment dipolaire ponctuel est déduit de la distribution ponctuelle des charges sur les atomes de la molécule. La contribution au moment dipolaire total due à la charge se calcule dans le cadre MNDO comme suit :

$$\vec{\mu}_{\text{ponctuel}} = 4,803 \sum_T (Z_T - P_{TT}) \vec{R}_T \quad (53)$$

Le moment dipolaire d'hybridation résulte de la non-coïncidence du barycentre de la distribution électronique et de l'atome T avec ses coordonnées. La projection du moment dipolaire d'hybridation sur l'axe  $w = x, y$  ou  $z$  se présente dans le cadre MNDO, sous forme d'une somme de deux sommes, l'une portant sur tous les atomes R de la molécule de la deuxième période, l'autre somme porte sur tous les atomes S de la molécule appartenant à la troisième période :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{hyb. } w} = & -469,56193322 \sum_R \frac{(P_{2s(R)} P_{2p(R)})^{5/2}}{(P_{2s(R)} + P_{2p(R)})^6} P_{2s(R)} 2p_w(R) \\ & -2629,54682607 \sum_S \frac{(P_{3s(S)} P_{3p(S)})^{7/2}}{(P_{3s(S)} + P_{3p(S)})^8} P_{3s(S)} 3p_w(S) \quad (54) \end{aligned}$$

$P_{ns(A)} n p_w(A)$  est l'ordre de la liaison entre les orbitales atomiques  $ns$  et  $np_w$  de l'atome A .

Sous forme plus condensée, la projection du moment dipolaire d'hybridation sur l'axe  $w = x, y$  ou  $z$  s'écrit :

$$\mu_{\text{hyb. } w} = - \sum_T C(n^*) \frac{(P_{ns(T)} P_{np(T)})^{(2n^*+1)/2}}{(P_{ns(T)} + P_{np(T)})^{(2n^*+2)}} P_{ns(T)} n p_w(T) \quad (55)$$

$C(n^*)$  est une constante propre à la période .

### 3 . THEORIE MNDO DES SPECTRES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION

Par absorption d'un quantum d'énergie convenable  $h\nu$ , la molécule passe de son état fondamental d'énergie  $\mathcal{E}$  à un état excité d'énergie  $\mathcal{E}'$  telle que :

$$h\nu = \mathcal{E}' - \mathcal{E} \quad (55)$$

En accord avec le principe de Franck-Condon qui suppose que l'énergie cinétique due à la vibration des noyaux de la molécule et à la rotation de celle ci autour de son centre de gravité est la même au début et à la fin de l'absorption et l'approximation de Born-oppenheimer où l'énergie totale de la molécule apparaît comme la somme de l'énergie potentielle nucléaire et de l'énergie cinétique vibration-rotation des noyaux, la différence entre les énergies totales des deux états excité et fondamental formulée en(55) peut être ramenée à celle des énergies potentielles nucléaires :

$$\mathcal{E}' - \mathcal{E} \approx \mathcal{U}' - \mathcal{U} \quad (56)$$

où  $\mathcal{U}'$  et  $\mathcal{U}$  représentent les énergies potentielles nucléaires des états excité et fondamental .

La détermination de l'énergie potentielle nucléaire s'obtient par la résolution de l'équation de Schrödinger simplifiée suivante :

$$(T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{mn}) \Psi_{\text{électronique}}(e, n) = \mathcal{U}(e, n) \Psi_{\text{électronique}}(e, n) \quad (57)$$

où  $T_e$  est l'opérateur énergie cinétique électronique

- $V_{en}$  l'opérateur énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux
- $V_{ee}$  l'opérateur énergie potentielle de répulsion électronique
- $V_{nn}$  l'opérateur énergie potentielle de répulsion nucléaire

Pour une conformation nucléaire donnée de la molécule, c'est-à-dire une position particulière des noyaux supposés fixes, la répulsion électrostatique nucléaire se calcule comme suit :

$$V_{nn} = \sum_{k < l}^N \sum_{l}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} \quad (58)$$

où  $Z_k e$  est la charge du noyau  $k$

$Z_l e$  la charge du noyau  $l$

$R_{kl}$  la distance entre les noyaux  $k$  et  $l$

et  $N$  le nombre de noyaux dans la molécule

$V_{nn}$  est la somme sur tous les couples ordonnés de répulsion nucléaire de la molécule .

Selon Franck-Condon la géométrie de la molécule est la même au début et à la fin de l'absorption. L'une des conséquences est que lors de l'absorption, le potentiel de répulsion nucléaire de l'état excité reste le même que celui de l'état fondamental .

$$h\nu(e', e, n) \simeq E'_{\text{élec.}}(e', n) - E_{\text{élec.}}(e, n) \quad (65)$$

Ce résultat signifie que la détermination de la position d'une raie du spectre électronique dans le cadre du principe de Franck-Condon et de l'approximation de Born-Oppenheimer, nécessite la seule connaissance des énergies électroniques des états de départ et d'arrivée calculées pour la conformation nucléaire de la molécule correspondant à cette raie (ou état de transition).

#### A . Fonctions d'onde électroniques associées aux états fondamental et excités dans le cadre de Hartree-Fock

La théorie des orbitales moléculaire développée entre 1927 et 1929 par Hund, Lennard-Jones et Mulliken(9), n'est que l'extension du concept des orbitales atomiques dans les atomes polyélectroniques aux molécules.

Tout comme une orbitale atomique, l'orbitale moléculaire est une fonction monoélectronique incluant une composante spatiale  $\psi$  et une composante de spin  $\alpha$  ou  $\beta$  dans un produit de sorte à obtenir deux spin-orbitales notées conventionnellement :

$$\psi_{\alpha} \equiv \psi \quad \text{et} \quad \psi_{\beta} \equiv \bar{\psi} \quad (66)$$

est caractérisée par sa propre énergie.

Dans le cadre de cette théorie, la minimisation de l'énergie de l'état fondamental d'une molécule, fournit, lorsqu'on donne une base de  $n$  orbitales atomiques,  $n$  fonctions moléculaires décrivant le comportement des électrons individuels dans le champ de tous les autres électrons et par tous les noyaux atomiques de la molécule :

$$\{ \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m \} \quad (67)$$

A cet ensemble des  $n$  fonctions d'espace correspond un ensemble de  $2n$  spin-orbitales :

$$\{ \Psi_1, \overline{\Psi}_1, \Psi_2, \overline{\Psi}_2, \dots, \Psi_m, \overline{\Psi}_m \} \quad (68)$$

Si la molécule contient  $2m$  électrons, l'énergie la plus basse correspond à la répartition des électrons par paires sur  $m$  orbitales moléculaires les plus basses.

Dans cette configuration électronique, les  $2m$  spin-orbitales occupées sont dites réelles, les  $(2n - 2m)$  restantes sont dites virtuelles.

Ce n'est évidemment pas la seule distribution électronique possible. Il existe plusieurs autres configurations électroniques de la molécule, elles correspondent aux divers modes de répartition des  $2m$  électrons sur les  $2n$  spin-orbitales. Ces configurations électroniques s'obtiennent en utilisant les spin-orbitales réelles et virtuelles. L'énergie de chacune d'elles sera par conséquent supérieure à celle qui n'inclut que les spin-orbitales réelles.

La fonction d'onde envisagée pour la description d'une configuration électronique de la molécule, dans le cadre de Hartree-Fock, est un déterminant de Slater ou une combinaison de déterminants de Slater de sorte que cette fonction soit fonction propre du carré du moment total de Spin  $\vec{S}^2$  de la molécule et de la projection  $S_3$  de  $\vec{S}$  sur un axe  $OZ$  quelconque, avec des valeurs propres calculées à partir de la configuration électronique considérée et correspondant à sa multiplicité de Spin.

Le ou les déterminants qui figurent dans la fonction d'onde sont construits sur la base des orbitales moléculaires incluses dans la configuration électronique.

La structure déterminantale est l'une des plus simples qui tiennent compte de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à la permutation de toute paire électronique .

L'ensemble des fonctions déterminantales de Slater associées à toutes les configurations électroniques susceptibles d'être imaginées à partir des orbitales moléculaires obtenues lors du calcul de l'état fondamental, constitue le spectre propre des opérateurs de Spin  $\vec{S}^2$  et  $S_z$  .

L'hamiltonien non relativiste  $\mathcal{H}$  de la molécule, commute avec les opérateurs  $\vec{S}^2$  et  $S_z$  car n'agit pas sur la même partie de la fonction d'onde que ces derniers;  $\mathcal{H}$  agit sur la partie d'espace,  $\vec{S}^2$  et  $S_z$  agissent sur celle de Spin.

Nous savons par ailleurs que si deux opérateurs commutent, ils possèdent au moins un ensemble complet de fonctions propres communes. Ceci veut dire que les fonctions déterminantales de Slater peuvent représenter les états réels de la molécule.

La configuration de plus basse énergie répond à la configuration de l'état fondamental; toutes les autres sont attribuées aux états excités.

Si  $x$  est le nombre de spin-orbitales virtuelles engagées dans une configuration électronique donnée, il lui correspond  $(2m - x)$  spin-orbitales réelles. Par conséquent l'ensemble des configurations électroniques peut être divisé en plusieurs sous-ensembles de configurations. On distinguera un sous-ensemble

de configurations d'un autre par leurs nombres d'électrons sur les orbitales virtuelles.

On définit ainsi plusieurs types de configurations:

- pour  $x = 0$  ; on a une configuration unique, c'est celle de l'état fondamental.
- pour  $x = 1$  ; on définit l'ensemble des configurations monoexcitées, car elles résultent de l'excitation d'un seul électron de l'état fondamental.
- pour  $x = 2$  ; on définit l'ensemble des configurations biexcitées. Elles correspondent à l'excitation de deux électrons de l'état fondamental.

Les configurations biexcitées sont elles mêmes de plusieurs types : les deux électrons peuvent aller d'une même orbitale réelle ou de deux orbitales réelles différentes et aboutir sur la même orbitale virtuelle ou sur deux orbitales virtuelles distinctes.

- pour  $x = 3$  ; on parle de configurations triexcitées et ainsi de suite.

Notons enfin qu'à chaque type de configurations correspond une ou plusieurs multiplicités de spin.

Dans ce travail le traitement est restreint aux configurations monoexcitées, généralement suffisant pour le calcul de l'essentiel des spectres électroniques d'absorption.

Dans la fonction déterminantale de Slater associée à la configuration électronique de l'état fondamental, les niveaux d'énergie étant doublement occupés, les  $m$  fonctions de plus basse énergie sont utilisées deux fois. Cette fonction d'onde notée  ${}^1\Psi_0$  a la forme classique suivante :

$${}^1\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2m!}} \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \psi_i(2i-1) \bar{\psi}_i(2i) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m) \right| \quad (69)$$

En n'utilisant plus qu'une seule fois la fonction réelle  $\psi_i$  et en introduisant en compensation une fonction virtuelle  $\psi_j$ , ce qui correspond au passage d'un électron de l'une des deux spin-orbitales  $\bar{\psi}_i$  à l'une des deux spin-orbitales  $\psi_j$ , on obtient quatre configurations monoexcitées représentées par les fonctions déterminantales de Slater suivantes :

$${}^1\Psi_{i \rightarrow j}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2m!}} \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \psi_i(2i-1) \bar{\psi}_j(2i) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m) \right| - \frac{1}{\sqrt{2m!}} \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \bar{\psi}_i(2i-1) \psi_j(2i) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m) \right| \right] \quad (70)$$

$${}^3\Psi_{i \rightarrow j}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2m!}} \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \psi_i(2i-1) \bar{\psi}_j(2i) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m) \right| + \frac{1}{\sqrt{2m!}} \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \bar{\psi}_i(2i-1) \psi_j(2i) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m) \right| \right] \quad (71)$$

$${}^3\Psi_{i \rightarrow j}^3 = \frac{1}{\sqrt{2m!}} \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \psi_i(2i-1) \psi_j(2i) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m) \right| \quad (72)$$

$${}^3\Psi_{i \rightarrow j}^4 = \frac{1}{\sqrt{2m!}} \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \bar{\psi}_i(2i-1) \bar{\psi}_j(2i) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m) \right| \quad (73)$$

${}^1\Psi_{i \rightarrow j}^1$  correspond à un état monoexcité singulet (le spin total étant nul).

${}^3\Psi_{i \rightarrow j}^2$ ,  ${}^3\Psi_{i \rightarrow j}^3$ ,  ${}^3\Psi_{i \rightarrow j}^4$  à un état monoexcité triplet (le spin total étant égal à 1).

Chaque monoexcitation fournit un état monoexcité singulet et un état monoexcité triplet.

Le nombre de monoexcitations possibles  $N$  est le produit du nombre d'orbitales réelles et du nombre d'orbitales virtuelles :

$$N = n \times (n - m) \quad (74)$$

nous avons par conséquent :

$N$  états monoexcités singulets

et  $N$  états monoexcités triplets

Le nombre de configurations monoexcitées  $M$  est le produit du nombre de spin-orbitales réelles et du nombre de spin-orbitales virtuelles :

$$M = 2m \times (2n - 2m) \quad (75)$$

Nous avons par conséquent :

$N$  configurations monoexcitées singulètes et  $3N$  ou  $(M - N)$  configurations monoexcitées triplètes.

B. Calcul des énergies électroniques associées aux états fondamental et excités dans le cadre de Hartree-Fock

L'énergie électronique du lième état de la molécule est calculée selon la formule classique :

$$E_{\ell}^{2s+1} = \left\langle \Psi_{\ell}^{2s+1} \left| \hat{H} \right| \Psi_{\ell}^{2s+1} \right\rangle \quad (76)$$

où  $\mathcal{H}$  est l'opérateur énergie électronique défini en (2) et où  ${}^{2s+1}\Psi_{\mathcal{L}}$  est la fonction d'onde électronique associée au  $i$ ème état. Dans le cadre de Hartree-Fock  ${}^{2s+1}\Psi_{\mathcal{L}}$  est, suivant le cas, un déterminant de Slater ou une combinaison de déterminants de Slater.

### B . 1 . Expression de l'énergie électronique associée à l'état fondamental

L'expression de l'énergie électronique associée à l'état fondamental est donnée en (4).

En tirant des deux sommes de l'expression formulée en (4), les termes portant sur le  $i$ ème niveau, il vient :

$${}^1E_0 = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m 2h_{kk} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^m (2J_{kl} - K_{kl}) + 2h_{ii} \\ + 2 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m (2J_{ki} - K_{ki}) + J_{ii} \quad (77)$$

$${}^1E_0 = E_0^k + 2h_{ii} + 2 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m (2J_{ki} - K_{ki}) + J_{ii} \quad (78)$$

où  $E_0^k$  est l'énergie électronique de la molécule portant sur tous les niveaux sauf le  $i$ ème.

### B . 2 . Expression de l'énergie électronique associée aux états monoexcités

En reportant dans (76) les expressions correspondantes de (2) et (70), (71), (72) et (73) et en intégrant sur les variables d'espace et de spin, il vient pour l'énergie électronique des états monoexcités :

$$\begin{aligned}
 {}^{2S+1}E_{i \rightarrow j}^{1,2,3,4} &= E_0^k + h_{ii} + h_{jj} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m (2J_{kj} - K_{kj}) \\
 &+ \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i \\ k \neq j}}^m (2J_{ki} - K_{ki}) + J_{ij} + (1-2S) K_{ij} \quad (79)
 \end{aligned}$$

C . Energie de transition verticale et moment de transition

C . 1 . Energie de transition verticale

L'équation (65) montre qu'au passage de l'état fondamental, c'est-à-dire de la répartition électronique  $e$  de plus basse énergie, à un état excité, c'est-à-dire à une nouvelle répartition électronique  $e'$  de la molécule, correspondent plusieurs fréquences. Ces fréquences correspondent elles-mêmes aux divers jeux de données de l'ensemble  $n$  des coordonnées des  $n$  noyaux de la molécule, c'est-à-dire aux diverses données de la géométrie moléculaire. Leur point commun qui est d'appartenir à la même transition électronique  $e \rightarrow e'$ , fait qu'elles appartiennent aux raies d'une même bande d'absorption.

Les transitions électroniques  $e \rightarrow e'$ , considérées, dans le cadre de ce travail, sont de deux types :

- celles qui correspondent au passage de l'état fondamental singulet à un état monoexcité singulet et qui sont dites transitions monoélectroniques singulet - singulet .

- celles qui correspondent au passage de l'état fondamental singulet à un état monoexcité triplet et qui sont dites transitions monoélectroniques singulet - triplet .

Par conséquent, le spectre que nous calculons se compose de  $2N$  bandes,  $N$  bandes du premier type de transitions électroniques, les  $N$  autres du second.

Les orbitales d'espace qui servent à la construction des fonctions déterminantales de Slater associées aux états fondamental et excités sont déduites de la condition de minimum de l'énergie potentielle de l'état fondamental. Par conséquent, les énergies électroniques associées aux états fondamental et excités sont calculées pour la géométrie moléculaire d'équilibre que nous notons  $n_0$ .

Pour chacune des transitions électroniques  $e \rightarrow e'$  considérées, le calcul de la différence :

$$E'(e', n_0) - E(e, n_0) \quad (80)$$

peut être comparé à la fréquence ou la longueur d'onde du maximum d'absorption de la bande correspondante.

C . 1 . 1 . *Forme de l'énergie de transition mono-électronique singulet - singulet et singulet - triplet dans le cadre de Hartree-Fock*

L'énergie mise en jeu lors de la transition  ${}^1\Psi_0 \rightarrow {}^{2S+1}\Psi_{i \rightarrow j}^{1,2,3,4}$  prend la forme :

$${}^{2S+1}E_{i \rightarrow j} - E_0 = h_{jj} - h_{ii} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m (2J_{kj} - K_{kj}) - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m (2J_{ki} - K_{ki}) + J_{ij} - J_{ii} + (1-2S)K_{ij} \quad (81)$$

Pour rendre cette expression d'une utilisation plus facile, en y introduit les énergies orbitales  $e_j$  et  $e_i$ . L'énergie de la lième orbitale moléculaire se définit comme suit:

$$e_l = h_{ll} + \sum_{k=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \quad (82)$$

on utilise de plus le fait que :

$$J_{ii} = K_{ii} \quad (83)$$

$${}^{2S+1}E_{i \rightarrow j}^{1,2,3,4} - E_0 = e_j - e_i - J_{ij} + 2(1-S)K_{ij} \quad (84)$$

C . 1 . 2 . Forme de l'énergie de transition mono-électronique singulet - singulet et singulet - triplet à l'approximation RDDN

En tenant compte des expressions (6), (7), (15), (37) et (39) successivement, celle formulée en (84) devient :

$${}^{2S+1}E_{i \rightarrow j}^{1,2,3,4} - E_0 = e_j - e_i - \sum_R \sum_{\alpha(R)} \sum_{\lambda(R)} \sum_T \sum_{\lambda(T)} \sum_{\mu(T)} C_{\alpha i} C_{\mu j} [C_{\lambda i} C_{\lambda j} - 2(1-S)C_{\lambda j} C_{\lambda i}] \langle r_s | t_u \rangle \quad (85)$$

C . 2 . Moment de transition et force d'oscillateur

Le moment de transition est une grandeur de structure mesurant l'aptitude qu'a la lumière à modifier le nuage électronique de la molécule soumise à une radiation électromagnétique. Il s'exprime selon la formule :

$$\vec{M}_{i \rightarrow j} = \left\langle {}^1\Psi_{i0} \left| \sum_{i=1}^{2m} -e \vec{r}_i \right| {}^1\Psi_{i \rightarrow j} \right\rangle \quad (86)$$

où  $\vec{r}_i$  représente le vecteur position du ième électron.

En reportant dans (86) les expressions correspondantes de (69) et (70) et en intégrant sur les variables d'espace et de spin, il vient :

$$\vec{M}_{i \rightarrow j} = -e\sqrt{2} \langle \psi_i | \vec{r} | \psi_j \rangle \quad (87)$$

A l'approximation LCAO et lorsque les orbitales d'un atome donné sont numérotées de façon consécutive, le moment de transition s'écrit :

$$\vec{M}_{i \rightarrow j} = -e\sqrt{2} \sum_T \sum_{t(T)} \sum_{\mu(U)} \sum_{\nu(U)} c_{ti} c_{\nu j} \langle \psi_{t(T)} | \vec{r} | \psi_{\nu(U)} \rangle \quad (88)$$

A l'approximation RDDN, il s'écrit :

$$\vec{M}_{i \rightarrow j} = -e\sqrt{2} \sum_T \sum_{t(T)} \sum_{\mu(T)} c_{ti} c_{\mu j} \langle \psi_{t(T)} | \vec{r} | \psi_{\mu(T)} \rangle \quad (89)$$

L'approximation RDDN élimine toutes les intégrales monélectroniques bicentres, il ne reste que les monocentres.

Le vecteur  $\vec{r}$  repérant la position d'un électron par rapport à l'origine moléculaire s'exprime en fonction des vecteurs repérant la position d'un atome T ( $\vec{R}_T$ ) à partir de cette dernière et la position de l'électron  $\vec{P}_T$  à partir du centre de l'atome T selon la relation :

$$\vec{r} = \vec{R}_T + \vec{P}_T \quad (90)$$

L'équation (89) devient alors :

$$\begin{aligned} \vec{M}_{i \rightarrow j} = & -e\sqrt{2} \sum_T \sum_{t(T)} \sum_{u(T)} c_{ti} c_{uj} \langle \Psi_{t(T)} | \vec{R}_T | \Psi_{u(T)} \rangle \\ & -e\sqrt{2} \sum_T \sum_{t(T)} \sum_{u(T)} c_{ti} c_{uj} \langle \Psi_{t(T)} | \vec{P}_T | \Psi_{u(T)} \rangle \quad (91) \end{aligned}$$

La première somme triple de l'équation(91) représente le moment de transition dans le cadre des méthodes à RDN. La seconde, est l'apport des méthodes à RDDN à ce dernier.

Nous donnons ci-après, le tableau des diverses intégrales monoélectroniques monoatomiques qui apparaissent dans le moment de transition à l'approximation RDDN pour une base LCAO ne contenant que des OA ns np.

	ns	np x	np y	np z
ns	$\langle ns   \vec{P}   ns \rangle = \vec{0}$			
np x	$\langle np_x   x   ns \rangle \neq 0$ $\langle np_x   y   ns \rangle = 0$ $\langle np_x   z   ns \rangle = 0$	$\langle np_x   \vec{P}   np_x \rangle = 0$		
np y	$\langle np_y   x   ns \rangle = 0$ $\langle np_y   y   ns \rangle \neq 0$ $\langle np_y   z   ns \rangle = 0$	$\langle np_y   \vec{P}   np_x \rangle = \vec{0}$	$\langle np_y   \vec{P}   np_y \rangle = \vec{0}$	
np z	$\langle np_z   x   ns \rangle = 0$ $\langle np_z   y   ns \rangle = 0$ $\langle np_z   z   ns \rangle \neq 0$	$\langle np_z   \vec{P}   np_x \rangle = \vec{0}$	$\langle np_z   \vec{P}   np_y \rangle = \vec{0}$	$\langle np_z   \vec{P}   np_z \rangle = \vec{0}$

La projection du moment de transition sur l'axe  $\omega = x, y$  ou  $z$  aura alors la forme :

$$M_{i \rightarrow j} \cdot \omega = -e \sqrt{2} \sum_T \sum_{k(T)} C_{ki} C_{kj} \omega_T - e \sqrt{2} \sum_T (C_{ns(T)i} C_{npw(T)j} + C_{npw(T)i} C_{ns(T)j}) \times \langle m_s(T) | w(T) | m_{pw}(T) \rangle \quad (92)$$

Le calcul, en coordonnées sphériques, des intégrales monoélectroniques intervenant dans le moment de transition à l'approximation RDDN pour une base LCAO ne contenant que des OA ns np de type Slater donne :

$$\langle m_s | w | m_{pw} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} (2n^* + 1) \frac{(4 \int_{ms} \int_{mpw})^{(2n^*+1)/2}}{(\int_{ms} + \int_{mpw})^{(2n^*+2)}} a_0 \quad (93)$$

où  $\int$  représente l'exposant de Slater .

Signalons enfin que la force d'oscillateur est proportionnelle au carré du module du moment de transition .

#### 4 . AFFINEMENT DE LA THEORIE MNDO DES SPECTRES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION PAR LA PRISE EN COMPTE EXPLICITE DE L'ENERGIE DE CORRELATION AU MOYEN DE LA METHODE D'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

##### A . Energie de corrélation et corrélation électronique

L'énergie de corrélation a été définie en 1963 par E. Clementi (9) comme étant la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie calculée par la méthode de Hartree - Fock :

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{Hartree - Fock}} \quad (94)$$

Le défaut du cadre de Hartree-Fock provient du fait que le vrai potentiel coulombien d'interaction électronique  $\sum_{i < j}^{2m} \sum_{l=1}^{2m} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|}$  intervenant dans l'hamiltonien non relativiste est remplacé par un potentiel moyen  $\sum_{l=1}^{2m} V_{\text{moyen}}(i)$  monoélectronique.

Dans cette substitution, l'interaction de chaque électron de l'atome ou de la molécule avec tous les autres est remplacée par l'interaction avec un champ moyen créé par la totalité des autres électrons .

Le mouvement des électrons dans l'atome et la molécule est corrélé à tout instant. La méthode de Hartree-Fock ne tient compte de la corrélation électronique que de façon moyenne. Si la méthode de Hartree-Fock permet d'atteindre les 99% de l'énergie non relativiste, le 1% d'erreur restant entaché parfois de 48% l'énergie d'une liaison (cas de la molécule  $N_2$ ). L'erreur liée à l'approximation de Hartree-Fock est difficile à négliger dans ce cas.

La prise en compte explicite de l'énergie de corrélation est l'une des voies possibles qui permet d'améliorer le cadre approché de Hartree-Fock.

Il existe plusieurs approches permettant de tenir compte de l'énergie de corrélation dans les atomes et molécules

au moyen de la méthode des interactions de configurations. Parmi ces méthodes nous pouvons citer celle qui utilise les orbitales naturelles, les méthodes appelées, pair theories, many-body perturbation theory, conventional perturbation theory, configuration interaction perturbation theory, la méthode d'interaction multi-configurationnelle, etc.

Dans le cadre de ces méthodes, le nombre de termes à introduire augmentant de façon considérable par rapport à celui de la méthode de Hartree-Fock, fait que la plupart de ces traitements sont difficiles à mettre en oeuvre dès que la taille de la molécule est quelque peu volumineuse, si bien qu'on doit se contenter le plus souvent d'un nombre limité de termes.

Outre l'introduction d'un nombre extrêmement élevé de termes dans ces méthodes, l'évaluation de chacun nécessite généralement un grand nombre de calculs fastidieux. Etant donné leur nombre et leur complexité, ces calculs ne peuvent être effectués que par des ordinateurs très puissants et uniquement pour des petites molécules.

La méthode d'interaction de configurations appelée également méthode de superposition des configurations est le procédé le plus usuel. Cette technique s'est souvent avérée efficace en donnant une précision suffisante.

Actuellement, la plupart des autres traitements sont de plus en plus souvent employés pour le calcul des systèmes moléculaires de faible taille tant pour les états excités que pour l'état fondamental.

## B . Principe et formalisme de la méthode d'interaction de configurations

La méthode d'interaction de configurations supprime les défauts principaux de la fonction d'onde à un seul déterminant. La fonction d'onde totale est alors écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondant à un certain nombre de configurations électroniques :

$$\Phi_K = \sum_L C_{LK} \Psi_L \quad (95)$$

La configuration unique, constitue dans le cas général une approximation insuffisante de l'état. Pour améliorer la description des états moléculaires, on combine les diverses configurations qui leurs sont associées.

La méthode d'interaction de configurations est une méthode LCAO dans laquelle les orbitales sont des fonctions déterminantales. Par conséquent les coefficients  $C_{LK}$  peuvent être déterminés par la méthode variationnelle.

Le principe variationnel consiste à minimiser l'énergie  $E_K$  du  $k$ ème état après interaction de configurations par rapport aux coefficients  $C_{LK}$ . En fait dans le cadre de ce principe, seule la condition d'extrémum est développée :

$$\left( \frac{\partial \langle \Phi_K | \mathcal{H} | \Phi_K \rangle}{\partial C_{LK}} \right) = 0 \quad \forall L \quad (96)$$

Le développement de l'équation(96) permet d'aboutir au système d'équations suivant :

$$\sum_L C_{LK} \left[ \langle \Psi_K | \mathcal{H} | \Psi_L \rangle - E_K \langle \Psi_K | \Psi_L \rangle \right] = 0 \quad (97)$$

Sous forme plus condensée, il peut s'écrire :

$$\sum_L C_{LK} \left[ H_{KL} - E_K \delta_{KL} \right] = 0 \quad (98)$$

Le système d'équations linéaires homogènes précédent n'admet de solutions non triviales que si son déterminant séculaire est nul :

$$\left| H_{KL} - E_K \delta_{KL} \right| = 0 \quad (99)$$

Aux équations (98) et (99) correspond l'équation séculaire :

$$H C_K = E_K C_K \quad (100)$$

La résolution de l'équation séculaire(100) fournit l'énergie des états moléculaires après interaction de configurations et les coefficients des fonctions d'onde qui leurs sont associées.

Le principe variationnel sur une base étendue revient à un traitement rigoureux de l'équation de Schrödinger. Cela signifie que si le nombre de configurations prises en compte dans l'équation(95) est infini, l'énergie de corrélation sera exactement atteinte ou que l'énergie calculée pour chaque état sera l'énergie exacte non relativiste, comme ci l'équation

de Schrödinger avait été rigoureusement résolue.

C . Application de la méthode d'interaction de configurations à l'amélioration de la théorie MNDO des spectres électroniques d'absorption

C . 1 . Equations séculaires de la méthode d'interaction de configurations

L'espace configurationnel que nous considérons comprend la configuration de l'état fondamental  ${}^1\Psi_0$  et toutes les configurations monoexcitées singulètes  ${}^1\Psi_{i \rightarrow j}$  et triplètes  ${}^3\Psi_{i \rightarrow j}$  possibles.

c'est-à-dire  $i = 1, 2, \dots, m$   
et  $j = m + 1, m + 2, \dots, n$

Pour calculer les éléments  $H_{\kappa\lambda}$  de la matrice d'interaction de configurations qui est aussi dite matrice énergie, il faut tenir compte de deux théorèmes :

- le premier est celui de Brillouin, qui dit que si l'on utilise les orbitales moléculaires de Hartree - Fock, les configurations monoexcitées n'interagissent pas avec l'état fondamental. Ce théorème se formule comme suit :

$$\langle {}^1\Psi_0 | \hat{O} | \Psi_{i \rightarrow j} \rangle = 0 \quad (101)$$

où  $\hat{O}$  est un opérateur quelconque (le cas qui nous intéresse étant celui pour lequel l'opérateur est l'hamiltonien non relativiste).

Par conséquent, l'état fondamental dans le cadre de ce travail reste inchangé. Pour l'améliorer, il faudrait introduire des configurations pluriexcitées.

- le second théorème dit que des configurations de multiplicité de spin différentes n'interagissent pas entre-elles. Il se formule comme suit :

$$\langle {}^{2S_I+1}\Psi_K | \hat{O} | {}^{2S_J+1}\Psi_L \rangle = 0 \quad \text{si } S_I \neq S_J \quad (102)$$

Les configurations monoexcitées sont numérotées comme suit :

de 1 à  $N = m \times (n - m)$  les singulètes  
de  $N + 1$  à  $2N$  les triplètes.

Par conséquent, les éléments des  $N$  premières lignes et  $N$  premières colonnes de la matrice énergie de dimension  $(2N, 2N)$  sont de type :

$$\langle {}^1\Psi_{i \rightarrow j} | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{k \rightarrow l} \rangle \quad (103)$$

Les éléments des  $N$  premières lignes et  $N$  dernières colonnes sont de type :

$$\langle {}^1\Psi_{i \rightarrow j} | \mathcal{H} | {}^3\Psi_{k \rightarrow l} \rangle \quad (104)$$

Les éléments des  $N$  dernières lignes et  $N$  premières colonnes sont de type :

$$\langle {}^3\Psi_{i \rightarrow j} | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{k \rightarrow l} \rangle \quad (105)$$

Les éléments des  $N$  dernières lignes et  $N$  dernières colonnes sont de type :

$$\langle {}^3\Psi_{I_i \rightarrow j} | \mathcal{H} | {}^3\Psi_{I_k \rightarrow l} \rangle \quad (106)$$

La matrice énergie  $H$  ( $2N, 2N$ ) se scinde par conséquent en deux matrices :

$$H(2N, 2N) = \begin{vmatrix} {}^1H & 0 \\ 0 & {}^3H \end{vmatrix} \quad (107)$$

La matrice  ${}^1H$  étant construite sur la base des configurations monoexcitées singulètes,  ${}^3H$  sur celle des configurations monoexcitées triplètes.

L'équation séculaire de la méthode d'interaction de configurations formulée en (100) prend la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} {}^1H & 0 \\ 0 & {}^3H \end{vmatrix} \begin{vmatrix} {}^1C_K \\ {}^3C_K \end{vmatrix} = E_K \begin{vmatrix} {}^1C_K \\ {}^3C_K \end{vmatrix} \quad (108)$$

elle se scinde en deux équations séculaires :

$${}^1H {}^1C_K = {}^1E_K {}^1C_K \quad (109)$$

$${}^3H {}^3C_K = {}^3E_K {}^3C_K \quad (110)$$

Les états monoexcités singulets et les états monoexcités triplets seront séparément améliorés.

On obtient autant d'équations qu'il y a de multiplicité de spin distinctes dans l'espace de configurations considéré :

$${}^{2S+1}H \quad {}^{2S+1}C_K = {}^{2S+1}E_K \quad {}^{2S+1}C_K \quad (111)$$

Il est plus exact, par conséquent de formuler la définition de la méthode d'interaction de configurations comme suit :

La fonction d'onde totale d'un état est écrite sous forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondant à un certain nombre de configurations électroniques de même multiplicité de spin :

$${}^{2S+1}\bar{\Phi}_K = \sum_L {}^{2S+1}C_{LK} \quad {}^{2S+1}\bar{\Psi}_L \quad (112)$$

L'espace configurationnel considéré dans le cadre de ce travail ne comportant que les monoexcitées, la fonction d'onde totale pour chaque type de multiplicité de spin s'écrit

$${}^{2S+1}\bar{\Phi}_K = \sum_{i \rightarrow j} {}^{2S+1}C_{i \rightarrow j, K} \quad {}^{2S+1}\bar{\Psi}_{i \rightarrow j} \quad (113)$$

Cette somme peut contenir des déterminants associés à des configurations multiexcitées à condition qu'elles soient de sa multiplicité de spin.

Signalons enfin, que la condition de symétrie de spin, n'est pas la seule qui fait que certains éléments  $H_{KL}$  de la matrice énergie soient nuls. Dans une matrice énergie, correspondant à une multiplicité de spin donnée, certains éléments peuvent s'annuler par raison de symétrie orbitalaire.

C . 2 . Forme des éléments de la matrice énergie  
des états monoexcités à l'approximation  
R D D N

Dans le cadre de Hartree-Fock les éléments  
de la matrice énergie des états monoexcités ont  
la forme :

$$\langle {}^{2S+1}\Psi_{i \rightarrow j} | \mathcal{H} | {}^{2S+1}\Psi_{k \rightarrow l} \rangle = \delta_{ik} \delta_{jl} {}^1E_0 + \delta_{jl} e_j - \delta_{ik} e_i - \langle k^* i | j^* l \rangle + 2(1-S) \langle k^* l | j^* i \rangle \quad (114)$$

où  $\langle k^* i | j^* l \rangle$  est une intégrale définie comme suit :

$$\langle k^* i | j^* l \rangle = \int \int_{D_1 D_2} \Psi_k^*(1) \Psi_i(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_j^*(2) \Psi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (115)$$

La prise en compte, dans les intégrales de répulsion biélectronique intervenant dans l'expression (114), successivement, de l'approximation LCAO formulée en (15), de l'identité mathématique formulée en (37) et de l'approximation RDDN dans les intégrales de répulsion biélectronique (les électrons étant décrits par des OA) formulée en 39 conduit à :

$$\begin{aligned} {}^{2S+1}H_{i \rightarrow j, k \rightarrow l} &= \delta_{ik} \delta_{jl} {}^1E_0 + \delta_{jl} e_j - \delta_{ik} e_i \\ &- \sum_R \sum_{r(R)} \sum_{s(R)} \sum_T \sum_{t(T)} \sum_{u(T)} C_{rk} C_{tj} [C_{si} C_{ul} - 2(1-S) C_{sl} C_{ui}] \times \\ &\langle r(R) s(R) | t(T) u(T) \rangle \quad (116) \end{aligned}$$

Les éléments diagonaux de la matrice d'interaction de configurations sont ceux pour lesquels  $i = k$  et  $j = 1$  ; ils représentent l'énergie des états monoexcités avant interaction de configurations.

Les éléments non diagonaux de la matrice énergie sont ceux pour lesquels  $i \neq k$  et / ou  $j \neq 1$ .

### C . 3 . Equations séculaires de la spectroscopie électronique

#### C . 3 . 1 . Energie d'excitation verticale

La matrice d'interaction de configurations peut se mettre sous la forme d'une somme de deux matrices telle que :

$${}^{2S+1}H = {}^{2S+1}\bar{H} + {}^1E_0 I \quad (117)$$

L'équation séculaire (111) s'écrit alors :

$$\left( {}^{2S+1}\bar{H} + {}^1E_0 I \right) {}^{2S+1}C_K = {}^{2S+1}E_K {}^{2S+1}C_K \quad (118)$$

En retranchant aux deux membres de l'égalité précédente  $({}^1E_0 I {}^{2S+1}C_K)$ , on obtient :

$${}^{2S+1}\bar{H} {}^{2S+1}C_K = \left( {}^{2S+1}E_K - {}^1E_0 \right) {}^{2S+1}C_K \quad (119)$$

La différence  $({}^{2S+1}E_K - {}^1E_0)$  est dite énergie de transition brute formulée en (84) améliorée. Elle est dite énergie d'excitation.

Signalons enfin que compte tenu de l'équation (117), un élément de la matrice énergie d'excitation  ${}^{2S+1}\bar{H}$  s'écrit :

$${}^{2S+1}\overline{H}_{i \rightarrow j, k \rightarrow l} = {}^{2S+1}H_{i \rightarrow j, k \rightarrow l} - \delta_{ik} \delta_{jl} - {}^1E_0 \quad (120)$$

son expression dans le cadre du RDDN peut être aisément obtenue à partir de l'équation (116).

### C . 3 . 2 . Moment de transition après interaction de configurations

Dans le cas général, le moment de transition du  $k$ ème état singulet après interaction de configurations s'écrit :

$$\vec{M}_k = \left\langle {}^1\overline{\Phi}_{I_0} \left| \sum_{i=1}^{2m} -e\vec{r}_i \right| {}^1\overline{\Phi}_{I_k} \right\rangle \quad (121)$$

En remplaçant  ${}^1\overline{\Phi}_{I_0}$  et  ${}^1\overline{\Phi}_{I_k}$  par leurs expressions respectives, il vient :

$$\vec{M}_k = \sum_L \sum_P C_{L_0} C_{P_k} \left\langle {}^1\Psi_{I_L} \left| \sum_{i=1}^{2m} -e\vec{r}_i \right| {}^1\Psi_{I_P} \right\rangle \quad (122)$$

Dans notre cas, seuls les états monoexcités sont améliorés, l'état fondamental reste inchangé. Le moment de transition apparaît alors comme une combinaison linéaire des moments de transition avant interaction de configurations :

$$\vec{M}_k = \sum_{i \rightarrow j} C_{i \rightarrow j, k} \left\langle {}^1\Psi_{I_0} \left| \sum_{i=1}^{2m} -e\vec{r}_i \right| {}^1\Psi_{I_{i \rightarrow j}} \right\rangle \quad (123)$$

### C . 4 . Résolution des équations séculaires de la spectroscopie électronique au moyen de la méthode de diagonalisation de GIVENS

La version de la méthode de Givens utilisée pour la résolution de l'équation séculaire de la spectroscopie électronique est celle proposée par Dewar et Thiel dans le cadre du programme de la méthode MNDO(10). Elle comprend quatre étapes.

La première consiste à tridiagonaliser la matrice de l'équation séculaire à résoudre au moyen de la technique de HOUSEHOLDER.

Les valeurs propres sont ensuite déterminées au moyen de la méthode des suites de Sturm qui consiste à les calculer indépendamment les unes des autres en les encadrant dans leurs intervalles respectifs aussi près que l'on veut .

Dans la troisième étape, les vecteurs propres de la matrice tridiagonale sont évalués, dans la dernière, ils sont transformés en vecteurs de la matrice initiale.

La levée de dégénérescence des valeurs propres égales ou très voisines se fait au moyen de la méthode proposée par B. GARROW qui utilise le procédé de GRAM-SCHMIDT pour l'orthogonalisation des vecteurs propres correspondant.

#### C . 5 . Résolution des équations séculaires de la spectroscopie électronique au moyen de la méthode des perturbations de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER

##### C . 5 . 1 . Principe de la méthode

Le principe de la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger consiste à supposer que la solution d'un

problème séculaire voisin de celui qu'on cherche à résoudre est connue et on se propose de déterminer les solutions approchées de ce dernier. Le problème séculaire voisin dont la solution est connue est appelé le problème séculaire d'ordre zéro. Dans notre cas, c'est celui pour lequel toutes les interactions énergétiques entre deux configurations différentes sont négligées :

$${}^{2S+1}H_{RS} = 0 \quad \forall R \neq S \quad (124)$$

Ce procédé consiste à décomposer la matrice énergie d'excitation en deux matrices. L'une désigne la matrice d'ordre zéro, l'autre la matrice de perturbations :

$${}^{2S+1}\bar{H} = {}^{2S+1}H^0 + {}^{2S+1}P \quad (125)$$

- Les matrices  ${}^{2S+1}\bar{H}$ ,  ${}^{2S+1}H^0$  et  ${}^{2S+1}P$  se définissent à partir de la matrice d'interaction de configurations comme suit :

$${}^{2S+1}\bar{H} \begin{cases} {}^{2S+1}\bar{H}_{RR} = {}^{2S+1}H_{RR} - {}^1E_0 & (126a) \\ {}^{2S+1}\bar{H}_{RS} = {}^{2S+1}H_{RS} & (R \neq S) \quad (126b) \end{cases}$$

$${}^{2S+1}H^0 \begin{cases} {}^{2S+1}H^0_{RR} = {}^{2S+1}H_{RR} - {}^1E_0 & (127a) \\ {}^{2S+1}H^0_{RS} = 0 & R \neq S \quad (127b) \end{cases}$$

$${}^{2S+1}P \begin{cases} {}^{2S+1}P_{RR} = 0 & (128a) \\ {}^{2S+1}P_{RS} = {}^{2S+1}H_{RS} & (128b) \end{cases}$$

- Equation séculaire et spectre propre d'ordre

zéro :

$${}^{2S+1}H^0 {}^{2S+1}C_K^0 = {}^{2S+1}\chi_K^0 C_K^0 \quad (129)$$

$${}^{2S+1}\chi_K^0 = {}^{2S+1}H_{KK} - {}^1E_0 \quad (130a)$$

$${}^{2S+1}C_K^0 \left\{ \begin{array}{l} {}^{2S+1}C_{KK}^0 = \uparrow \\ {}^{2S+1}C_{LK}^0 = 0 \quad \forall L \neq K \end{array} \right. \quad (130b)$$

$$(130c)$$

### C . 5 . 2 . Détermination approchée des énergies d'excitation verticales

En posant :

$${}^{2S+1}\chi_K = {}^{2S+1}E_K - {}^1E_0 \quad (131)$$

l'équation séculaire formulée en (119) s'écrit :

$${}^{2S+1}\bar{H} {}^{2S+1}C_K = {}^{2S+1}\chi_K {}^{2S+1}C_K \quad (132)$$

Les valeurs propres  ${}^{2S+1}\chi_K$  s'expriment dans le cadre de la méthode des perturbations au moyen du développement suivant :

$${}^{2S+1}\chi_K = {}^{2S+1}\chi_K^0 + {}^{2S+1}\chi_K^1 + {}^{2S+1}\chi_K^2 + {}^{2S+1}\chi_K^3 + \dots + {}^{2S+1}\chi_K^p + \dots \quad (133)$$

où  ${}^{2S+1}\chi_K^p$  représente la correction d'ordre p de la kième énergie d'excitation.

Les corrections  ${}^{2S+1}X_K^1$  sont données en fonction de la matrice de perturbations  ${}^{2S+1}P$  et du spectre propre  $\left\{ {}^{2S+1}X_K^0, {}^{2S+1}C_K^0 \right\}$  de  ${}^{2S+1}H^0$ .

Dans le cas où la valeur propre  ${}^{2S+1}X_K^0$  n'est pas dégénérée, les corrections d'ordre un et d'ordre deux de la  $k$ ème énergie d'excitation sont données par les formules suivantes :

$${}^{2S+1}X_K^1 = {}^{2S+1}C_K^0 + {}^{2S+1}P {}^{2S+1}C_K^0 \quad (134)$$

$${}^{2S+1}X_K^2 = \sum_{J \neq K=1}^N \frac{\left( {}^{2S+1}C_K^0 + {}^{2S+1}P {}^{2S+1}C_J^0 \right) \left( {}^{2S+1}C_J^0 + {}^{2S+1}P {}^{2S+1}C_K^0 \right)}{\left( {}^{2S+1}X_K^0 - {}^{2S+1}X_J^0 \right)} \quad (135)$$

### C . 5 . 3 . Détermination approchée des coefficients des fonctions d'onde associées aux états excités

Les vecteurs propres  ${}^{2S+1}C_K$  s'expriment dans le cadre de la méthode des perturbations au moyen du développement suivant :

$${}^{2S+1}C_K = {}^{2S+1}C_K^0 + {}^{2S+1}C_K^1 + {}^{2S+1}C_K^2 + \dots + {}^{2S+1}C_K^p + \dots \quad (136)$$

Les corrections  ${}^{2S+1}C_K^p$  sont données en fonction de la matrice de perturbations  ${}^{2S+1}P$  et du spectre propre  $\left\{ {}^{2S+1}X_K^0, {}^{2S+1}C_K^0 \right\}$  de  ${}^{2S+1}H^0$ .

Dans le cas où la valeur propre  ${}^{2S+1}X_K^0$  n'est pas dégénérée, la correction d'ordre un du  $k$ ème vecteur propre de la matrice énergie d'excitation est donnée par

$${}^{2S+1}C_K^1 \left\{ \begin{array}{l} {}^{2S+1}C_{KK}^1 = 0 \\ {}^{2S+1}C_{LK}^1 = \frac{{}^{2S+1}C_L^0 + {}^{2S+1}P \quad {}^{2S+1}C_K^0}{{}^{2S+1}X_K^0 - \dots - {}^{2S+1}X_L^0} \end{array} \right. \quad \forall L \neq K \quad (137b)$$

Nous donnons enfin, la numérotation des configurations monoexcitées, adoptée dans le cadre de ce travail :

$${}^{2S+1}\Psi_i \xrightarrow{R} j \left\{ \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, m \\ j = m + 1, m + 2, \dots, n = m + (n - m) \end{array} \right.$$

i	→ j	R
1	m + 1	1
1	m + 2	2
.		
.		
1	n	(n - m)
2	m + 1	(n - m) + 1
2	m + 2	(n - m) + 2
.		
.		
.		

$$\begin{array}{r}
 2 \qquad \qquad \qquad n \qquad \qquad \qquad 2(n - m) \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 m \qquad \qquad \qquad m + 1 \qquad \qquad \qquad (m - 1)(n - m) + 1 \\
 m \qquad \qquad \qquad m + 2 \qquad \qquad \qquad (m - 1)(n - m) + 2 \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 m \qquad \qquad \qquad n \qquad \qquad \qquad m ( n - m ) \\
 \\
 R = ( i - 1 ) ( n - m ) + ( j - m ) \qquad \qquad \qquad (138)
 \end{array}$$

## 5 . CONCLUSION

Nous avons décrit, de façon détaillée, le formalisme d'une méthode M N D O adaptée au calcul des spectres électroniques d'absorption. Nous avons de plus, cité aux diverses étapes du développement de cette méthode, quelques autres possibilités, différentes de celles adoptées. De cette étude, il ressort que l'aptitude d'une méthode quantique (empirique ou semi-empirique) de calcul des spectres électroniques dépend essentiellement, dans le cadre S C F, de deux facteurs, en premier lieu de la paramétrisation et de l'étendue de la base. Pour le deuxième niveau d'étude des spectres, vient s'ajouter à ces deux facteurs, la quantité d'énergie de corrélation apportée, autrement dit le choix de la méthode qui tient compte de la corrélation électronique, l'étendue de l'espace configurationnel considéré et la méthode de résolution de la matrice énergie d'excitation utilisée.

Le fait d'avoir retenu deux méthodes différentes de résolution de cette matrice, bien qu'il pose un problème d'ordre pratique d'allongement du temps-calcul comme on le verra dans le chapitre suivant consacré à la programmation de cette méthode, permet néanmoins de mieux cerner la validité de la méthode MNDO à décrire les spectres. L'aptitude d'une méthode développée pour le calcul des spectres électroniques dépend du choix de la combinaison des trois paramètres précités et non pas chacun pris individuellement. Par ailleurs, après le premier niveau d'étude des spectres électroniques, nous aurions pu pour améliorer l'état de transition, améliorer l'état d'arrivée et celui de départ. Cependant par le biais de la paramétrisation originale de Dewar et Thiel de la méthode MNDO, une partie de l'énergie de corrélation est prise en compte dans l'état fondamental. Nous avons choisi de corriger les états excités seuls.

## BIBLIOGRAPHIE

du deuxième chapitre

- (1) M.J.S. DEWAR et W. THIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899 (1977); 99, 4907 (1977); *Theoret. chim. Acta*, 46, 98 (1977).
- (2) A. SCHWEIG et W. THIEL, *Ibid.*, 103, 1425 (1981)
- (3) R.C. BINGHAM, M.J.S. DEWAR et D.H. LO, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1285 (1975).
- (4) M.J.S. DEWAR et D.H. LO, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5296 (1972).
- (5) L. OLEARI, L. DISCIPIO et G. De MICHELLS, *Mal. Phys.*, 10, 97 (1966).
- (6) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD "Molecular Theory of Gases and Liquids" Wiley, New York, N.Y., p. 835-851 (1954).
- (7) R.G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 33, 1184 (1960).
- (8) B. VOIGT, *Theoret. Chim. Acta*, 31, 289 (1973).
- (9) V. MINKINE, B. SIMKINE, R. MINIAEV "Théorie de la Structure moléculaire" Editions MIR-MOSCOU, p. 100, 112 (1982).
- (10) W. THIEL, *QCPE*, 11, 353 (1978).

## **CHAPITRE - III**

ALGORITHME DE LA METHODE M N D O / S

- 1 . INTRODUCTION
- 2 . PRESENTATION DES SOUS-PROGRAMMES DE LA SPECTROSCOPIE  
ELECTRONIQUE
- 3 . TEMPS-CALCUL ET PLACE MEMOIRE
  - 3 .1. Temps - calcul
  - 3 .2. Place mémoire
- 4 . CONCLUSION

## 1 . I N T R O D U C T I O N

Le programme de calcul élaboré, permet l'extension de la méthode M N D O au calcul des spectres électroniques d'absorption (voir annexe). Il est composé du programme principal B E L S P et de neuf sous-programmes de type SUBROUTINE : DONNEE, AVIC3, MATIC3, ICGI3, ICRS3, AVIC1, MATIC1, ICGI1 et ICRS1.

Il fait appel en outre à quatre sous-programmes du programme M N D O (1) :

- l'un de type FUNCTION : S P C G qui calcule la répulsion entre un électron  $\mu$  décrit par les  $O M \psi_i$  et  $\psi_j$  et un électron  $\nu$  décrit par les  $O M \psi_k$  et  $\psi_l$  pour la couche de valence et à l'approximation R D D N .

- les trois autres de type SUBROUTINE :

GIVENS

VECPRT

MATOUT

qui sont les sous-programmes habituels de diagonalisation de matrice réelle symétrique, d'impression de sa partie triangulaire inférieure et celle de ses valeurs et vecteurs propres respectivement .

Un paramètre (K S P) placé dans le programme principal de la méthode M N D O standard permet d'étendre celle-ci au calcul de la spectroscopie électronique. Cette façon de faire a pour avantage de garder telle quelle toute la structure du programme M N D O classique et d'effectuer le calcul de la spectroscopie électronique soit avec optimisation de la géométrie de l'état fondamental soit en utilisant les géométries

moléculaires dites standard.

L'ensemble du programme M N D O peut être considéré comme un sous-programme nécessaire à BELSP pour générer les coordonnées des atomes et les valeurs et vecteurs propres de la matrice de Roothaan à utiliser en spectroscopie électronique.

Afin de minimiser la place mémoire, la plupart des COMMONS utilisés en méthode M N D O, sont réutilisés dans BELSP pour stocker les données nécessaires au calcul de la spectroscopie électronique et les résultats de ce calcul .

L'introduction de deux paramètres KI et KF ( $KI \in [1, m]$  ,  $KF \in [m + 1, n]$  ; où n et m représentent respectivement les numéros de la plus haute orbitale moléculaire vide et occupée) permet de limiter l'espace de l'ensemble de toutes les configurations monoexcitées possibles pour une molécule donnée aux configurations qui ne mettent en jeu que les ( m - KI + 1 ) plus hautes orbitales moléculaires réelles et les (KF - m) plus basses virtuelles.

Les sous-programmes suivants :

AVIC3, MATIC3, ICGI3, ICRS3, AVIC1, MATIC1, ICGI1 et ICRS1 permettent d'effectuer et d'imprimer tous les calculs de spectroscopie électronique.

A l'aide de huit paramètres :

AVICT, MATICT, ICGT, ICRST, AVICS, MATICS, ICGIS et ICRSS, le calcul complet de la spectroscopie électronique peut être découpé jusqu'en six parties .

Cette procédure a été en particulier utilisée

pour les molécules relativement volumineuses et lorsque le nombre de configurations dépasse la trentaine.

Les noms attribués aux sous-programmes et paramètres de la partie traitant la spectroscopie électronique ont été codifiés de la façon suivante :

A V	signifie	avant
MAT	"	matrice
G I	"	Givens
R S	"	Rayleigh-Schrödinger
S P	"	spectroscopie électronique
IC et CI	signifient	interaction de configurations
3 et T	"	triplet
1 et S	"	singulet

Ainsi le nom de chaque paramètre renseigne sur sa fonction et celui du sous-programme, sur les opérations qu'il effectue .

Notons enfin que tous les calculs sont effectués en double précision.

## 2. PRESENTATION DES SOUS-PROGRAMMES DE LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

### DONNEE :

Dans ce sous-programme sont stockées les valeurs des nouvelles intégrales monoélectroniques monoatomiques qui apparaissent dans le moment de transition à l'approximation

RDDN, calculées analytiquement pour les atomes H, B, C, N, O, F, Si, P, S et Cl; soient ceux pour lesquels la méthode MNDO a été paramétrée.

Ces intégrales sont de la forme :

$$\langle n_s | w | n_p w \rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} (2n^* + 1) \frac{(4 P_{ns} P_{np})^{(2n^*+1)/2}}{(P_{ns} + P_{np})^{2n^*+2}} a_0$$

où  $n^*$  est le paramètre empirique de Slater

$\gamma$  l'exposant de Slater

$a_0$  le rayon de Bohr

et  $w = x, y$  ou  $z$

Les OA de base utilisées étant celles de Slater et les exposants de Slater ceux de la paramétrisation originale de Dewar et Thiel.

Remarquons que cette formule est générale et est valable quel que soit l'élément de la classification périodique considéré.

AVIC3 :

Ce sous-programme permet le calcul et l'impression des énergies de transitions électroniques brutes singulet-triplet et des longueurs d'onde correspondantes.

Il fait appel à la fonction SPCG qui calcule la répulsion entre un électron décrit par les OM  $\psi_i$  et  $\psi_j$  et un électron décrit par les OM  $\psi_k$  et  $\psi_l$  en ne tenant compte que des OA de valence et à l'approximation RDDN :

$$\langle \psi_i(\mu) \psi_j(\mu) \left| \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \right| \psi_k(\nu) \psi_l(\nu) \rangle =$$

$$\sum_R \sum_{\mu(R)} \sum_{\nu(R)} \sum_T \sum_{\lambda(T)} \sum_{\mu(T)} c_{ri} c_{sj} c_{tk} c_{ul} \langle r(R) s(R) \left| \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \right| t(T) u(T) \rangle$$

où  $r, s, t$  et  $u$  sont les O A de type  $ns, npx, npy$  et  $npz$ .

L'approximation R D D N a éliminé, dans l'expression précédente, toutes les intégrales  $\langle r(R) s(S) | \frac{e^2}{r_{rs}} | t(T) u(U) \rangle$  à trois et quatre centres, il ne reste plus que les monocentres et les bicentres.

Les intégrales monocentres retenues sont de six types par atome et sont tabulées dans le BLOCKDATA du programme M N D O pour les atomes H, B, C, N, O, F, Si, P, S et Cl.

Quant aux vingt deux types d'intégrales de répulsion biélectroniques, bicentres, retenues, elles sont évaluées empiriquement dans la SUBROUTINE REPP en coordonnées locales puis transformées en coordonnées moléculaires dans la SUBROUTINE ROTATE en utilisant une matrice de rotation établie dans la SUBROUTINE ROTMAT.

### MATIC3 :

Ce sous-programme permet :

- le calcul des éléments de la matrice énergie d'excitation singulet-triplet et fait appel par conséquent à la fonction S P C G .

- le stockage dans un vecteur de la partie triangulaire inférieure de cette matrice .

- l'impression de la partie triangulaire inférieure de cette matrice au moyen de la SUBROUTINE VECPRN.

ICGI3 :

Ce sous-programme permet :

- de diagonaliser la matrice énergie d'excitation singulet-triplet au moyen de la SUBROUTINE GIVENS et d'en imprimer les valeurs et vecteurs propres au moyen de SORTIC.

SORTIC équivalent à MATOUT, permet d'imprimer la matrice des vecteurs propres et le vecteur des valeurs propres de dimension (121,121) et (121) respectivement alors qu'ils sont respectivement limités à (75,50) et (50) dans MATOUT.

- de calculer et d'imprimer les longueurs d'onde correspondant aux énergies d'excitation singulet-triplet.

ICRS3 :

Ce sous-programme permet :

- de résoudre la matrice énergie d'excitation singulet-triplet au moyen de la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger et d'en imprimer, au moyen de SORTIC les valeurs et vecteurs propres.

- de calculer et d'imprimer les longueurs d'onde correspondant aux énergies d'excitation singulet-triplet.

AVIC1 et MATIC1 sont les équivalents de AVIC3 et MATIC3 pour le calcul et l'impression des énergies de transitions électroniques, des longueurs d'onde correspondant à ces énergies et des éléments de la matrice énergie d'excitation, singulet-singulet.

ICGI1 et ICRS1 sont les équivalents de ICGI3 et ICRS3 pour la résolution de la matrice énergie d'excitation

singulet-singulet, l'impression de ses valeurs et vecteurs propres, le calcul et l'impression des longueurs d'onde correspondant aux énergies d'excitation singulet-singulet.

AVIC1, ICGI1 et ICRS1 permettent en outre le calcul et l'impression des composantes des moments de transition et des forces d'oscillateur correspondant aux énergies de transition ou d'excitation singulet-singulet.

### 3. TEMPS-CALCUL ET PLACE MEMOIRE

#### 3. 1. Temps-calcul

Le temps machine, nécessaire au calcul complet d'un spectre est extrêmement long. La majeure partie de ce temps est consommée par le calcul élément par élément des deux matrices énergies d'excitation.

Le nombre de termes de la somme sextuple qui intervient dans l'expression d'un élément de la matrice énergie d'excitation (voir chapitre II) dépend de la dimension de la base, donc de la taille de la molécule. Chacune des intégrales  $\langle r(R)s(R) | t(T)u(T) \rangle$  bicentres intervenant dans cette somme nécessite pour son évaluation un nombre considérable d'opérations élémentaires.

Par ailleurs, la dimension des matrices énergies d'excitation est donnée par le nombre de configurations mono-excitées prises en compte.

De plus, nous nous sommes astreints à résoudre ces deux matrices au moyen de deux méthodes de catégories différentes.

Notons enfin que tous nos calculs ont été effectués en double précision.

Ainsi, comparé au temps nécessaire pour le calcul des grandeurs de l'état fondamental avec optimisation de géométrie, le calcul d'un spectre électronique s'avère beaucoup plus long.

La précision des résultats d'une méthode de résolution numérique des systèmes d'équations linéaires qui se traduit en nombre d'opérations élémentaires et en place mémoire nécessaire, fait que les méthodes de perturbations sont les plus largement utilisées pour la résolution des équations séculaires des problèmes d'étude de structure moléculaire dès qu'on y introduit la corrélation électronique.

Ces méthodes qui conduisent à une solution approchée en un nombre limité d'opérations élémentaires ont le mérite d'être plus rapides que les méthodes itératives ou directes et offrent par conséquent plus de possibilités quant à la taille des molécules considérées.

Cependant de telles méthodes risquent dans certains cas de ne pas apporter l'essentiel de ce que l'on doit avoir; en particulier celle de Rayleigh-Schrödinger dans le cas de M N D O /S.

Par ailleurs, les méthodes itératives telles que Givens dont la solution est la limite d'une suite infinie de solutions approchées, et qui par conséquent nécessite un temps de résolution plus long, donnent une bonne précision du problème séculaire lorsque ce dernier est bien conditionné. L'effet des erreurs dues à la méthode peut être négligeable ou

non selon que le problème séculaire considéré présente une stabilité ou une instabilité intrinsèque.

Dans notre cas, cette stabilité intrinsèque peut être contrôlée, d'une certaine manière, au moyen des deux paramètres  $K I$  et  $K F$  qui font correspondre à chaque espace configurationnel un problème séculaire.

### 3. 2. Place mémoire

La place mémoire nécessaire aux calculs de l'état fondamental et de la spectroscopie électronique nous a limité à 121 configurations. Ce qui revient à doubler la place mémoire utilisée par le programme M N D O standard seul.

La majeure partie de la place mémoire réservée pour le stockage des données et des résultats M N D O de l'état fondamental par l'intermédiaire des COMMONS a été récupérée pour la spectroscopie électronique .

Seuls de très petits espaces n'ont pas été utilisés, en particulier deux COMMONS : ORBITS et ATOMS qui conservent les résultats M N D O indispensables à la spectroscopie électronique, tels que les coordonnées des atomes, les coefficients et les énergies des orbitales moléculaires.

La place mémoire réservée pour le stockage des résultats les plus volumineux du traitement de la spectroscopie électronique des états monoexcités triplets est intégralement récupérée pour celui des singulets.

## 4 . CONCLUSION

Le programme de calcul que nous avons mis au point et qui permet d'étendre la méthode M N D O au calcul des

spectres électroniques d'absorption n'est pas spécifique à cette méthode. Il suffit, pour pouvoir le greffer à une quelconque méthode quantique de calcul de l'état fondamental de l'adapter à cette dernière en ce qui concerne l'évaluation du moment de transition et de la répulsion entre un électron  $\mathcal{U}$  décrit par les O M  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  et un électron  $\mathcal{V}$  décrit par les O M  $\Psi_k$  et  $\Psi_l$ ; ces deux grandeurs étant fonction du niveau d'approximation de la méthode, du choix et de l'étendue de la base et de la façon dont sont calculés les divers termes intervenant dans leurs expressions respectives.

Le calcul du moment de transition nécessite, comme données dans le cadre des méthodes empiriques et semi-empiriques à R D N, les vecteurs propres de la matrice de Roothaan ainsi que les coordonnées des atomes de la molécule considérée. Quant à son évaluation dans le cadre des méthodes semiempiriques à R D D N, elle nécessite en outre le calcul des intégrales de type  $\langle \Psi_r(T) | \vec{P}(T) | \Psi_s(T) \rangle$  ( $\vec{P}(T)$  étant le vecteur qui repère la position d'un électron à partir du centre d'un atome T) qui sont calculées soit de façon empirique soit analytique.

Parmi les perspectives d'amélioration du programme de spectroscopie électronique, nous venons d'établir une relation entre 7 indices variables qui permet de ne calculer et stocker que l'une des deux parties triangulaires de la matrice énergie d'excitation.

En effet, l'élément matriciel d'énergie d'excitation  $\bar{H} \ i \rightarrow j, k \rightarrow l = \langle \Psi_{i \rightarrow j} | \mathcal{H} | \Psi_{k \rightarrow l} \rangle$  renferme les 4 indices  $i, j, k, l$  relatifs aux numéros des O M réelles  $i$  et  $k$  et virtuelles  $j$  et  $l$ . Cet élément appartient à la matrice énergie d'excitation à  $IL$  lignes et  $IC$  colonnes, exprimée sous la forme d'un vecteur de composante  $ILIC$ .

Le gain de place mémoire résultant de la substitution des sous-programmes MATIC3 et MATIC1 par les nouvelles versions respectives MATCI3 et MATCI1 (voir annexe), permettra d'aller au delà de 121 configurations, limite à laquelle nous avons été restreints jusque là, et de traiter des molécules plus volumineuses que celles qui l'ont été dans le cadre de ce travail.

B I B L I O G R A P H I E

du troisième chapitre

(1) W. THIEL, QCPE, 11, 353 ( 1978 ).

## **CHAPITRE IV**

APPLICATION DE LA METHODE MNDO/S AU  
CALCUL DES SPECTRES ELECTRONIQUES  
D'ABSORPTION

1 . INTRODUCTION

2 . ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ETENDUE DE L'ESPACE CONFIGURATIONNEL ET DE LA TECHNIQUE DE RESOLUTION DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SUR LES RESULTATS MNDO/S DE TROIS MOLECULES TEST

- 2 . 1 . *Ethylène*
- 2 . 2 . *Acétylène*
- 2 . 3 . *Formaldéhyde*

3 . APPLICATION DE LA METHODE MNDO/S A UNE SERIE DE MOLECULES ORGANIQUES

- 3 . 1 . *Trans-butadiène*
- 3 . 2 . Cycles à trois membres
  - 3 . 2 . 1 . *Cation cyclopropényle*
  - 3 . 2 . 2 . *Cyclopropène*
  - 3 . 2 . 3 . *Cyclopropane*
- 3 . 3 . Cycles à quatre membres
  - 3 . 3 . 1 . *Cyclobutadiène  $D_{4h}$*
  - 3 . 3 . 2 . *Cyclobutadiène  $D_{2h}$*
- 3 . 4 . Cycles à cinq membres
  - 3 . 4 . 1 . *Anion cyclopentadiényle*
  - 3 . 4 . 2 . *Cyclopentadiène*
- 3 . 5 . *Benzène*
- 3 . 6 . *Pyridine*

4 . APPLICATION DE LA METHODE MNDO/S A DES COMPOSES AZOTES, PHOSPHORES, OXYGENES ET SOUFRES

- 4 . 1 . Composés azotés
  - 4 . 1 . 1 . *Diméthylamine*
  - 4 . 1 . 2 . *Azirane*
  - 4 . 1 . 3 . *Azirène  $C_5$  et  $C_{2v}$*
  - 4 . 1 . 4 . *Pyrrole*

- 4 . 2 . Composés phosphorés
  - 4 . 2 . 1 . *Diméthyl phosphine*
  - 4 . 2 . 2 . *Phosphirane*
  - 4 . 2 . 3 . *Phosphirène*
  - 4 . 2 . 4 . *Phosphène*
- 4 . 3 . Composés oxygénés
  - 4 . 3 . 1 . *Diméthyl ether*
  - 4 . 3 . 2 . *Oxirane*
  - 4 . 3 . 3 . *Oxirène*
  - 4 . 3 . 4 . *Furanne*
- 4 . 4 . Composés soufrés
  - 4 . 4 . 1 . *Diméthyl sulfide*
  - 4 . 4 . 2 . *Thiirane*
  - 4 . 4 . 3 . *Thiirène*
  - 4 . 4 . 4 . *Thiophène*

5 . APPLICATION DE LA METHODE MNDO/S A QUELQUES  
COMPOSES MINERAUX PARTICULIERS

- 5 . 1 . *Amino borane*
- 5 . 2 . *Imino borane*

6 . CONCLUSION

COMMENTAIRE GENERAL

LISTE DES TABLEAUX

## 1 . INTRODUCTION

Dans cette avant dernière partie, nous sommes astreints à juger, de la façon la plus complète possible, le comportement de la méthode M N D O /S. Trente et un composés de petite et moyenne dimension ont été traités au moyen de cette méthode. D'autre part, le choix des molécules à laquelle nous l'avons appliquée, a été effectué de manière à ce que l'on puisse étudier et juger de son aptitude à décrire, les six types de transitions intramoléculaires ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ ) permises et "interdites". Par ailleurs, la géométrie des composés étudiés, a été, au préalable, complètement optimisée au niveau de l'état fondamental. Nos résultats correspondent, par conséquent, aux maxima des bandes d'absorption ou à la raie la plus intense de chaque famille de raies du spectre ultraviolet-visible présentant une structure vibrationnelle visible.

L'application de la méthode M N D O /S compte quatre étapes .

Dans la première, la méthode est illustrée au moyen de trois molécules bien connues expérimentalement et théoriquement, l'éthylène, l'acétylène et le formaldéhyde. Pour ces molécules test, nous faisons varier l'espace configurationnel de diverses manières et ce, au moyen des deux paramètres introduits (KI et KF), qui permettent, après l'examen de l'importance relative des diverses configurations considérées, de limiter ou d'étendre l'espace de configurations pris en compte pour une molécule donnée. De cette étape, qui consiste en une étude de l'influence de l'étendue de l'espace

configurationnel sur les résultats M N D O/S, se dégagent les principales caractéristiques de notre méthode, en particulier la dimension de l'espace de configurations et la nature des OM à retenir pour les molécules suivantes et ce, conformément à la technique de résolution de la matrice énergie d'excitation utilisée.

Dans la deuxième étape de l'application de M N D O/S, nous nous sommes attachés à confronter nos résultats pour une série de molécules standard aux résultats expérimentaux disponibles et à effectuer des comparaisons pour celles dont les spectres électroniques d'absorption ont été déterminés au moyen d'autres méthodes C N D O/ S, L N D O/S, M N D O, M N D O C et I N D O notamment .

La troisième étape de l'application de M N D O/S consiste en la détermination d'une série de spectres originaux pour la plupart, de composés, azotés, phosphorés, oxygénés et soufrés.

Notre application ne se restreint pas aux composés organiques. Dans la quatrième étape, nous commençons à traiter des composés minéraux particuliers; ceux du bore et de l'azote. Les composés borazotés ont fait l'objet d'une étude quantique particulière(1) de la structure électronique et des propriétés physicochimiques. Nous nous sommes, au moyen de la spectroscopie électronique, proposés d'élucider certaines de ces propriétés.

La ou les séries de molécules étudiées dans chacune de ces quatre étapes sont respectivement représentées sur les figures 1 , 2 , 3 , et 4 .

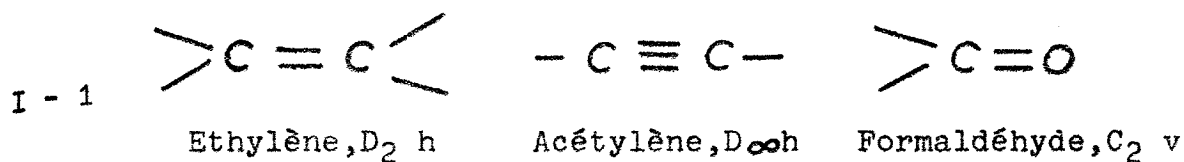
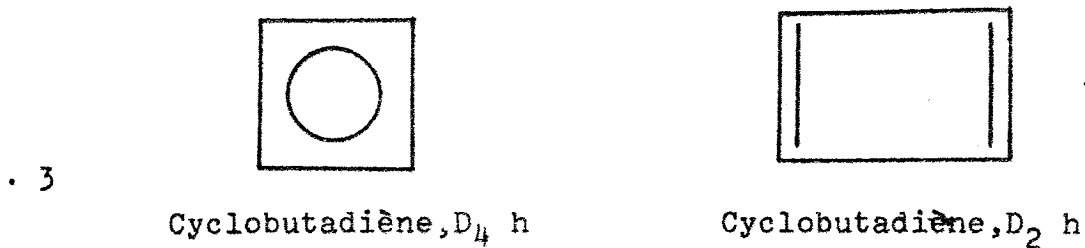
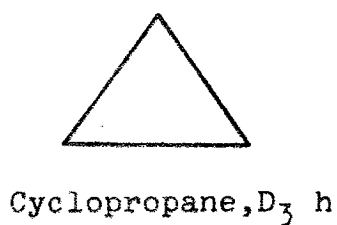
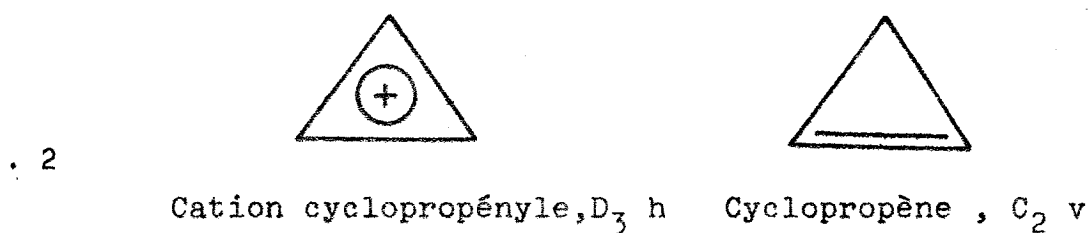
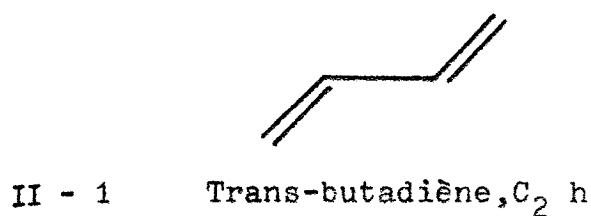
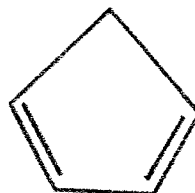


Figure 1.

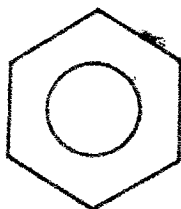




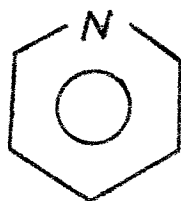
4 Anion cyclopentadiènyle,  $D_5 h$



Cyclopentadiène,  $C_2 v$



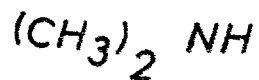
5 Benzène,  $D_6 h$



6 Pyridine,  $C_2 v$

Figure 2 .

III-1



Diméthylamine,  $C_s$



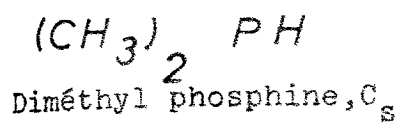
Azirane,  $C_s$



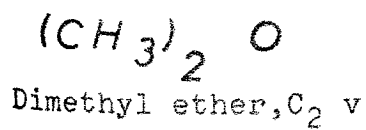
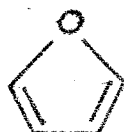
Azirine,  $C_s$  et  $C_2 v$

Pyrrole, C<sub>2</sub> v

. 2

Phosphirane, C<sub>s</sub>Phosphirène, C<sub>2</sub> vPhosphène, C<sub>2</sub> v

. 3

Oxirane, C<sub>2</sub> vOxirène, C<sub>2</sub> vFuranne, C<sub>2</sub> v

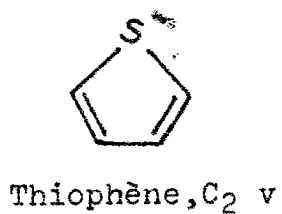
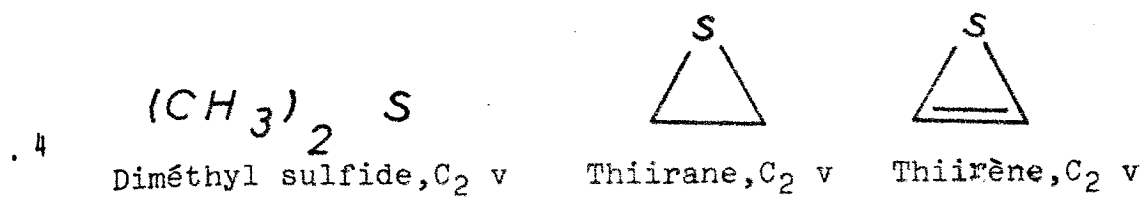


Figure 3 .

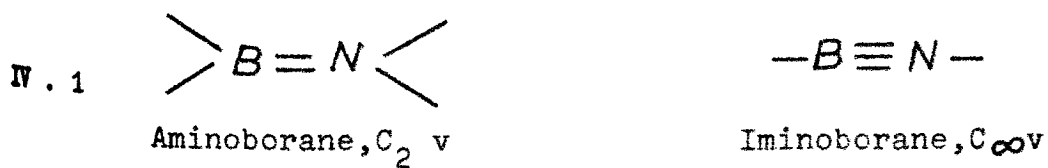


Figure 4 .

2 . ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ETENDUE DE  
L'ESPACE CONFIGURATIONNEL ET DE LA  
TECHNIQUE DE RESOLUTION DE LA MATRICE  
ENERGIE D'EXCITATION SUR LES RESULTATS  
MNDO/S DE TROIS MOLECULES TEST

2 . 1 . *Ethylène*

Le spectre électronique expérimental de l'éthylène gazeux présente une bande d'absorption dans la région de 145-200 m $\mu$  (8,55 - 6,20 eV) ( $f \approx 0,3$ ) avec une structure fine bien développée et le pic le plus intense à 170 m $\mu$  (7,29 eV) ( $\log \mathcal{E}_{\max} = 4,2$ ) (2). Cette bande est due à l'excitation d'un électron de l'orbitale liante  $\pi$  à l'antiliante  $\pi^*$  sans changement de spin; il s'agit de la transition singulet-singulet (S - S)  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

L'éthylène présente également une bande d'absorption très faible dans la région 260 - 350 m $\mu$  (4,77 - 3,54 eV) dont le maximum est à 270 m $\mu$  (4,59 eV) ( $\mathcal{E}_{\max} \sim 10^{-4}$ ) (3). Cette bande est intensifiée par la présence de molécules d'oxygène (4) et serait due certainement à la transition singulet - triplet (S - T)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (5).

Nos calculs (voir tableaux I et II) permettent d'interpréter la présence de ces deux bandes, donc l'ensemble du spectre électronique de l'éthylène.

Théoriquement, ces deux bandes se trouvent respectivement situées à 213,8 et 561 m $\mu$  (5,80 et 2,21 eV) selon MNDO/S - SCF à 220,2 et 584,9 m $\mu$  (5,63 et 2,12 eV) selon

l'interaction de toutes les configurations monoexcitées en MNDO/S-GI et à 220,6 et 579,4 m $\mu$  (5,62 et 2,14 eV) selon celle en MNDO/S - RS .

Nos calculs sousestiment l'énergie des deux transitions ultraviolettes de l'éthylène. Ce sont les résultats obtenus à l'issue du processus SCF de la méthode MNDO/S qui se rapprochent le plus des valeurs expérimentales.

Notons, que les techniques MNDO/S prenant en compte la corrélation électronique, sont en accord en ce qui concerne la position des états excités singulet et triplet de plus basse énergie.

Les trois techniques mises en oeuvre, montrent un déplacement bathochrome du spectre de l'éthylène. Afin de suivre le comportement des méthodes MNDO/S-GI et MNDO/S-RS et de pouvoir les comparer pour la molécule d'éthylène, nous donnons, dans les tableaux III et IV, les énergies d'excitation S - S situées en dessous de 10 eV et les forces d'oscillateur correspondantes; dans le tableau V, les énergies d'excitation S - T inférieures à 10 eV, calculées au moyen des deux techniques précitées pour six espaces configurationnels différents.

Les résultats présentés dans les tableaux III et IV, montrent qu'il existe, pour les énergies d'excitation S - S et les forces d'oscillateur correspondantes, un bon accord entre les méthodes MNDO/S-GI et MNDO/S-RS. Cet accord reste valable en ce qui concerne les énergies d'excitation S - T rassemblées dans le tableau V .

A l'examen des résultats des tableaux III-V, il apparaît, en outre, que l'interaction de configurations (IC) a pour effet de faire varier les valeurs de certaines transitions en fonction de l'étendue de l'espace configurationnel et de laisser inchangées d'autres, et ce quel que soit l'étendue de cet espace. Pour une transition intramoléculaire donnée, nous retrouvons le même comportement, qu'il s'agisse de la technique MNDO/S-GI ou MNDO/S-RS et que la transition soit de type S - S ou S - T. Ceci apparaît également lorsque la comparaison entre les tableaux III - V est faite ligne par ligne. Cependant, lorsqu'on examine ces tableaux colonne par colonne, c'est-à-dire pour un même espace de configurations, on constate que MNDO/S-RS inverse certains états par rapport à MNDO/S-GI et à MNDO/S-SCF. Cette remarque est valable pour les deux types de transitions calculées. C'est le désaccord le plus notable entre les deux techniques MNDO/S-GI et MNDO/S-RS. Il réside dans le fait que l'interaction des transitions de symétrie  $B_{2g}$  de l'éthylène est davantage mise en évidence par MNDO/S-RS que par les autres techniques

Nous notons, que la force d'oscillateur de l'état singulet le plus bas, déterminée selon MNDO/S-GI et MNDO/S-RS est inférieure à celle obtenue à l'issue du processus SCF de la méthode MNDO/S et ce, quel que soit l'espace de configurations retenu. MNDO/S-GI, donne, pour cette observable, des valeurs plus faibles que celles obtenues au moyen de MNDO/S-RS. C'est par contre l'inverse qui se produit pour l'énergie d'excitation correspondante.

La technique des perturbations de Rayleigh-Schrödinger reproduit avec une bonne précision les énergies des états singulet et triplet inférieurs. Ce sont, en outre, les spectres déterminés pour les trois derniers espaces configurationnels qui se rapprochent le plus du spectre expérimental de l'éthylène. Leur point commun et qui les distingue des trois premiers, est, qu'ils mettent en jeu le moins d'OM virtuelles que ces derniers.

Les tableaux I et II permettent de comparer nos résultats à ceux déterminés au moyen d'autres méthodes qui utilisent le RDDN et des espaces configurationnels beaucoup plus étendus que ceux considérés dans ce travail. Ces derniers incluent, de plus, des configurations bi, tri et tétraexcitées. Les résultats obtenus au moyen de MNDO/PERTCI (6) sont légèrement meilleurs que nos résultats. Pour MNDOC (6), particulièrement adaptée à l'étude des spectres électroniques et qui est paramétrée en partie sur l'éthylène, les résultats sont meilleurs, en particulier lorsque l'espace configurationnel est sélectionné (MNDOC/SELCI).

Quant aux deux autres variantes de LNDO/S, dont le spectre expérimental de l'éthylène a servi à paramétrer la méthode, elles donnent les meilleurs résultats. Cette méthode, inverse, cependant, certains états. En effet, la transition  $\Pi \rightarrow \sigma^*$  de symétrie  ${}^1B_{2g}$  de l'éthylène et qui n'apparaît pas expérimentalement est prévue plus basse que la  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ . Signalons, enfin, que LNDO/S prédit de bons potentiels d'ionisation.

## 2 . 2 . Acétylène

Dans la molécule d'acétylène il y a deux jeux d'orbitales  $\Pi_y$  et  $\Pi_z$ , l'axe moléculaire étant l'axe des x. Il y a deux paires de configurations électroniques singulètes monoexcitées qui sont dues aux deux paires de transition électronique  $\Pi_y \rightarrow \Pi_y^*$ ,  $\Pi_z \rightarrow \Pi_z^*$  et  $\Pi_y \rightarrow \Pi_z^*$ ,  $\Pi_z \rightarrow \Pi_y^*$ . L'IC de la première paire donne naissance à l'état le plus haut en énergie (état +) et à l'état le plus bas en énergie (état -). La deuxième paire reste dégénérée (8).

La transition de l'état fondamental à l'état + est permise et polarisée le long de l'axe x et probablement ceci est responsable de la bande d'absorption intense dont le maximum est à  $1520 \text{ \AA}$  (8,16 eV). Les transitions aux autres états monoexcités sont interdites (8).

Les deux paires de transition précitées sont dégénérées selon le calcul SCF de la méthode MNDO/S. Les forces d'oscillateur correspondantes (voir tableau I), sont, d'autre part non nulles.

Après IC (voir tableaux I - III), seule la transition  $\Pi_y \rightarrow \Pi_y^*$  est permise et est d'intensité forte. L'IC a pour effet de produire un déplacement hypsochrome de cette transition et d'augmenter considérablement, sa force d'oscillateur. Cet effet est moindre lorsque l'espace configurationnel n'inclut pas la configuration  $\Pi_z \rightarrow \Pi_z^*$  et l'énergie de la transition  $\Pi_y \rightarrow \Pi_y^*$  se trouve sous-estimée comme en MNDO/S-SCF. Par contre, lorsqu'il l'inclut, l'énergie de la transition  $\Pi_y \rightarrow \Pi_y^*$  est surestimée, et l'écart à la valeur expérimentale (8), le plus petit, est de 0,33 eV; il est obtenu pour l'espace de configurations composés de toutes les monoexcitées.

Mise à part, la force d'oscillateur de la transition  $\text{II } y \rightarrow \text{II } y^*$ , la technique MNDO/S-RS donne les mêmes résultats que MNDO/S - GI pour les espaces configurationnels respectivement composés, de cinq, trois, et deux configurations. L'écart de cette observable, est probablement dû au fait qu'en MNDO/S-RS, les coefficients des fonctions d'onde associées aux états excités ne soient pas normalisés.

En ce qui concerne l'énergie de la transition  $\text{II } y \rightarrow \text{II } z^*$ , elle est plus basse en MNDO/S qu'en MNDO/PERTCI(6) et MNDOC(6). Nos calculs la sousestiment et l'écart à la valeur expérimentale(6), le plus petit, est de 2,28 eV. Il est obtenu pour les espaces configurationnels incluant la configuration  $\text{II } z \rightarrow \text{II } y^*$ .

Quant à l'énergie de la transition  $\text{II } z \rightarrow \text{II } z^*$ , elle est plus élevée en MNDO/S-SCF qu'en MNDO(6) et MNDOC(6). C'est toutefois l'inverse qui se produit après IC en MNDO/S.

Les paires de transition d'énergie plus élevée, restent dégénérées même après IC et leurs valeurs s'écartent quelque peu de celles obtenues par le biais du processus SCF de la méthode MNDO/S.

Les transitions doublement dégénérées,  $\text{II } y \rightarrow \text{II } z^*$  et  $\text{II } z \rightarrow \text{II } y^*$  sont probablement responsables de la bande modérément intense près de  $1820 \text{ \AA}$  (6,81 eV) et la transition à l'état - est probablement responsable de la bande faible qui apparaît à  $2100 - 2500 \text{ \AA}$  (5,90 - 4,96 eV) avec une force d'oscillateur de l'ordre de  $10^{-4}$  (8).

Selon le classement des configurations singulètes  $\Pi y \rightarrow \Pi y^*$ ,  $\Pi z \rightarrow \Pi z^*$ ,  $\Pi y \rightarrow \Pi z^*$  et  $\Pi z \rightarrow \Pi y^*$  (voir tableau I) et celui des triplètes (voir tableau IV) en MNDO/S-SCF, il semblerait que ces deux bandes soient dues à des transitions de type S - T.

Comme il a été observé pour les configurations singulètes, l'interaction de chacune des deux premières paires triplètes subit très peu l'influence du reste des configurations.

Par ailleurs, l'accord entre MNDO/S-GI et MNDO/S-RS noté pour les transitions de type S - S et ce, pour les espaces configurationnels respectivement composés de cinq, trois et deux configurations reste valable pour celles de type S - T. Nous retenons, toutefois, pour le second type de transition, un léger écart des énergies des deux transitions  $\Pi y \rightarrow \sigma^*$  de symétrie  $\Pi g$  entre les deux techniques.

A l'exception de la valeur de l'énergie de la transition  $\Pi y \rightarrow \Pi y^*$  déterminée en MNDO/PERTCI (6) qui est de 3,41 eV, les énergies des transitions  $\Pi y \rightarrow \Pi y^*$  et  $\Pi z \rightarrow \Pi y^*$  déterminées en MNDO/S sont plus basses que celles obtenues en MNDO et MNDOC (voir tableau IV). Par rapport aux valeurs expérimentales (6), nos calculs sousestiment les énergies de ces deux transitions. Les écarts respectifs, les plus bas, sont de 1,16 eV et 1,63 eV. Ils sont obtenus pour les cas de configurations incluant la  $\Pi z \rightarrow \Pi z^*$  dans le premier cas, et ne prenant pas en compte de la  $\Pi y \rightarrow \Pi z^*$  dans le second.

En ce qui concerne les configurations d'énergie plus élevée (voir tableau IV), elles restent regroupées par paires dégénérées même après IC.

### 2 . 3 . Formaldéhyde

Le spectre expérimental du formaldéhyde en phase vapeur présente une bande d'absorption allant de 2300 Å à 3500 Å avec un maximum à 2950 Å (4,20 eV) et un  $\epsilon_{\text{max}}$  de 10 soit une force d'oscillateur de  $2,4 \cdot 10^{-4}$  (9). Cette bande est attribuée à la transition monoélectronique S - S de l'orbitale non liante p à l'antiliante  $\Pi^*$  soit la transition S - S,  $n \rightarrow \Pi^*$ . Cette transition est interdite par symétrie locale puisque le produit d'une orbitale  $p_y$  et  $p_z$  n'a pas de moment dipolaire. Elle est cependant permise par couplage avec la vibration moléculaire. L'analyse de la structure rotationnelle de cette bande  $n \rightarrow \Pi^*$  (10) montre qu'elle est polarisée suivant la direction y. Une étude théorique de Pople et Sidman (11) montre que si la transition  $np \rightarrow \Pi^*$  originellement interdite gagne beaucoup de son intensité par couplage avec les vibrations hors du plan du groupe  $\text{CH}_2$ , cette transition peut avoir un moment de transition non nul le long de l'axe y. Notons que cette bande  $n \rightarrow \Pi^*$  se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsque  $\text{CH}_2\text{O}$  passe de la phase vapeur à la phase liquide et ce déplacement augmente avec la polarité du solvant (9).

L'examen des résultats obtenus montre que les trois techniques MNDO/S sousestiment l'énergie de la transition S - S  $np \rightarrow \Pi^*$  de symétrie  $^1A_2$ . Selon MNDO/S - SCF (voir tableau I), cette bande se situe à 3,11 eV. Selon les

deux autres techniques, elle se situe à 3,04 eV lorsque l'espace configurationnel inclut la deuxième transition de symétrie  ${}^1A_2$  et à 3,11 eV lorsqu'il ne l'inclut pas.

Remarquons que MNDO/S-RS donne pour l'énergie de cette transition et ce quelle que soit l'étendue de l'espace configurationnel considéré sensiblement le même résultat que MNDO/S-GI (voir tableaux II et III).

Comparés aux résultats MNDO(6) et MNDOC(6), les trois techniques MNDO/S apparaissent légèrement meilleures numériquement que MNDO/PERTCI (6) qui situe cette transition à 2,94 eV, et comparables aux deux premières variantes de MNDOC (6) qui donnent respectivement 3,16 eV et 3,11 eV.

Le spectre expérimental du formaldéhyde présente également une bande d'absorption dont la longueur d'onde maximum se situe à 7,95 eV ( $1560\text{Å}$ ) (9). Elle est attribuée à la transition  $S - S \text{ II} \rightarrow \text{II}^*$  de symétrie  ${}^1A_1$ . MNDO/S-SCF surestime cette transition : 8,76 eV (voir tableau I). L'IC en MNDO/S - GI accroît cette énergie lorsque l'espace configurationnel retenu inclut la première transition  ${}^1A_1$  alors qu'elle l'abaisse fortement en MNDO/S -RS. L'effet de l'IC est négligeable selon les deux techniques lorsqu'on ne tient pas compte de cette transition. Notons que de toutes les combinaisons possibles, l'espace de configurations de dimension 12 composé de six OM réelles et de deux virtuelles est celui qui donne les résultats les plus proches de l'expérience. L'écart à la valeur expérimentale est en effet de 0,77 eV et 0,78 eV selon MNDO/S-GI et MNDO/S - RS respectivement.

Pour les autres énergies d'excitation S - S, MNDO/S-GI et MNDO/S-RS donnent sensiblement les mêmes résultats. Cet accord est légèrement moins bon pour les forces d'oscillateur correspondantes (voir tableaux II et III).

En ce qui concerne les transitions S - T, la plus basse est située expérimentalement à 3,30 eV(6). Elle est due au passage d'un électron situé sur l'OM non liante à une OM virtuelle  $\Pi^*$  avec retournement de spin et est de symétrie  $^3A_2$ . La transition S - T suivante de symétrie  $^3A_1$  ( $\Pi \rightarrow \Pi^*$ ) est située entre 5,6 et 6,2 eV(6). Enfin la troisième, de symétrie  $^3B_2$  est placée entre 6,7 et 7,0 eV(6).

L'examen des tableaux IV et V montre que MNDO/S sousestime l'énergie des transitions S - T,  $np \rightarrow \Pi^*$  et  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  et que MNDO/S-RS et MNDO/S-GI donnent des résultats sensiblement identiques pour ces deux transitions quel que soit l'espace de configurations retenu.

Notons que la transition de symétrie  $^3A_1$  et de type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  est énergétiquement plus faible que la  $np \rightarrow \sigma^*$  de même symétrie alors que pour les singulets l'ordre est inversé.

Par ailleurs, contrairement à ce qui a été observé pour les singulets, la transition  $^3A_1$   $np \rightarrow \sigma^*$  influe très peu sur la  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  de même symétrie, alors que la transition  $^3A_2$   $\sigma \rightarrow \Pi^*$  influe plus sensiblement sur la transition  $np \rightarrow \Pi^*$  de même symétrie. On note en effet (voir tableau V) que la prise en compte de  $\sigma \rightarrow \Pi^*$  dans l'espace de configurations abaisse l'énergie d'excitation  $np \rightarrow \Pi^*$  de 2,71 eV à 2,62 eV.

Il est bon de noter que pour les transitions S - T, l'espace configurationnel qui donne les meilleurs résultats est toujours de dimension 12 mais est composé de trois OM réelles et quatre virtuelles.

Les résultats MNDO/PERTCI (6) ainsi que les trois variantes MNDOC(6) (voir tableau IV) beaucoup plus sophistiqués et plus complexes que ceux de ce travail, sous-estiment également l'énergie des transitions S - T  $np \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Cependant les valeurs obtenues sont légèrement meilleures que celles déterminées dans le cadre MNDO/S.

Signalons enfin, que les techniques MNDO/S-GI et MNDO/S-RS donnent, quel que soit l'espace configurationnel considéré, pour toutes les transitions S - T (voir tableau V), sensiblement les mêmes résultats.

### 3 . APPLICATION DE LA METHODE MNDO/S A UNE SERIE DE MOLECULES ORGANIQUES

#### 3 . 1 . *Trans-butadiène*

La plupart des calculs rassemblés dans le tableau I du *trans-butadiène*, ne reproduisent pas le classement expérimentale  ${}^1Ag < {}^1Bu < {}^1Ag$  des transitions S - S de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  de ce composé. Les deux dernières transitions de ce classement se trouvent inversées en INDO (pour une IC incluant respectivement 25,86 et 67 configurations mono, bi et triexcitées) et de façon particulièrement nette par les calculs *ab initio* (12). Quant à MNDO/S et MNDOC/VO, elles inversent les deux premières.

Les trois premières transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  de type S - S du trans-butadiène subissent en MNDO/S un déplacement bathochrome selon les quatre calculs effectués en IC. La première de symétrie  $^1A_g$ , qui en MNDO/S-SCF est surestimée de 0,12 eV, se trouve ramenée à sa valeur expérimentale soit 5,80 eV en MNDO/S-GI pour l'espace incluant 77 configurations.

Notons enfin, que le passage de 77 à 66 configurations, selon les deux techniques MNDO/S-IC, a essentiellement pour effet de produire un léger déplacement hypsochrome et hyperchrome.

Tous les résultats théoriques figurant dans le tableau II du trans-butadiène, sont en accord pour le classement des deux premières transitions S - T  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  de cette molécule, ce dernier est d'autre part, conforme aux données de l'expérience.

Pour les traitements semiempiriques, notons que les méthodes MNDO, c'est-à-dire, MNDO/S (méthode de ce travail), MNDO/PERTCI(6) et MNDOC(6) sousestiment l'énergie de ces deux transitions. Il en est de même pour INDO où toutefois les valeurs sont plus proches de celles de l'expérience. Contrairement à ces techniques, LNDO/S surestime (pour une IC incluant respectivement 25,86 et 67 configurations mono, bi et triexcitées) ces deux transitions. Quant aux premier et troisième calculs ab initio, ils reproduisent pratiquement les valeurs expérimentales.

L'IC en MNDO/S - GI abaisse considérablement les deux premières transitions S - T du trans-butadiène. Ceci est dû au fait que les configurations proches sont de leurs symétries respectives.

D'autre part, ce sont les résultats MNDO/S-SCF qui se rapprochent le plus des données de l'expérience. Les écarts énergétiques respectifs sont de 0,77 et 0,86 eV.

A l'examen du tableau II du trans-butadiène, il ressort, en outre, que mises à part les quatrième et cinquième transitions de symétrie  ${}^3A_u$  et la dernière de symétrie  ${}^3B_g$ , l'IC en MNDO/S-GI donne, pour les espaces, composés de 77 et 66 configurations monoexcitées, des résultats identiques.

### 3 . 2 . Cycles à trois membres

#### 3 . 2 . 1 . *Cation cyclopropényle*

La valeur de l'énergie, de chacune des transitions S - S du cation cyclopropényle rassemblées dans le tableau I et déterminées en MNDO/S-GI pour un espace composé de 20 configurations, est supérieure à celle obtenue pour celui incluant 56 et les écarts énergétiques varient entre 0,00 et 0,33 eV.

Le comportement des forces d'oscillateur correspondantes est moins évident. Notons qu'elles sont plus sensibles à l'influence de l'étendue de l'espace de configurations. Des écarts notables entre les valeurs déterminées en MNDO/S - GI pour les deux espaces de configurations considérés et entre chacune d'elles et celles qui leurs correspondent en MNDO/S-SCF, sont enregistrés. D'un calcul MNDO/S à un autre, l'effet du mélange des configurations sur la force d'oscillateur, augmente sa valeur de façon considérable dans certains cas et l'abaisse jusqu'à l'annuler ou presque dans d'autres. Le cas le plus remarquable, est celui du groupe de transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  où l'IC a

pour effet d'annuler les forces d'oscillateur correspondant à la première de symétrie  ${}^1A_1'$  et la dernière de symétrie  ${}^1A_2'$  de ce groupe. Quant aux transitions intermédiaires, de symétrie  ${}^1E'$ , la combinaison des configurations dans l'espace le plus étendu a pour conséquence de pratiquement doubler les forces d'oscillateur correspondantes par rapport à MNDO/S-SCF. Dans le second, les deux transitions extrêmes se trouvent fortement diminuées, les deux autres, augmentées. Alors, que les énergies correspondant à ces quatre transitions, se comportent de manière identique.

Il se dégage en outre du tableau I, que l'IC n'a aucune influence sur l'énergie de la deuxième transition de symétrie  ${}^1A_1'$  et de type  $\Pi \rightarrow \sigma^*$ , cette dernière s'écartent de 2 eV, selon MNDO/S-SCF, de la première de même symétrie et de type  $\sigma \rightarrow \Pi^*$ .

Quant aux deux transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , de symétrie  ${}^1E'$ , elles restent dégénérées même après IC. Cette dernière a pour effet de produire un déplacement bathochrome de ces transitions et de réduire leur intensité au tiers de sa valeur en MNDO/S - SCF.

Comme les transitions S - S qui leurs correspondent, celles de type S - T, du cation cyclopropényle rassemblées dans le tableau II, subissent, un faible déplacement hypsochrome lorsqu'en MNDO/S - GI, nous passons de 56 à 20 configurations; les écarts énergétiques variant, dans ce cas, entre 0,00 et 0,47 eV.

Le classement des transitions S - T, situées en dessous de 10 eV est, d'autre part, différent de celles de type

S - S correspondantes. Nous notons, en particulier, que les transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  dont la position énergétique est la troisième dans le second cas, correspondent à la bande de plus grande longueur d'onde dans le premier. Par ailleurs, comme celles de type S - S, les deux transitions S - T  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , restent dégénérées et subissent un faible déplacement bathochrome sous l'effet de l'IC.

L'écart énergétique entre les deux transitions de symétrie  ${}^3A_1''$  est de 2,02 eV selon MNDO/S-SCF. Contrairement à la transition S - S qui lui correspond, la deuxième de symétrie  ${}^3A_1''$  de type S - T, subit l'effet de l'IC. Ce dernier, est, d'autre part, identique selon les deux calculs en MNDO/S - GI.

Quant à l'effet de l'IC sur les énergies des transitions S - T du groupe  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , il est le même que sur celles de type S - S à quelques inversions de niveaux près.

### 3 . 2 . 2 . Cyclopropène

MNDO/PERTCI, MNDOC/VO et MNDO/S ne reproduisent pas le classement expérimental  ${}^1B_2 < {}^1A_2 < {}^1A_1$  du cyclopropène. Elles inversent les deux premières transitions de ce classement. Par ailleurs, toutes les techniques MNDO rassemblées dans le tableau I de ce composé, sous-estiment l'énergie de ces trois transitions. En MNDO/S, ce sont les résultats obtenus à l'issue du processus SCF qui sont, une fois de plus, les plus proches des valeurs expérimentales et sont d'autre part, pour les transitions de symétrie  ${}^1B_2$  et  ${}^1A_2$  comparables à ceux déterminés en MNDO/PERTCI. Quant à celle de symétrie  ${}^1A_1$ , c'est la technique MNDO/S-SCF qui la reproduit le mieux. En LNDO/S, le classement expérimental du cyclopropène est bien reproduit et les transitions  ${}^1B_2$

et  ${}^1A_2$  sont les mieux décrites.

Il est par ailleurs fort probable, que la transition  ${}^1B_1$  de type  $\sigma \rightarrow \Pi^*$  ne corresponde pas à la bande de plus grande longueur d'onde du cyclopropène, comme le prédit MNDO/S.

L'IC en MNDO/S a pour effet de produire sur la transition de symétrie  ${}^1B_2$  de type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  un déplacement bathochrome et hypochrome. Quant à la diminution du nombre de configurations monoexcitées, elle a pour effet de produire un léger déplacement hypsochrome et hyperchrome sur cette transition.

Quant à celle de symétrie  ${}^1A_2$ , de type  $\Pi \rightarrow \sigma^*$ , l'IC réduit son énergie de 0,10 eV et ce, quelle que soit l'étendue de l'espace configurationnel considéré et la technique MNDO/S utilisée. La valeur de la force d'oscillateur correspondante est selon tous les calculs MNDO/S effectués de 0,001.

La transition de symétrie  ${}^1A_1$ , de type  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , subit un déplacement bathochrome sous l'effet de l'IC et un faible déplacement hypsochrome lorsque le nombre de configurations diminue. Quant à sa force d'oscillateur, c'est celle déterminée selon MNDO/S-SCF qui semble la plus crédible.

Il se dégage en outre, du tableau I du cyclopropène, que lorsque le nombre de configurations diminue, l'énergie de chaque transition S - S augmente légèrement aussi bien en MNDO/S-GI qu'en MNDO/S - R S .

Nous notons par ailleurs, un changement du classement de ce type de transitions à partir de la dixième en MNDO/S-GI, alors que l'inversion des niveaux par rapport à MNDO/S-

SCF n'a lieu qu'à partir de la sixième transition en MNDO/S-RS.

La première transition S - T de symétrie  ${}^3B_2$  et de type  $II \rightarrow II^*$  du cyclopropène est sousestimée selon tous les calculs MNDO et surestimée selon L N D O'.

La diminution du nombre de configurations monoexcitées a pour effet de produire un léger déplacement hypsochrome des bandes S - T de ce composé aussi bien en MNDO/S-GI, qu'en MNDO/S-RS. Quant à l'inversion des niveaux en MNDO/S-IC elle s'observe, pour ce type de transitions, à partir de la cinquième transition.

### 3 . 2 . 3 . Cyclopropane

Les deux transitions S - S de type  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , de symétrie  ${}^1A_2$  et  $E'$  du cyclopropane pour lesquelles nous disposons des données de l'expérience sont respectivement sousestimées de 0,81 et 1,88 eV par MNDO/S-SCF et 1,60 et 1,60 eV par les deux calculs en MNDO/S-GI .

Les énergies des transitions S - S du cyclopropane, inférieures à 10 eV avant IC et rassemblées dans le tableau I, sont en MNDO/S-GI, pour les espaces composés respectivement de 36 et 32 configurations monoexcitées, sensiblement identiques. Quant aux forces d'oscillateur qui leurs correspondent, elles sont plus sensibles à cette petite variation de l'étendue de l'espace configurationnel.

Lorsque la dégénérescence de deux transitions n'est pas levée par l'IC, ces dernières restent permises ou

interdites comme données par le calcul SCF. Par contre lorsqu'elle est levée pour des transitions prévues permises par MNDO/S-SCF, l'une des deux reste permise et l'autre devient interdite.

Les énergies des neuf premières transitions S-T du cyclopropane sont pratiquement identiques selon les deux calculs effectués en MNDO/S - GI\* pour les espaces composés respectivement de 36 et 32 configurations monoexcitées. Au delà de ces neuf transitions, cet accord est moins bon.

### 3 . 3 . Cycles à quatre membres

#### 3 . 3 . 1 . Cyclobutadiène $D_{4h}$

Les énergies de la HOMO et de la LUMO obtenues en MNDO pour le cyclobutadiène  $D_{4h}$  sont - 7,75 eV et - 0,54 eV respectivement. MNDO confirme ainsi le caractère fortement attracteur du cyclobutadiène. Par ailleurs l'application des opérations de symétrie du groupe  $D_{4h}$  transforme l'une en l'autre.

Comparées aux énergies des quatre plus hautes OM réelles, celles obtenues en MNDO présentent une inversion de niveaux par rapport au classement prédit par LNDO/S(7). Pour ce qui est des deux transitions S - T calculées en LNDO/S, la comparaison à nos résultats suggère que le même problème semble se poser pour les OM virtuelles de ce composé.

#### 3 . 3 . 2 . Cyclobutadiène $D_{2h}$

La première transition S - S du cyclobutadiène  $D_{2h}$ , de type  $\Pi \longrightarrow \Pi^*$  et de symétrie  ${}^1B_{1g}$ , interdite par

symétrie, est fortement sousestimée par nos trois calculs. Il en est de même en LNDO/S, qui généralement surestime les énergies des transitions des composés hydrocarbonés.

Le classement des cinq transitions S - S du cyclobutadiène  $D_{2h}$  déterminées en LNDO/S est différent de celui de MNDO/S-RS, lui même distinct de celui prévu par MNDO/S-GI. Ce dernier est par ailleurs inchangé par rapport à celui du calcul SCF de la méthode MNDO/S.

On observe de nettes différences entre les résultats MNDO/S-GI et MNDO/S-RS pour les énergies et forces d'oscillateur permises des treize premières transitions S -S du cyclobutadiène  $D_{2h}$ . L'IC en MNDO/S-RS provoque de nettes inversions. On note en particulier une forte interaction entre les deux transitions de symétrie  $^1A_u$ , de type  $II \rightarrow \sigma^*$  et d'énergie voisines en MNDO/S-SCF.

Pour le même espace configurationnel (50 configurations monoexcitées) MNDO/S-RS et MNDO/S-GI donnent, pour la plupart des énergies des transitions S-T du cyclobutadiène  $D_{2h}$ , des valeurs distinctes. Le classement de ce type de transitions se trouve par ailleurs, pour chacune de ces deux techniques, nettement changé par rapport à celui de MNDO/S-SCF ainsi que celui de l'une par rapport à celui de l'autre. On note en particulier, comme il a été observé pour les transitions de type S - S une interaction particulièrement nette des transitions de symétrie  $^3A_u$  en MNDO/S - RS .

3 . 4 . Cycles à cinq membres

3 . 4 . 1 . *Anion cyclopentadiényle*

Nos résultats concernant les énergies des quatre premières transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  S-S de l'anion cyclopentadiényle sont plus bas que ceux prévus par CNDO/2 (13) et SCF-II (13). Le nombre de configurations considérées en MNDO/S (84), relativement important est sans doute pour une bonne part responsable de cet écart. On note par ailleurs, un accord relativement bon entre MNDO/S-GI, CNDO/2 et SCF-II pour ce qui est de la force d'oscillateur des deux transitions de symétrie  ${}^1E_1'$ .

Le suivi de l'effet de l'IC sur la force d'oscillateur permet d'une part de localiser le groupe de transitions interagissant entre elles essentiellement et de montrer que cette grandeur est corrigée par rapport à MNDO/S-SCF et ne sont prévues non nulles que les forces d'oscillateur correspondant à des transitions permises par symétrie. En effet, l'ensemble des 10 transitions S-S de l'anion cyclopentadiényle rassemblées dans le tableau I, est en fait composé de 3 groupes de transitions. Le premier comprend les quatre transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ . Le second compte les quatre suivantes de type  $\Pi \rightarrow \sigma^*$ . Le troisième est composé des deux transitions de symétrie  ${}^1E_1''$ .

L'IC en MNDO/S-GI lève partiellement la dégénérescence des transitions dans les deux premiers groupes. Quant aux forces d'oscillateur correspondantes, données toutes non nulles par MNDO/S-SCF, elles changent par rapport à ce dernier cas, seules les transitions permises par symétrie ont alors une force d'oscillateur non nulle.

Comme leurs correspondantes S-S, les quatre premières transitions S-T,  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , de l'anion cyclopentadiényle, sont prévues, selon les deux calculs MNDO/S, plus basses qu'en CNDO/2 (13) et SCF-II (13).

L'IC en MNDO/S-GI (84 configurations) a pour effet de produire un déplacement hypsochrome du deuxième groupe de transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , S - T de l'anion cyclopentadiényle.

### 3 . 4 . 2 . Cyclopentadiène

L'IC en MNDO/S-GI (91 configurations monoexcitées) a permis, contrairement au calcul SCF de la méthode MNDO/S, de reproduire le classement expérimental  ${}^1B_2 < {}^1A_1 < {}^1B_1 < {}^1A_1$  du cyclopentadiène .

MNDO/S-GI sousestime de 1,42 eV l'énergie de la transition  ${}^1B_2$ , de type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ . Quant à la force d'oscillateur correspondante, elle subit sous l'effet de l'IC un déplacement hypochrome (voir tableau I) qui fait que nous avons un meilleur accord pour cette observable entre la valeur calculée et mesurée. Cet accord est moins bon en CNDO/S où la force d'oscillateur calculée est égale à 1,5 fois la valeur expérimentale alors que CNDO/S reproduit avec précision la valeur de l'énergie de cette transition.

Mise à part le premier groupe de transition  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , S - S du cyclopentadiène, l'écart énergétique le plus grand, obtenu entre MNDO/S-SCF et MNDO/S-GI, est de 0,10 eV.

Comme sa correspondante S - S, la transition  ${}^3B_2$ ,  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , S - T du cyclopentadiène est fortement sous-estimée en MNDO/S-GI ( de 1,72 eV).

Aussi, contrairement à ce qui a été observé pour les transitions S - S du cyclopentadiène, on note pour l'ensemble des transitions S - T de ce composé, des écarts énergétiques plus importants entre les valeurs calculées en MNDO/S-SCF et MNDO/S-GI. Plusieurs inversions de niveaux sont obtenues après IC qui font que le classement de ce type de transitions en MNDO/S-GI est tout à fait différent de celui de MNDO/S-SCF.

### 3 . 5 . Benzène

Les trois calculs MNDO/S effectués pour le benzène reproduisent le classement expérimental  ${}^1B_{2u} < {}^1B_{1u} < {}^1E_{1u} < {}^1E_{2g} < {}^1E_{2g}$ . Nos calculs sousestiment cependant les énergies des transitions de ce classement. Par ailleurs, les résultats obtenus pour ces dernières en MNDO/S-GI pour les espaces respectivement composés de 91 et 15 configurations monoexcitées, ne permettent pas d'opter pour l'un ou l'autre des deux espaces configurationnels (voir tableau I du benzène).

La comparaison des valeurs obtenues en MNDO/S-SCF aux valeurs expérimentales des forces d'oscillateur et le fait que l'IC produise un déplacement hypochrome des transitions  ${}^1B_{2u}$  et  ${}^1B_{1u}$  et hyperchrome de la transition  ${}^1E_{1u}$  montre que cette dernière (IC) est à même de corriger ces observables.

Par ailleurs, comparées aux valeurs expérimentales, les forces d'oscillateur calculées en MNDO/S-GI pour l'espace de plus grande dimension sont les plus crédibles, mais restent quelque peu différentes des données de l'expérience. Il semble, par conséquent, qu'un espace de configurations plus étendu (supérieur à 91 configurations) peut encore améliorer ces valeurs.

Nos trois calculs MNDO/S reproduisent le classement expérimentale  ${}^3 B_{1u} \leftarrow {}^3 E_{1u} \leftarrow {}^3 B_{2u} \leftarrow {}^3 E_{2g} \leftarrow E_{2g}$  des transitions S - T,  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  du benzène, mais les énergies de ces dernières sont encore une fois sousestimées.

Par ailleurs, pour les douze premières transitions S - T du benzène nous observons un même classement. Mises à part, les transitions  $\sigma \rightarrow \Pi^*$ , les résultats MNDO/S - GI pour les deux espaces configurationnels sont pratiquement identiques.

### 3 . 6 . Pyridine

L'examen du tableau I de la pyridine montre que bien que les résultats expérimentaux ne soient pas tout à fait conformes les uns aux autres, nos calculs, reproduisent bien ce spectre. Ainsi la transition la plus basse ( $n \rightarrow \Pi^*$ ;  ${}^1 B_2$ ) est bien reproduite par l'ensemble de nos résultats (4,72 eV pour 4,30 - 5,00 eV données expérimentalement). Quant à la seconde transition  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , elle est pratiquement identique à celle donnée par l'expérience selon MNDO/S-SCF. Pour le reste des transitions le classement est relativement bien reproduit. Nos résultats MNDO/S-RS sont d'autre part pratiquement identiques à ceux de MNDO/PERTCI. De façon générale, les forces d'oscillateur des transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  sont toujours plus importantes que les autres. Nos calculs montrent que les bandes les plus intenses sont de type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  de symétrie  ${}^1 A_1$  et  ${}^1 B_2$  données égales à 5,69 et 5,89 eV respectivement selon MNDO/S-GI (M = 91 configurations) avec des forces d'oscillateur de 0,590 et 0,126 en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux qui les situent entre 7,00 et 7,23 eV (entre 5,42 et 6,42 eV selon les diverses versions de MNDO) et avec une force d'oscillateur donnée expérimentalement à 1,300.

Les résultats, concernant les transitions S - T de la pyridine obtenus en MNDO/S-GI pour les espaces composés respectivement de 112 et 15 configurations monoexcitées sont pratiquement identiques pour les transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , ils sont distincts pour les autres types de transitions.

#### 4 . APPLICATION DE LA METHODE MNDO/S A DES COMPOSES AZOTES, PHOSPHORES, OXYGENES ET SOUFRES

##### 4 . 1 . Composés azotés

##### 4 . 1 . 1 . *Diméthylamine*

Le classement des onze transitions S - S de la diméthylamine rassemblées dans le tableau I de ce composé, est le même selon les trois calculs MNDO/S effectués. Les énergies obtenues en IC pour l'espace incluant les 27 configurations monoexcitées les plus basses sont sensiblement identiques selon MNDO/S-GI et MNDO/S-RS. Cet accord est moins bon pour les forces d'oscillateur et les énergies de transition S - T correspondantes.

##### 4 . 1 . 2 . *Azirane*

Pour un même espace de configurations (32), on note, pour la molécule d'azirane, une nette différence entre les résultats obtenus pour les transitions S - S de ce composé en MNDO/S-RS et MNDO/S-GI. MNDO/S-RS présente l'avantage de localiser le groupe de configurations qui interagissent entre-elles essentiellement. Par ailleurs, en plus du fait que l'interaction de certaines configurations soit bien différente selon

les deux techniques, les écarts entre les valeurs des forces d'oscillateur sont également dus au fait que dans MNDO/S-RS, les coefficients associés aux fonctions d'onde des états mono-excités ne soient pas normalisés. Quant aux transitions S - T de ce composé, MNDO/S-GI donne un classement nettement distinct de celui prévu par MNDO/S-SCF.

4 . 1 . 3 . Azirène  $C_8$  et  $C_{2v}$

4 . 1 . 3 . 1 . Azirène  $C_8$

De la comparaison des quatre calculs MNDO/S-IC effectués pour les transitions S - S de la molécule d'azirène nous retenons essentiellement deux points. Le premier est que les résultats obtenus pour les énergies et les forces d'oscillateur de ce type de transitions pour les espaces respectivement composés de 56 et 28 configurations sont, pour chacune des techniques, peu différents. Le second point est que MNDO/S-RS reproduit avec une bonne précision les énergies MNDO/S-GI de ce type de transitions, sauf celles de trois groupes de transitions (voir tableau I de l'azirène  $C_8$ ). Les transitions de chacun de ces groupes sont en MNDO/S-SCF d'énergie voisines.

Quant au classement des transitions S - T de l'azirène, il subit en IC un changement par rapport à celui de MNDO/S-SCF. Par ailleurs, la réduction de l'espace configurationnel à la moitié des configurations (56 - 28) provoque en MNDO/S-GI un léger déplacement hypsochrome du spectre électronique de ce type de transitions.

4 . 1 . 3 . 2 . Azirène  $C_{2v}$ 

L'interaction des 28 configurations monoexcitées les plus basses, donne en MNDO/S-RS, sensiblement les mêmes résultats pour les énergies des transitions S - S, S - T et les forces d'oscillateur, de l'azirène  $C_{2v}$ , que MNDO/S-GI excepté pour les groupes de transitions de même symétrie et d'énergie voisines en MNDO/S- SCF.

## 4 . 1 . 4 . Pyrrole

Le calcul MNDO/S-SCF reproduit le classement expérimental  ${}^1B_2 < {}^1A_1 < {}^1A_1 = {}^1B_2$  des transitions S - S,  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  du pyrrole. Les énergies de ces transitions sont cependant sousestimées.

Du fait de la forte interaction entre les deux transitions de symétrie  ${}^1A_1$ , les énergies de ces dernières s'écartent en MNDO/S-RS considérablement des valeurs expérimentales et le classement n'est pas reproduit en MNDO/S-GI.

Pour ce qui est des forces d'oscillateur par contre, ce sont celles déterminées en MNDO/S-GI qui sont les plus proches des données de l'expérience.

Le classement des transitions S-T du pyrrole est en MNDO/S-GI distinct de celui obtenu en MNDO/S-SCF.

## 4 . 2 . Composés phosphorés

## 4 . 2 . 1 . Diméthylphosphine

Le classement des cinq premières transitions de la diméthylphosphine est le même selon les deux calculs MNDO/S pour celles de type S - S et les trois calculs MNDO/S effectués pour celles de type S - T .

#### 4 . 2 . 2 . Phosphirane

En MNDO/S-GI, pour l'espace incluant les 40 configurations monoexcitées les plus basses, le classement des six premières transitions S - S de la molécule de phosphirane est le même que celui prévu par MNDO/S-SCF. Toutefois lorsque cet espace est réduit à 35 configurations, on note l'inversion des niveaux singulets (3 et 4) et (5 et 6) et, une nette différence des résultats obtenus pour ces six transitions, en particulier pour les forces d'oscillateur.

En MNDO/S-RS, le calcul pour les espaces composés respectivement de 40 et 35 configurations, inverse par rapport à MNDO/S-SCF les niveaux 3 et 4 uniquement et comme pour MNDO/S-GI, on note ici également une nette différence des résultats pour une aussi petite variation de l'espace configurationnel.

Pour ce qui est du classement de ces six premières transitions de type S - T du phosphirane, il est, en MNDO/S-GI (40 configurations), comme pour leurs correspondantes S-S, le même que celui obtenu en MNDO/S-SCF.

#### 4 . 2 . 3 . Phosphirène

Les calculs effectués aussi bien en MNDO/S-GI qu'en MNDO/S-RS pour les espaces composés de 35 et 28 configurations monoexcitées les plus basses du phosphirène sont sensiblement identiques, en particulier pour ce qui est des énergies de transition.

## 4 . 2 . 4 . Phosphène

Le classement des quatre premières transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , S - S du phosphène est en MNDO/S - SCF et MNDO/S-GI (84 configurations monoexcitées)  ${}^1A_1 < {}^1B_2 < {}^1B_1 < {}^1A_1$ . Une interaction particulièrement importante des deux transitions de symétrie  ${}^1A_1$  en MNDO/S-RS (84 configurations monoexcitées) inverse l'ordre de ces deux niveaux et fait que le classement précédent devient  ${}^1B_2 < {}^1A_1 < {}^1A_1 < {}^1B_2$ . Ce dernier est par ailleurs identique au classement expérimental du pyrrole.

Mises à part les groupes de transitions qui interagissent de façon particulièrement importante entre-elles, les résultats obtenus en MNDO/S-RS pour les transitions S - S du phosphène sont sensiblement identiques à ceux obtenus en MNDO/S-GI pour le même espace de configurations. Cet accord est moins bon pour ce qui est des transitions de type S - T.

Signalons enfin, que la comparaison du spectre électronique d'absorption des deux types de transitions des composés phosphorés à leurs homologues azotés, montre un déplacement bathochrome des transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  pour les premiers composés par rapport aux seconds.

## 4 . 3 . Composés oxygénés

## 4 . 3 . 1 . Diméthylether

En MNDO/S-GI, l'état monoexcité de plus basse énergie est toujours abaissé par rapport au calcul SCF de la méthode MNDO/S, en particulier lorsque parmi ses transitions

immédiates une ou plus d'une sont de sa symétrie. MNDO/S-RS fait exception à cela et parmi les exemples que nous avons obtenus, le plus frappant est celui des deux premières transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  de symétrie  $^1 B_1$  du diméthylether (voir tableaux I et II). Les résultats obtenus pour les énergies de ces transitions s'écartent notablement de ceux obtenus en MNDO/S-SCF et probablement autant des résultats expérimentaux dont on ne dispose pas hélas mais on retient toutefois qu'en plus du fait que MNDO/S-RS provoque dans certains cas, contrairement à ce qui est généralement observé pour la plupart des techniques de calcul de spectres électroniques, un déplacement hypsochrome de la bande de plus grande longueur d'onde, et qu'elle permet d'atteindre des écarts d'énergie notables.

#### 4 . 3 . 2 . Oxirane

Tous les calculs MNDO/S effectués pour la molécule d'oxirane donnent un même classement des quatre premières transitions de ce composé, excepté MNDO/S-RS (21 configurations) qui inverse les deuxième et troisième transitions de type S - 1 par rapport au trois autres calculs effectués pour ce type de transition. On note par ailleurs, que chacune des techniques MNDO/S-IC donne pour les espaces composés de 28 et 21 configurations monoexcitées respectivement, sensiblement les mêmes résultats.

#### 4 . 3 . 3 . Oxirène

La réduction de l'espace configurationnel à la moitié des configurations (48 - 24) influe très peu sur les résultats des transitions de l'oxirène aussi bien en MNDO/S-GI qu'en MNDO/S-RS. Mais les résultats obtenus pour chacune de

ces deux techniques sont quelque peu distincts de ceux de l'autre.

#### 4 . 3 . 4 . Furanne

Le classement expérimental  ${}^1B_2 < {}^1A_1 < {}^1A_1$  des transitions  $II \rightarrow II^*$ , S-S du furanne est reproduit par MNDO/S-SCF et MNDO/S-GI mais les énergies de ces dernières sont, selon ces deux calculs, sousestimées. En MNDO/S-RS, l'interaction des deux transitions de symétrie  ${}^1A_1$ , fait qu'elles s'écartent notablement des valeurs expérimentales. Pour ce qui est des forces d'oscillateur correspondantes, ce sont celles déterminées en MNDO/S-GI qui sont les plus valables.

Les cinq calculs rassemblés dans le tableau II du furanne ne sont pas en accord pour ce qui est du classement des quatre premières transitions  $II \rightarrow II^*$ , S-T de ce composé.

#### 4 . 4 . Composés soufrés

##### 4 . 4 . 1 . Diméthyl sulfide

Mises à part les deux dernières transitions S - S de symétrie  ${}^1B_2$ , MNDO/S-RS donne pour les énergies de ce type de transitions du diméthylsulfide, sensiblement les mêmes résultats que MNDO/S-GI pour l'espace incluant les 48 configurations les plus basses. Pour ce qui est des forces d'oscillateur cet accord est moins bon.

Les calculs effectués pour chacune des techniques MNDO/S-IC, donnent sensiblement les mêmes énergies de transitions S - S et S - T pour les espaces composés respectivement de 56

et 48 configurations. Quant à la force d'oscillateur, elle est généralement plus sensible à cette variation de l'étendue de l'espace configurationnel.

#### 4 . 4 . 2 . Thiirane

L'interaction des 35 configurations les plus basses du thiirane donne pour les deux techniques MNDO/S, un même classement des transitions S - S situées en dessous de 9 eV et des énergies de ce type de transitions peu différentes. Quant aux forces d'oscillateur elles sont généralement distinctes.

Pour ce qui est des transitions S-T de ce composé, MNDO/S-GI ne donne pas le même classement que MNDO/S-SCF.

#### 4 . 4 . 3 . Thiirène

Les espaces composés respectivement des 48 et 30 configurations monoexcitées les plus basses de la molécule de thiirène donnent pour chacune des techniques MNDO/S-IC des résultats sensiblement identiques. Cette variation de l'espace configurationnel, contrairement à ce qui a été généralement observé jusque là, influe, dans ce cas, très peu sur les forces d'oscillateur .

#### 4 . 4 . 4 . Thiophène

Nos résultats en MNDO/S-IC reproduisent le classement expérimental des trois premières transitions  $\Pi \longrightarrow \Pi^*$  S - S du thiophène donné dans la référence (17). Les énergies sont cependant, selon nos deux calculs sousestimées. Quant à la force d'oscillateur de la deuxième transition de ce classement,

c'est la valeur obtenue en MNDO/S-GI qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale tirée de la référence (13).

Quant au classement des quatre premières transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^* S - T$  du thiophène, il est le même en MNDO/S-SCF qu'en SCF -  $\Pi$  (13). MNDO/S-GI inverse par rapport à ces dernières les deux transitions de symétrie  $^3 A_1$ .

## 5 . APPLICATION DE LA METHODE MNDO/S A QUELQUES COMPOSES MINERAUX PARTICULIERS

### 5 . 1 . *Aminoborane*

Mises à part la première transition de type  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  et  $\Pi \rightarrow \sigma^* S - T$  et la  $\sigma \rightarrow \sigma^* S - S$ , les transitions de l'aminoborane comparées à leurs correspondantes de l'éthylène subissent un déplacement hypsochrome en particulier celle de type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  qui subit de plus un déplacement hypsochrome.

Les calculs MNDO/S effectués montrent que la transition  $\Pi \rightarrow \Pi^* S - S$  de l'aminoborane subit sous l'effet de l'IC un déplacement bathochrome et hypsochrome et que ces derniers sont d'autant plus importants que l'espace de configurations est grand.

### 5 . 2 . *Iminoborane*

Le spectre des quatre transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  de l'imino borane subit un déplacement hypsochrome par rapport à celui de l'acétylène et l'interaction de ces dernières est différente d'un composé à l'autre. A la transition  $\Pi z \rightarrow \Pi y^*$ ,

permise de l'iminoborane, correspond la transition  $\Pi y \rightarrow \Pi y^*$  permise de l'acétylène. On note par ailleurs que chacune de ces deux transitions subit sous l'effet de l'IC un déplacement hypsochrome et hyperchrome.

## 6 . CONCLUSION

Le travail présenté dans ce chapitre, a permis de tester pleinement le comportement de la méthode MNDO/S, de dégager un certain nombre de ses tendances et de voir l'influence de la paramétrisation ainsi que celles de la technique et de l'étendue de l'espace configurationnel utilisées en IC sur ses résultats.

Nous notons, en effet, que la technique MNDO/S-SCF, tout en sousestimant l'énergie des transitions électroniques verticales, fournit, généralement de meilleurs résultats qu'en IC. Ces derniers abaissent, le plus souvent considérablement la valeur de cette grandeur. La paramétrisation de Dewar et Thiel de la méthode MNDO, est, par conséquent, plus adaptée au calcul des spectres électroniques d'absorption selon le processus SCF que pour la corrélation électronique que nous lui avons inclut.

Par ailleurs, les résultats obtenus en MNDO/S-IC montrent que les configurations doivent être sélectionnées. MNDO/S-GI et plus particulièrement MNDO/S-RS mettent en évidence que dans un lot de configurations d'une molécule donnée, certaines perturbent alors que d'autres n'ont aucun effet sur la ou les transitions à corriger.

Nos résultats montrent, également, que le choix de la technique influe sur les résultats. Aussi, contrairement à MNDO/S-GI, MNDO/S-RS permet d'atteindre des écarts énergétiques notables que parfois certaines transitions sont prévues aberrantes. Cette particularité de MNDO/S-RS, due probablement à son cadre approché, c'est-à-dire au fait qu'elle ne soit pas considérée à un ordre suffisamment élevé ou au fait qu'elle soit une technique de perturbations peut paraître désavantageuse, mais elle présente toutefois un côté favorable. Elle permet de localiser les groupes de transitions qui interagissent entre-elles essentiellement et de ce fait indique les configurations qu'il faut retenir (donc celles qui perturbent) et la position de celles à introduire par rapport à celles qui sont à affiner. Comparée à MNDO/S-RS, l'IC en MNDO/S-GI peut être qualifiée de muette.

Tous nos calculs, vont par ailleurs, dans le sens qu'une mise au point de la méthode MNDO, doit être spécifique à chacune des observables spectroscopiques calculées.

Ces derniers montrent que les transitions de type S - T doivent être manipulées différemment de celles de type S - S. En effet, les configurations à retenir pour un état triplet ne sont nécessairement pas celles du singulet correspondant et il est d'autre part fort probable que l'adaptation de la paramétrisation à apporter au calcul des énergies de transitions S - S en MNDO/S - IC ne soit pas la même que pour celles de type S - T.

Quant à la force d'oscillateur, c'est en MNDO/S-GI qu'elle est le mieux décrite, d'autant mieux que l'espace configurationnel est grand. La paramétrisation initiale de Dewar et Thiel de la méthode MNDO semble convenir, il suffit d'augmenter le nombre de configurations pour améliorer la description de

cette grandeur, notamment pour le cas du benzène et de la pyridine.

Nous avons d'autre part noté que cette observable était généralement sensible même à une infime variation de l'espace configurationnel.

Quant au fait que cette grandeur en MNDO/S- RS soit parfois prévue aberrante et s'écarte le plus souvent des valeurs obtenues en MNDO/S-GI donc des données de l'expérience, est en partie dû au fait que les coefficients associés aux fonctions d'onde des états excités, utilisés pour son évaluation, ne soient pas normalisés dans le cadre de cette technique.

Nous notons, enfin, que pour les treize spectres électroniques d'absorption expérimentaux de type S - S, qui comptent un total de 43 transitions, auxquels nous avons comparé nos résultats, les écarts énergétiques varient entre 0,01 et 2,55 eV en MNDO/S-SCF et entre 0,00 et 2,86 eV pour les cas les plus favorables en MNDO/S-IC.

Quant aux sept spectres électroniques d'absorption expérimentaux de type S - T auxquels nous avons comparé nos résultats et qui compte un total de 15 transitions, les écarts énergétiques enregistrés en MNDO/S-SCF varient entre 0,11 et 2,78 eV et pour les cas les plus favorables en MNDO/S-IC entre 0,02 et 2,60 eV.

De ce fait, il est possible d'affirmer que, même si elle nécessite une mise au point ultérieure plus fine, la méthode MNDO/S constitue d'ores et déjà, un procédé utile dans le domaine de la spectroscopie électronique.

## T A B L E A U X

Commentaire général :

Nous reportons ci-après l'ensemble des tableaux réalisés au cours de ce travail .

Pour les 3 molécules test  $C_2 H_4$  ,  $C_2 H_2$  et  $CH_2 O$  , le nombre de tableaux est plus important que pour les 29 autres molécules. L'éthylène et le formaldéhyde compte six tableaux, l'acétylène quatre.

Pour ces trois molécules nous avons fait une étude détaillée du rôle de l'espace de configurations sur les ETE et les forces d'oscillateur.

Pour les autres molécules, nous avons regroupé les calculs en 3 tableaux donnant :

- les transitions électroniques singulet-singulet et les forces d'oscillateur.
- les transitions électroniques singulet-triplet.
- un tableau synoptique indiquant le nombre et la nature des OM réelles et virtuelles considérées dans les calculs d'IC ainsi que le nombre de configurations auxquelles elles donnent lieu, et ce pour les 3 méthodes mises en oeuvre.

L'ensemble des énergies est donné en électrons-volts.

Pour faciliter la lecture de ces tableaux nous n'avons reporté ici que les transitions les plus significatives. Leur nombre est dans la plupart des cas supérieur aux dix transitions de plus basses énergies, ce qui correspond à une limite comprise entre 8 et 10 eV pour les singulets comme pour les triplets.

Enfin, l'ordre des tableaux suit celui indiqué par le plan du chapitre IV.

## L I S T E D E S T A B L E A U X

\*\*\*\*\*  
 \* E T H Y L E N E , D2h \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I: Energies des transitions et des excitations électroniques,  
 ----- singulet-singulet et forces d'oscillateur correspondantes.

	MNDO/S-SCF	MNDO/S-GI	MNDO/S-RS	MNDO (a)	MNDOC (a)	MNDO/S(b)	EXP.
		M=36	M=36	PERTCI	VO SELCI	PERTCI	KT/VO PERTCI
!nature	!	!	!	!	!	!	!
!de la	! S ! $\Delta E$ !	! f ! $\Delta E$ !	! f ! $\Delta E$ !	! f ! $\Delta E$ !	! $\Delta E$ !	! $\Delta E$ !	! $\Delta E$ !
!trans.	!	!	!	!	!	!	!
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!B1u!	!5,80!0,452!	!5,63!0,302!	!5,62!0,312!	!5,99!	!6,51!	!6,71!
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!B2g!	!6,42!0,000!	!6,28!0,000!	!6,99!0,000!	- !	- !	- !
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!B1g!	!6,48!0,000!	!6,62!0,000!	!5,91!0,000!	- !	- !	- !
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!B2g!	!7,67!0,000!	!7,32!0,000!	!8,78!0,000!	- !	- !	- !
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!B2g!	!7,78!0,000!	!8,24!0,000!	!5,97!0,000!	- !	- !	- !
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!B2g!	!7,83!0,000!	!7,67!0,000!	!8,47!0,000!	- !	- !	- !
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!Au !	!7,88!0,000!	!7,87!0,000!	!7,87!0,000!	- !	- !	- !
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!B3u!	!8,68!0,060!	!8,65!0,050!	!8,65!0,050!	- !	- !	- !
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!B1u!	!9,37!0,320!	!8,76!0,469!	!8,85!0,583!	- !	- !	- !
!N <sub>2</sub> <sup>+</sup> !	!Au !	!9,49!0,000!	!9,50!0,000!	!9,50!0,000!	- !	- !	- !

Commentaires: (a),(b) voir reference 6,7 respectivement  
 ----- (c),(d) valeurs donnees dans la reference  
 6,7 respectivement.

TABLEAU II : Energies des transitions et des excitations  
electroniques singulet-triplet.

!	M N D O / S	MHDO(a)		MNDOC(a)		LMDO/S(b)		EXP.!		
		SCF	GI	RS	vo	selci	peacti	kt	pertci (c)!	
!		N=36	M=36				vo		(d)!	
!nature										
!de la!	S	!ΔE	!ΔE	!ΔE	!ΔE	!ΔE	!ΔE	!ΔE	!ΔE	!ΔE
!trans										
!π-π*	B1u	2,21	2,12	2,14	2,53	2,92	3,25	3,22	4,35	4,59
!π-σ*	B2g	6,11	6,03	6,36	-	-	-	-	-	-
!σ-π*	B1g	6,21	6,29	5,97	-	-	-	-	-	-
!π-σ*	P2g	6,92	6,66	6,64	-	-	-	-	-	-
!π-σ*	B2g	7,24	7,24	7,21	-	-	-	-	-	-
!σ-π*	B2g	7,51	7,67	7,72	-	-	-	-	-	-
!π-σ*	Au	7,53	7,51	7,51	-	-	-	-	-	-
!π-σ*	B3u	7,97	7,95	7,95	-	-	-	-	-	-
!σ-σ*	B1u	8,68	7,57	7,68	-	-	-	-	-	-
!σ-π*	Au	19,19	19,21	19,21	-	-	-	-	-	-
!σ-σ*	B2u	19,83	18,25	18,06	-	-	-	-	-	-

Commentaires: (a), (b) voir reference (6), (7) respectivement  
 ----- (c), (d) valeur donnee dans la reference (6) et (7)



TABLEAU V : Energies des excitations électroniques  
singulet-triplet en MNDO/S-IC.

Type	M N D O / S - G I						M N D O / S - R S						EXP.
	M=36	N=24	M=14*	N=12	M=9	N=4	M=36	N=24	M=24*	N=12	M=9	N=4	
!de	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
!trans.	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
!π→π*	B1u	2,12	2,19	2,19	2,21	2,21	2,14	2,20	2,19	2,21	2,21	2,21	4,40
!π→σ*	B2g	6,03	6,03	4,03	6,03	6,03	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36	
!σ→π*	B1g	6,29	6,29	6,29	6,29	6,29	5,97	5,97	5,97	5,97	5,97	5,97	
!π→σ*	B2g	6,66	-	16,73	-	-	16,64	-	16,69	-	-	-	
!π→σ*	B2g	7,24	7,19	7,27	-	17,19	-	17,21	7,18	7,22	-	17,19	
!σ→π*	B2g	7,67	7,50	7,68	7,47	7,50	-	17,72	7,52	7,76	7,47	7,56	
!π→σ*	Au	7,51	7,51	7,51	-	-	17,51	7,51	7,51	-	-	-	
!π→σ*	B3u	7,95	-	17,97	-	-	17,95	-	17,97	-	-	-	
!σ→σ*	B1u	7,57	7,86	7,89	8,68	8,58	8,68	7,80	7,81	8,68	8,57	8,68	
!σ→π*	Au	9,21	9,21	9,21	9,19	-	19,21	9,21	9,21	9,19	-	-	
!σ→σ*	B2u	8,25	9,25	8,59	-	19,52	-	18,06	9,26	8,18	-	19,30	

TABLEAU VI : Nombre d'OM et de configurations considerees  
dans les calculs d'IC du spectre electronique.

Nombre de configurations !nonexcitees prises en ! compte	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
M = 36	! 6 (1II, 50 <sup>-</sup> )	! 6 (1II*, 50 <sup>+</sup> *)
M = 24	! 4 (1II, 30 <sup>-</sup> )	! 6 (1II*, 50 <sup>+</sup> *)
M = 24*	! 6 (1II, 50 <sup>-</sup> )	! 4 (1II*, 30 <sup>+</sup> *)
M = 12	! 6 (1II, 50 <sup>-</sup> )	! 2 (1II*, 10 <sup>+</sup> *)
M = 9	! 3 (1II, 20 <sup>-</sup> )	! 3 (1II*, 20 <sup>+</sup> *)
M = 4	! 2 (1II, 10 <sup>-</sup> )	! 2 (1II*, 10 <sup>+</sup> *)

\*\*\*\*\*  
 \* ACETYLENE, D<sub>∞h</sub> \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I: Energies des transitions et des excitations electroniques  
 ----- singulet-singulet et forces d'oscillateur correspondantes.

! type ! de trans.	MND0/S		MND0/S-R5		M=2	MND0		MND0C		EXP.			
	SCF	N=5	N=3			partci (a)	vo selci (a)	partci					
	S	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
!xz-->xy*! Δu	!	14,98!	0,009!	-	!	-	!	14,91!	0,000!	4,91!	0,000!	-	!
!xy-->xz*! Δu	!	14,98!	0,009!	4,92!	0,000!	-	!	-	!	-	!	15,74!	7,80!
!xz-->xz*! Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	!	16,84!	0,413!	-	!	-	!	-	!	-	!	15,30!	5,83!
!xy-->xy*! Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	!	16,84!	0,413!	16,90!	0,443!	16,90!	0,445!	16,90!	0,445!	-	!	-	!
!xz-->σ* !Π <sub>g</sub>	!	18,15!	0,000!	-	!	-	!	-	!	-	!	-	!
!xz-->σ* !Π <sub>g</sub>	!	18,15!	0,000!	18,09!	0,000!	-	!	-	!	-	!	-	!
!xz-->σ* !Π <sub>u</sub>	!	19,27!	0,044!	-	!	-	!	-	!	-	!	-	!
!xy-->σ* !Π <sub>u</sub>	!	19,27!	0,044!	19,27!	0,044!	-	!	-	!	-	!	-	!
!xz-->σ* !Π <sub>g</sub>	!	19,30!	0,000!	-	!	-	!	-	!	-	!	-	!
!xy-->σ* !Π <sub>g</sub>	!	19,30!	0,000!	19,35!	0,000!	-	!	-	!	-	!	-	!

Commentaires: (a) voir reference (6)  
 ----- (b) valeur donnee dans la reference (6)  
 (c) valeur donnee dans la reference (9).

TABLEAU II: Energies des excitations électroniques  
----- singulet-singulet en MNDO/5-6I.

type de trans.	MNDO/5-6I										EXP.
	N = 25	N = 15	N = 10	N = 10*	N = 6	N = 5	N = 4	N = 3	N = 2		
$\pi\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$	4,710,000	4,710,000	4,710,000	4,710,000	4,710,000	4,710,000	4,710,000	4,910,000	4,910,000		
$\pi\pi^* \rightarrow \pi\pi$	15,120,000	15,120,000	15,120,000	15,120,000	15,120,000	15,120,000	14,920,000				
$\pi\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$	15,190,000	15,190,000	15,190,000	15,190,000	15,190,000	15,190,000					17,40(b)
$\pi\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$	18,490,881	18,510,869	18,621,074	18,621,074	18,621,074	18,621,074	16,900,430	16,900,430	16,900,430	16,900,430	16(c)
$\pi\pi^* \rightarrow \sigma^*$	18,060,000	18,060,000		18,100,000							
$\pi\pi^* \rightarrow \sigma^*$	18,060,000	18,060,000		18,100,000			18,090,000				
$\pi\pi^* \rightarrow \sigma^*$	19,250,036	19,270,044		19,270,044							
$\pi\pi^* \rightarrow \sigma^*$	19,250,036	19,270,044		19,270,044			19,270,044				
$\pi\pi^* \rightarrow \sigma^*$	19,310,000	19,330,000		19,350,000							
$\pi\pi^* \rightarrow \sigma^*$	19,310,000	19,330,000		19,350,000			19,350,000				

TABLEAU III: Energies des transitions et des excitations  
 ----- électroniques singulet-triplet.

! type	! S	MND0/S-01					MND0/S-R5					MND0C					EXP.
		N=25	N=15	N=10	N=6	N=5	N=4	N=3	N=2	N=5	N=3	N=2	perci	vo selci	perci	(a)	
! de	! S	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE
! trans.	! S	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE	! ΔE
! NZ-->NZ*	! Δ u	! 3,72	! 13,34	! 13,35	! 13,35	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -
! NY-->NY*	! Δ u	! 3,72	! 14,04	! 14,04	! 14,04	! 13,70	! 13,70	! 13,70	! 13,70	! 13,70	! 13,70	! 13,41	! 14,52	! 14,37	! -	! -	! -
! NZ-->NY*	! Σ u	! 4,34	! 14,02	! 14,02	! 14,02	! -	! 14,02	! 14,37	! 14,37	! -	! 14,37	! 14,44	! 15,25	! 15,40	! 15,36	! 15,20	! -
! NY-->NZ*	! Σ u	! 4,34	! 14,71	! 14,71	! 14,71	! 14,37	! 14,71	! -	! 14,37	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! 6,00
! NZ-->σ*	! Π u	! 7,46	! 17,18	! 17,23	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -
! NY-->σ*	! Π u	! 7,46	! 17,23	! -	! 17,23	! -	! -	! -	! 17,20	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -
! NZ-->σ*	! Π u	! 8,70	! 18,68	! 18,70	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -
! NY-->σ*	! Π u	! 8,70	! 18,68	! 18,70	! -	! -	! -	! -	! 18,70	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -
! NZ-->σ*	! Π g	! 8,78	! 18,88	! 18,92	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -
! NY-->σ*	! Π g	! 8,78	! 18,88	! 18,92	! -	! -	! -	! -	! 19,00	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -
! σ-->NY*	! Π g	! 9,81	! 19,88	! 19,90	! 19,78	! -	! 19,81	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -
! σ-->NZ*	! Π g	! 9,81	! 19,88	! 19,90	! 19,78	! -	! 19,81	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -	! -

Commentaires: (a) voir reference (6)  
 ----- (b) valeurs donnees dans la reference (6).

TABLEAU IV : Nombre d'OM et de configurations  
 ----- considerees dans les calculs d'IC  
 du spectre electronique.

Nombre de configurations nonexcitees prises en compte	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
N = 25	5 (2II, 30')	5 (2II*, 30'*)
N = 15	3 (2II, 10')	5 (2II*, 30'*)
N = 10	5 (2II, 30')	2 (2II*)
N = 10*	2 (2II)	5 (2II*, 30'*)
N = 6	3 (2II, 10')	2 (2II*)
N = 5	1 (1II)	5 (2II*, 30'*)
N = 4	2 (2II)	2 (2II*)
N = 3	3 (2II, 10')	1 (1II*)
N = 2	2 (2II)	1 (1II*)

\*\*\*\*\*  
 \* FORMALDENHYDE, C2v \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des excitations  
 -----  
 electroniques singulet-singulet et forces  
 d'oscillateur correspondantes.

!	MNDO/S		RS	MNDO	MNDOC	EXP. !
	SCF	GI		pertci	vo selci	
!	N=24		N=24	(a)	(a)	(b)!
!type						!
! de	S	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$
!trans.						!
!n- $\pi^*$ !	A2	!3,11!0,000!	!3,04!0,000!	!3,04!0,000!	!2,94!3,16!	!3,11!2,97!4,20!
!n- $\sigma^*$ !	B2	!7,75!0,163!	!7,34!0,139!	!7,33!0,159!	- ! - ! - ! - !	!7,08!
!n- $\sigma^*$ !	A1	!7,80!0,266!	!6,82!0,003!	!10,26!2,206!	- ! - ! - ! - !	!
! $\sigma$ - $\pi^*$ !	B1	!8,57!0,005!	!8,53!0,004!	!8,53!0,006!	- ! - ! - ! - !	!9,00!
! $\pi$ - $\pi^*$ !	A1	!8,76!0,516!	!9,15!0,588!	!5,78!0,152!	- ! - ! - ! - !	!7,95!
!n- $\sigma^*$ !	B2	!8,81!0,017!	!8,64!0,094!	!8,66!0,105!	- ! - ! - ! - !	!
! $\sigma$ - $\pi^*$ !	A2	!9,26!0,000!	!9,29!0,000!	!9,30!0,000!	- ! - ! - ! - !	!

Commentaires: (a) voir reference (6)

----- (b) la premiere valeur est donnee dans la  
 reference (6).



TABLEAU IV : Energies des transitions et des  
excitations électroniques  
singulet-triplet.

type	de	M N D O / S		M N D O		M N D O C		EXP.	
		SCF	GI	RS	pertci	vo	selci		pertci
trans.		M=24	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(b)	
$\pi \rightarrow \pi^*$	A2	2,71	2,62	2,62	2,75	2,73	2,92	2,74	3,30
$\pi \rightarrow \pi^*$	A1	4,68	4,63	4,64	5,16	4,73	5,03	5,10	5,60-6,20
$n \rightarrow \sigma^*$	B1	6,50	6,21	6,28	-	-	-	-	-
$n \rightarrow \sigma^*$	B2	6,89	6,20	6,16	-	-	-	-	6,70-7,00
$n \rightarrow \pi^*$	B1	7,75	7,71	7,71	-	-	-	-	-
$n \rightarrow \sigma^*$	B2	7,96	7,62	7,72	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \pi^*$	A2	8,80	8,85	8,85	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	9,78	9,82	9,82	-	-	-	-	-

Commentaires: (a) voir reference (6)

(b) les valeurs des deux premieres  
transitions sont donnees dans  
la reference (6).

TABLEAU V : Energies des excitations électroniques  
 singulet-triplet en MnD0/5-1c.

Type	MnD0/5 - G I			MnD0/5 - R S			EXP.
	N=24	N=16	N=12	N=24	N=16	N=12	
S	6212	6212	7112	6212	6212	7112	3,30
ΔE	6314	6814	6814	6814	6814	6814	
ΔE	2116	361	16,47	16,50	16,47	16,50	
ΔE	2016	3416	5316	7016	7216	531	
ΔE	7117	7417	7217	741	7117	7417	16,70-7,00
ΔE	6217	651	18,12	18,12	17,72	17,73	
ΔE	8518	8318	891	8518	8518	891	
ΔE	8219	8219	821	19,82	19,82	19,78	

TABLEAU VI: Nombre d'OM et de configurations considerees  
 ----- dans les calculs d'IC du spectre electronique.

Nombre de configurations ! nonexcitees prises en ! compte	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
N = 24	! 6 (np, 1II, 30 <sup>-</sup> )	! 4 (1II*, 30 <sup>+</sup> *)
N = 16	! 4 (np, 1II, 20 <sup>-</sup> )	! 1 (1II*, 30 <sup>+</sup> *)
N = 12	! 6 (np, 1II, 30 <sup>-</sup> )	! 2 (1II*, 10 <sup>+</sup> *)
N = 12*	! 3 (np, 1II, 10 <sup>-</sup> )	! 4 (1II*, 30 <sup>+</sup> *)
N = 8	! 2 (np, 1II)	! 4 (1II*, 30 <sup>+</sup> *)
N = 8*	! 4 (np, 1II, 20 <sup>-</sup> )	! 2 (1II*, 10 <sup>+</sup> *)
N = 4	! 4 (np, 1II, 20 <sup>-</sup> )	! 1 (1II*)
N = 3	! 3 (np, 1II, 10 <sup>-</sup> )	! 1 (1II*)

\*\*\*\*\*  
 \* TRANS-BUTADIENE, C2h \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des excitations  
 electroniques singulet-singulet et forces  
 d'oscillateur correspondantes.

type de trans.	S	ΔE	f		ΔE		R5 N=66	MDO		MDDC		LDDO/S		Calculs		EXP.		
			f	ΔE	f	ΔE		partici (a)	vo selci (a)	partici (b)	kt partici (c)	AB INITIO (d)	ΔE	ΔE				
π→π*	Bu	14,79	0,00	1,456	1,0	657	14,57	0,00	1,457	1,0	736	14,59	1,0	736	14,59	1,0	736	14,59
π→π*	Ag	15,92	0,00	1,580	1,0	820	15,82	0,00	1,584	1,0	850	15,85	1,0	850	15,85	1,0	850	15,92
σ→π*	Au	16,48	0,00	1,617	1,0	000	16,17	0,00	1,634	1,0	85	16,34	1,0	85	16,34	1,0	85	16,48
π→σ*	Au	16,49	0,00	1,587	1,0	000	16,58	0,00	1,615	1,0	000	16,61	1,0	000	16,61	1,0	000	16,49
π→π*	Ag	16,50	0,00	1,440	1,0	000	16,45	0,00	1,430	1,0	000	16,44	1,0	000	16,44	1,0	000	16,50
π→σ*	Bg	17,42	0,00	1,647	1,0	000	16,47	0,00	1,615	1,0	000	16,79	1,0	000	16,79	1,0	000	17,42
π→π*	Bu	17,47	0,00	1,234	1,0	018	17,49	0,00	1,217	1,0	037	17,48	1,0	037	17,48	1,0	037	17,47
π→σ*	Au	17,68	0,00	1,699	1,0	001	16,89	0,00	1,617	1,0	007	16,36	1,0	007	16,36	1,0	007	17,68
σ→π*	Au	17,72	0,00	1,130	1,0	000	17,52	0,00	1,116	1,0	003	16,54	1,0	003	16,54	1,0	003	17,72
σ→π*	Bg	17,80	0,00	1,630	1,0	000	18,57	0,00	1,610	1,0	000	18,57	1,0	000	18,57	1,0	000	17,80
σ→π*	Bg	17,99	0,00	1,691	1,0	000	16,81	0,00	1,610	1,0	000	16,81	1,0	000	16,81	1,0	000	17,99

Commentaires: (a), (b), (c) voir reference (6), (7), (12) respectivement  
 (d), (e), (f), (g) valeurs donnees dans la reference  
 (12), (6), (12), (7) respectivement.

TABLEAU II : Energies des transitions et des excitations  
 ----- electroniques singulet-triplet.

! type ! de	! MND0/S		! MND0		! MND0C		! LND0/S		! INDO		! Calculs		! EXP.
	! SCF	! GI	! pertci	! vo	! pertci	! vo	! pertci	! kt	! pertci	! AB	! INITIO	!	
	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(b)	(b)	(c)	(c)	(d)	(d)	
! π-->π*	! 12,45	! 11,61	! 12,03	! 2,95	! 2,57	! 2,31	! 4,06	! 3,67	! 3,04	! 3,24	! 3,45	! 3,31	! 3,22 (e), (f)
! π-->π*	! 14,05	! 2,41	! 2,42	! 3,06	! 4,80	! 3,66	! 3,51	! 6,35	! 5,16	! 4,33	! 4,95	! 5,04	! 4,92 (e)-4,91 (f)
! π-->π*	! 14,67	! 16,28	! 16,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
! π-->π*	! 16,01	! 16,82	! 16,82	-	-	-	-	-	-	! 17,97	-	-	-
! σ-->π*	! 16,29	! 15,89	! 15,89	-	-	-	-	-	-	! 17,68	-	-	-
! π-->σ*	! 16,32	! 15,67	! 15,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
! π-->σ*	! 17,22	! 16,18	! 16,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
! σ-->σ*	! 17,37	! 16,99	! 16,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
! σ-->π*	! 17,54	! 17,11	! 17,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
! σ-->π*	! 17,73	! 18,58	! 18,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
! σ-->π*	! 17,80	! 16,48	! 16,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
! π-->σ*	! 17,90	! 16,38	! 16,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

! Commentaires : (a), (b), (c) voir reference (6), (7), (12) respectivement  
 ----- (d), (e), (f) valeurs tirees de la reference (12), (6), (12) respectivement.

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees  
 ----- dans les calculs d'IC du spectre electronique.

! nombre de configurations ! monoexcitees ! prises en compte	! N = 77	! N = 66
! nombre d'OMs reelles	! 7 ! (2II, 50°)	! 6 ! (2II, 40°)
! nombre d'OMs virtuelles	! 11 ! (2II*, 90°*)	! 11 ! (2II*, 90°*)

\*\*\*\*\*  
 \* CATION CYCLOPROPENYLE , D3h \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions  
 et des excitations  
 electroniques singulet-  
 singulet et forcees  
 d'oscillateur correspondantes.

! type ! de ! trans.	M N D O / S							
	S	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	f
!σ-->π*	E <sup>n</sup>	15,24!0,001	4,96!0,000	5,11!0,000				
!σ-->π*	A <sub>2</sub> <sup>u</sup>	15,24!0,001	5,28!0,000	5,31!0,000				
!σ-->π*	E <sup>n</sup>	15,56!0,001	5,28!0,000	5,31!0,000				
!σ-->π*	A <sub>2</sub> <sup>g</sup>	15,56!0,001	5,74!0,001	5,76!0,003				
!π-->π*	E <sup>l</sup>	16,32!0,368	5,84!0,101	5,90!0,118				
!π-->π*	E <sup>l</sup>	16,32!0,368	5,84!0,101	5,90!0,118				
!π-->σ*	A <sub>2</sub> <sup>u</sup>	17,24!0,000	7,24!0,000	7,24!0,000				
!π-->σ*	E <sup>n</sup>	17,96!0,000	7,73!0,000	7,95!0,000				
!π-->σ*	E <sup>n</sup>	17,96!0,000	7,73!0,000	7,95!0,000				
!σ-->σ*	A <sub>2</sub> <sup>g</sup>	18,46!0,061	7,72!0,000	8,05!0,000				
!σ-->σ*	E <sup>l</sup>	18,46!0,061	8,46!0,134	8,74!0,001				
!σ-->σ*	E <sup>l</sup>	18,60!0,269	8,79!0,455	8,98!0,771				
!σ-->σ*	E <sup>l</sup>	18,60!0,269	8,79!0,455	8,98!0,771				
!σ-->σ*	E <sup>l</sup>	19,17!0,066	8,46!0,134	8,74!0,001				
!σ-->σ*	A <sub>2</sub> <sup>g</sup>	19,17!0,066	9,54!0,000	9,65!0,000				
!σ-->π*	E <sup>n</sup>	19,75!0,000	9,68!0,000	9,80!0,000				
!σ-->π*	E <sup>n</sup>	19,75!0,000	9,68!0,000	9,80!0,000				

TABLEAU II: Energies des transitions et des excitations electroniques  
----- singulet-triplet.

M N D O / S !				
SCF GI GI !				
M=56 N=20!				
!type				
!de	S	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$ !
!trans.				
! $\pi \rightarrow \pi^*$ !	E'	13,79	13,70	13,77!
! $\pi \rightarrow \pi^*$ !	E'	13,79	13,70	13,77!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$ !	E"	14,90	14,50	14,69!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$ !	A <sub>2</sub> '	14,90	14,94	14,98!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$ !	E"	15,22	14,94	14,98!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$ !	A <sub>2</sub> '	15,22	15,39	15,39!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	A <sub>2</sub> '	16,92	16,96	16,96!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	E"	17,40	17,23	17,42!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	E"	17,40	17,23	17,42!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	E'	17,44	16,62	17,03!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	E'	17,44	16,62	17,03!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	A <sub>2</sub> '	17,88	17,09	17,56!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	E'	17,88	18,35	18,48!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	E'	18,32	18,35	18,48!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	A <sub>2</sub> '	18,32	18,35	18,57!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$ !	E"	19,47	19,31	19,54!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$ !	E"	19,47	19,31	19,54!

TABLEAU III: Nombre d'OM et de configurations considerees  
----- dans les calculs d'IC du spectre electronique.

! nombre de configurations!			
! monoexcitees	N = 56		N = 20
! prises en compte			
! nombre d'OMs reelles	7		4
	(1II, 60')		(1II, 30')
! nombre d'OMs virtuelles	8		5
	(2II*, 60'*)		(2II*, 30'*)

\*\*\*\*\*  
 \* CYCLOPROPENE, C2V \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des excitations  
 electroniques singulet-singulet et forces  
 d'oscillateur correspondantes.

type ide trans.	MND0/S-5CF			MND0/S-6I			MND0/S-R5			MND0/S			MND0C			EXP.														
	S	ΔE	f	S	ΔE	f	S	ΔE	f	S	ΔE	f	S	ΔE	f	S	ΔE	f												
σ-->π*	B1	14,8310	00314	7810	03214	7810	00214	7910	00214	7810	00214	7810	00217	1817	261	-	-	-	-											
π-->π*	B2	15,1410	33114	7410	14014	7910	14414	7910	15514	6910	13314	7210	13314	7310	14117	1516	9915	1816	0015	8615	7717	191	3000							
π-->σ*	A2	15,5010	00115	4510	00115	4010	00115	4010	00115	4010	00115	4010	00115	4010	00115	4010	00115	4010	00115	4010	00115	4010	00115	4516	451	1000				
σ-->π*	A2	15,8310	00015	7610	00115	8310	00115	8510	00115	8510	00115	7710	00115	8510	00115	8810	00115	8810	00115	8810	00115	8810	00115	8810	00115	8810	00115	8810		
π-->σ*	B1	16,6110	01616	4710	01916	4810	02116	4910	02016	4510	01616	4710	02016	4810	01917	1617	061	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
σ-->σ*	B2	17,0310	03816	9010	06416	9710	05816	9910	06016	9110	09317	0010	09017	0110	0891	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
π-->σ*	A2	17,3310	00117	0310	00117	0310	00117	0310	00116	8810	00116	8810	00116	8810	00116	8810	00116	8810	00116	8810	00116	8810	00116	8810	00116	8810	00116	8810	00116	8810
σ-->σ*	A1	17,3410	39417	0010	28517	0510	27317	0510	26716	9310	30016	9910	31017	0010	30818	8218	5216	8717	6917	2916	8218	061	57080	-	-					
π-->σ*	A2	17,6310	00117	7210	00017	7310	00017	7310	00017	8210	00117	8310	00117	9410	0011	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
π-->π*	A1	18,0010	02318	0310	11718	1110	12618	1310	13018	1510	28118	1710	29418	1810	3021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
π-->σ*	B1	18,1410	08117	9810	11918	0110	11618	0110	11017	9510	10117	9710	10617	9710	1041	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
σ-->π*	A2	18,2810	00118	2010	00118	2010	00118	2010	00018	2010	00118	2010	00118	2010	0001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
σ-->σ*	B2	18,4810	17618	3910	08818	4210	09218	4310	10018	3910	14418	4210	14318	4310	1411	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
π-->σ*	B1	18,9910	12118	7010	41118	7810	32818	7910	31718	8510	37118	8710	34818	8810	3411	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

Commentaires : (a), (b) voir reference (7), (c) respectivement  
 (c) valeurs tirees de la reference (7).

TABLEAU II : Energies des transitions et des excitations  
electroniques singulet-triplet.

type de trans.	S	MNDO/S-GI			MNDO/S-RS			LNDO/S		MNDO	MNDOC	EXP.							
		M=64	M=40	M=32	M=64	M=40	M=32	kt	perc	perc	vo	selc	perc	(a)	(b)	(b)	(c)		
$\pi \rightarrow \pi^*$	B2	12,16	11,88	11,95	11,96	11,91	11,95	11,96	14,54	14,57	12,53	13,17	13,19	13,23	14,16				
$\sigma \rightarrow \pi^*$	B1	14,50	14,48	14,48	14,49	14,48	14,49	14,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	15,14	14,99	15,01	15,02	15,03	15,03	15,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	A2	15,50	15,40	15,49	15,52	15,41	15,50	15,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	A1	15,59	15,07	15,29	15,33	15,16	15,31	15,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	16,06	15,94	15,94	15,94	15,90	15,90	15,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	B2	16,53	15,86	16,08	16,12	15,89	16,03	16,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	16,89	16,26	16,29	16,29	16,47	16,49	16,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	17,08	17,41	17,41	17,42	15,10	15,13	15,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	B2	17,54	17,66	17,74	17,76	17,66	17,77	17,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \pi^*$	A1	17,57	16,88	17,05	17,09	16,99	17,03	17,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	17,68	17,43	17,49	17,49	17,41	17,44	17,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \pi^*$	A2	17,97	17,86	17,96	17,96	17,86	17,96	17,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Commentaires : (a), (b) voir reference (7), (6) respectivement  
(c) valeur donnee dans la reference (7).

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees  
dans les calculs d'IC du spectre electronique.

Nombre de configurations nonexcitees prises en compte	M = 64	M = 40	M = 32
	Nombre d'OM reelles	8 ( $2\pi, 6\sigma$ )	5 ( $2\pi, 3\sigma$ )
Nombre d'OM virtuelles	8 ( $2\pi^*, 6\sigma^*$ )	8 ( $2\pi^*, 6\sigma^*$ )	8 ( $2\pi^*, 6\sigma^*$ )

\*\*\*\*\*  
 \* CYCLOPROPANE , 03h \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des excitations  
 -----  
 electroniques singulet-singulet.

! type	MNDO/S		MNDO/S-GI		LNDO/S		EXP.		
	SCF		M=36	M=32	kt	pertci	vo (a)	(b) !	
! de	S	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	$\Delta E$
! trans.									
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$	E'	17,38!0,320!	7,27!0,194!	7,30!0,223!	-	!	-	!	!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$	E'	17,38!0,320!	7,27!0,194!	7,30!0,223!		!		!	!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$	A2'	17,86!0,040!	7,07!0,000!	7,07!0,000!	9,25!	'9,14!	8,67!		!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$	A1'	17,86!0,040!	7,65!0,081!	7,65!0,075!	-	!	9,23!		!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$	E''	17,93!0,000!	7,74!0,000!	7,74!0,000!	-	!	-	!	!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$	E''	17,93!0,000!	7,73!0,000!	7,74!0,000!	-	!	-	!	!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$	E'	18,29!0,042!	7,65!0,081!	7,65!0,075!	9,38!	9,38!		!	!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$	E'	18,29!0,042!	8,57!0,000!	8,57!0,000!	10,27!	10,16!	10,17!		!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	E''	18,83!0,000!	8,69!0,000!	8,69!0,000!	-	!	-	!	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	E''	18,83!0,000!	8,69!0,000!	8,69!0,000!	-	!	-	!	!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$	E''	18,85!0,001!	8,61!0,000!	8,61!0,000!	-	!	-	!	!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$	A1''	18,85!0,001!	9,23!0,000!	9,24!0,000!	-	!	-	!	!

-----  
 Commentaires : (a) voir reference (7)

-----  
 (b) valeurs tirees de la reference (7).

TABLEAU II : ENERGIES DES TRANSITIONS

et des excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

MMDO/S	SCF	GI	M=36 M=32	type	S	ΔE	ΔE	ΔE	TRANS.
10-->0*	E	15,8315,4415,441							
10-->0*	E	15,8315,4415,441							
10-->0*	E	17,3717,4317,441							
10-->0*	E	17,6517,4417,451							
10-->0*	E	17,6517,4417,451							
10-->0*	E	17,6617,4317,441							
10-->0*	E	17,6617,6017,601							
10-->0*	E	18,6018,3318,331							
10-->0*	E	18,6018,9618,961							
10-->0*	E	18,6218,7718,771							
10-->0*	E	18,6219,0219,021							
10-->0*	E	18,6418,3718,371							
10-->0*	E	18,6418,3718,371							

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les calculs d'IC du spectre électronique.

Nombre de configurations	Nonexcitees	prises en compte
4 (211,20)	M=36	
8 (311,50*)	M=32	
Nombre d'OM peellees	4 (211,20)	
Nombre d'OM vitreellees	8 (311,50*)	



Nombre de configurations	monexcitées	M = 60
prises en compte		
Nombre d'OM réelles	6 (311, 30)	
Nombre d'OM virtuelles	10 (211, 80)	

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considérées dans le calcul d'IC du spectre électronique.

Commentaires : (a) voir référence (7).

type	de	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
IT--17 <sup>+</sup>	EU	11,8611,0813,6413,451	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	EU	13,4014,141	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	A2U	14,7514,4212,9312,911	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	A2U	14,9114,921	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	B1U	15,0214,511	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	B1U	15,0414,961	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	B2U	15,2114,121	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	B2U	15,4515,511	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	B1U	15,7015,191	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	B2U	15,8015,911	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	A1G	15,8716,091	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	A2U	16,0016,001	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	EG	16,1316,211	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	EG	16,2315,921	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	EG	17,3717,351	-	-	-
IT--17 <sup>+</sup>	EG	17,5017,461	-	-	-

MNDO/S LNO/S  
SCF CI kt pertci  
M=60 vo  
(a)

TABLEAU II : Energies des transitions et des excitations électroniques singulet-triplet.



TABLEAU II : Energies des transitions et des excitations électroniques singulet-triplet.

M N D O / S	L N D O / S	SCF	SI	RS	Kt/uo	percti
M=50	M=50					(a)

Transition	E (eV)	E (eV)	E (eV)	E (eV)	E (eV)	type	de	trans.								
1B <sub>1g</sub> - 1B <sub>1g</sub>	10,6910,3210,3012,33-1,3512,41-1,501	12,6311,7611,291	14,1515,0015,481	14,3914,3214,311	14,7514,7714,771	15,5015,0914,931	16,0216,4016,441	16,2316,1515,911	16,3516,2316,091	16,3715,3613,801	16,4315,7116,131	16,6516,5017,171	16,6916,6716,661	16,8916,4816,381	16,8916,8016,601	16,9116,5516,531

Commentaire : (a) voir reference (7).

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les calculs d'IC du spectre électronique.

Nombre de configurations	M = 50
nonexcitees	
prises en compte	
Nombre d'OM reelles	5 (211,30)
Nombre d'OM virtuelles	10 (211,80*)



TABLEAU II : Energies des transitions et des excitations électroniques singulet-triplet.

MN00/5 CMO0/2 SCF I  
SCF CI DMJ II I  
M=84 (a) (a) I

type  
de AE AE AE AE  
trans.

12,8012,3613,8413,791	E2	12,8012,3613,8413,791	12,8012,3613,8413,791	12,8012,3613,8413,791	12,8012,3613,8413,791	12,8012,3613,8413,791	12,8012,3613,8413,791	12,8012,3613,8413,791	12,8012,3613,8413,791	12,8012,3613,8413,791
12,8012,361	E2	12,8012,361	12,8012,361	12,8012,361	12,8012,361	12,8012,361	12,8012,361	12,8012,361	12,8012,361	12,8012,361
12,8012,7913,8514,321	E1	12,8012,7913,8514,321	12,8012,7913,8514,321	12,8012,7913,8514,321	12,8012,7913,8514,321	12,8012,7913,8514,321	12,8012,7913,8514,321	12,8012,7913,8514,321	12,8012,7913,8514,321	12,8012,7913,8514,321
12,8012,791	E1	12,8012,791	12,8012,791	12,8012,791	12,8012,791	12,8012,791	12,8012,791	12,8012,791	12,8012,791	12,8012,791
15,9715,271	A2	15,9715,271	15,9715,271	15,9715,271	15,9715,271	15,9715,271	15,9715,271	15,9715,271	15,9715,271	15,9715,271
15,9715,501	A1	15,9715,501	15,9715,501	15,9715,501	15,9715,501	15,9715,501	15,9715,501	15,9715,501	15,9715,501	15,9715,501
16,1215,501	E2	16,1215,501	16,1215,501	16,1215,501	16,1215,501	16,1215,501	16,1215,501	16,1215,501	16,1215,501	16,1215,501
16,1215,551	E2	16,1215,551	16,1215,551	16,1215,551	16,1215,551	16,1215,551	16,1215,551	16,1215,551	16,1215,551	16,1215,551
16,4815,591	E1	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591
16,4815,591	E1	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591	16,4815,591
16,7717,191	E2	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191
16,7717,191	E2	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191	16,7717,191
16,7716,001	E1	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001
16,7716,001	E1	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001	16,7716,001
16,7717,131	E1	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131
16,7717,131	E1	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131	16,7717,131

Commentaire : (a) valeurs donnees dans la reference (13).

TABLEAU III : Nombre d'ion et de configurations considerees dans le calcul d'IC du spectre électronique.

Nombre de configurations	1
monocritiques	M = 84
prises en compte	
Nombre d'ion reels	7 (311,40)
Nombre d'ion virtuelles	12 (211*,100*)



TABLEAU III: Energies des transitions  
et des excitations  
electroniques singulet-  
triplet.

MND0/5 EXP. LND0/5  
SCF GI Kt/vo pertci  
M=91 (a)  
M=91 (b)

type  
de  
5 AE AE AE AE AE  
trans.

17.0311,3813,4713,2513,101	B2	17.0311,3813,4713,2513,101	17.0311,3813,4713,2513,101	17.0311,3813,4713,2513,101	17.0311,3813,4713,2513,101
13,5212,251	A1	13,5212,251	13,5212,251	13,5212,251	13,5212,251
14,1215,211	A1	14,1215,211	14,1215,211	14,1215,211	14,1215,211
15,3515,771	B2	15,3515,771	15,3515,771	15,3515,771	15,3515,771
15,9815,631	B1	15,9815,631	15,9815,631	15,9815,631	15,9815,631
16,3416,121	A2	16,3416,121	16,3416,121	16,3416,121	16,3416,121
16,4216,141	B1	16,4216,141	16,4216,141	16,4216,141	16,4216,141
16,5615,861	A2	16,5615,861	16,5615,861	16,5615,861	16,5615,861
16,8816,751	B1	16,8816,751	16,8816,751	16,8816,751	16,8816,751
17,3116,741	B1	17,3116,741	17,3116,741	17,3116,741	17,3116,741
17,4117,451	B2	17,4117,451	17,4117,451	17,4117,451	17,4117,451
17,5517,161	A2	17,5517,161	17,5517,161	17,5517,161	17,5517,161
17,6516,771	A2	17,6516,771	17,6516,771	17,6516,771	17,6516,771
17,6516,301	B1	17,6516,301	17,6516,301	17,6516,301	17,6516,301
17,7317,221	B1	17,7317,221	17,7317,221	17,7317,221	17,7317,221
17,7816,481	A2	17,7816,481	17,7816,481	17,7816,481	17,7816,481
17,8018,011	A2	17,8018,011	17,8018,011	17,8018,011	17,8018,011
17,8617,461	B1	17,8617,461	17,8617,461	17,8617,461	17,8617,461
17,95110,91	A2	17,95110,91	17,95110,91	17,95110,91	17,95110,91

Commentaires : (a) voir reference (2),  
(b) valeur donnee dans  
la reference (2).

TABLEAU III: Nombre d'OM et de configurations  
considerees dans les calculs d'IC  
du spectre électronique.

Nombre de configurations	1	1
monexcitantes prises en compte	M = 91	1
Nombre d'OM reelles	7 (311,40)	1
Nombre d'OM virtuelles	13 (311,100)	1











TABLEAU II : Energies des

transitions

et des

excitations

electroniques

singulet-triplet.

M N D O / S  
 5CF QI Q5 I  
 M=27 N=27 I

type

de

5 A E A E A E I

trans.

10->9r A: 14,9314,4514,641  
 10->9r A: 17,1116,4518,901  
 10->9r A: 17,1616,5717,871  
 10->9r A: 17,2417,3217,241  
 10->9r A: 17,4017,6815,821  
 10->9r A: 17,4417,8615,521  
 10->9r A: 17,5617,4218,061  
 10->9r A: 18,9018,4419,031  
 10->9r A: 19,0319,2719,081  
 10->9r A: 19,2219,0018,901  
 10->9r A: 19,4619,1919,101

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans

les calculs d'IC du spectre électronique.

Nombre de configurations d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles	Monocitiques prises en compte
13 (N, 20)	9 (211, 70)	M = 27



TABLEAU II: Energies

des  
transitions  
et des  
excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

MND0/5  
SCF 61  
M=321

type  
de AE AE  
trans.

15,4215,031	A	15,4215,031
16,2415,271	A	16,2415,271
16,3316,811	A	16,3316,811
17,1517,751	A	17,1517,751
17,1515,971	A	17,1515,971
17,8618,661	A	17,8618,661
17,9217,721	A	17,9217,721
18,0317,211	A	18,0317,211
18,2518,381	A	18,2518,381
18,2817,981	A	18,2817,981
18,3817,961	A	18,3817,961
18,4718,901	A	18,4718,901
18,8319,301	A	18,8319,301
18,8817,211	A	18,8817,211
18,9418,521	A	18,9418,521
19,1118,781	A	19,1118,781
19,2119,751	A	19,2119,751
19,2719,931	A	19,2719,931
19,4119,571	A	19,4119,571
19,5618,381	A	19,5618,381
19,68110,51	A	19,68110,51

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les calculs d'IC du spectre electronique.

Nombre de configurations	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
en compte		
M = 32	4 (n, III, 10)	8 (2IT*, 60*)

\*\*\*\*\*  
 \* AZIRNE, Cs \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des excitations  
 électroniques singulet-singulet et forces  
 d'oscillateur correspondantes.

λ	M	H	0	0	0	0	5	type
13,8610,16812,5010,05513,5110,05713,3310,02913,3510,0301	M	H	0	0	0	0	5	trans

13,8610,16812,5010,05513,5110,05713,3310,02913,3510,0301	13,8610,16812,5010,05513,5110,05713,3310,02913,3510,0301
14,9610,00114,7810,00114,8010,00114,7910,00114,8010,0011	14,9610,00114,7810,00114,8010,00114,7910,00114,8010,0011
15,1310,02915,0710,01715,0910,01915,1310,04415,1410,0471	15,1310,02915,0710,01715,0910,01915,1310,04415,1410,0471
15,9510,00215,9510,00115,9510,00115,9510,00115,9610,0011	15,9510,00215,9510,00115,9510,00115,9510,00115,9610,0011
16,0510,12115,7610,04815,8210,05315,7910,07415,8310,0761	16,0510,12115,7610,04815,8210,05315,7910,07415,8310,0761
16,7610,00116,1310,00216,1410,00211,510,176111,510,1871	16,7610,00116,1310,00216,1410,00211,510,176111,510,1871
16,8010,00117,1010,00117,1210,00111,7310,01411,7510,0141	16,8010,00117,1010,00117,1210,00111,7310,01411,7510,0141
17,5510,06817,2510,03417,3610,02817,2510,05017,3710,0431	17,5510,06817,2510,03417,3610,02817,2510,05017,3710,0431
17,5610,03017,4910,01017,5010,01017,4610,02417,4810,0281	17,5610,03017,4910,01017,5010,01017,4610,02417,4810,0281
18,1410,12317,6810,03017,7010,03819,1412,05619,1812,0901	18,1410,12317,6810,03017,7010,03819,1412,05619,1812,0901
18,2110,09418,0010,00318,0210,00319,4112,38319,4512,3991	18,2110,09418,0010,00318,0210,00319,4112,38319,4512,3991
18,2310,19017,8810,06617,9110,02116,3712,11916,4112,1641	18,2310,19017,8810,06617,9110,02116,3712,11916,4112,1641
18,3110,15818,5410,09018,6210,13017,5010,54217,5610,5291	18,3110,15818,5410,09018,6210,13017,5010,54217,5610,5291
19,2810,45619,4110,53519,5610,51519,5110,94219,6010,9871	19,2810,45619,4110,53519,5610,51519,5110,94219,6010,9871
19,5710,00319,2010,27319,3210,263111,710,033111,810,0231	19,5710,00319,2010,27319,3210,263111,710,033111,810,0231
19,7010,029110,110,018110,210,00217,4410,41017,5110,6191	19,7010,029110,110,018110,210,00217,4410,41017,5110,6191

TABLEAU II : Energies des

transitions

et des

excitations

electroniques

singulet-triplet.

H M D O / S  
SCF GI  
M=56 M=281

type  
de  $\Delta E$   $\Delta E$   
trans.

17,7911,4411,51	17,7911,4411,51
17,3614,1414,161	17,3614,1414,161
17,4414,2614,271	17,4414,2614,271
17,9414,8814,971	17,9414,8814,971
17,6615,6215,641	17,6615,6215,641
17,3115,4115,451	17,3115,4115,451
17,4016,8416,861	17,4016,8416,861
17,8616,3116,581	17,8616,3116,581
17,0516,4416,521	17,0516,4416,521
17,1016,3516,641	17,1016,3516,641
17,1617,2317,261	17,1617,2317,261
17,2117,3017,351	17,2117,3017,351
17,2117,0517,091	17,2117,0517,091
17,6117,7417,781	17,6117,7417,781
19,2018,1818,441	19,2018,1818,441
19,2519,4619,851	19,2519,4619,851
19,2519,5919,731	19,2519,5919,731
19,8019,1419,461	19,8019,1419,461
19,8110,1110,51	19,8110,1110,51
19,8519,5119,781	19,8519,5119,781
19,9210,1110,21	19,9210,1110,21

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les calculs d'IC du spectre électronique.

Nombre de configurations	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
en compte		
M = 56	8 (N, 211, 50)	7 (111, 60)
M = 28	4 (N, 211, 10)	7 (111, 60)



TABLEAU II : Energies des transitions et des excitations singulet-triplet.

M N D O / S  
SCF CI NS  
M=28 N=201

type  
de AE AE AE  
trans.

11	B1	11,1610,8610,791
12	A2	13,7412,9115,131
13	A2	14,1313,8411,701
14	A2	14,7015,2715,181
15	B2	15,3615,4715,501
16	B1	15,4915,3115,311
17	B1	15,8615,9215,851
18	B2	16,2716,1516,141
19	A2	16,4816,5216,511
20	B1	16,7217,091 -
21	B1	16,7416,061 -
22	A1	18,4318,5017,501
23	A1	18,6417,5917,751
24	A2	19,0918,65112,61
25	A2	19,2219,4915,611
26	A1	19,2619,46110,21
27	B2	19,4518,9618,691
28	A1	19,82110,5110,61
29	A2	19,96110,7110,21

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les calculs d'IC du spectre électronique.

Nombre de configurations monexcitees prises en compte	4 (n,211,10 <sup>+</sup> )	7 (111 <sup>+</sup> ,60 <sup>+</sup> )	M = 28

TABLEAU II: Energies des transitions et des excitations singulet-triplet.

M N D O / S	SCF	GI	RS
M=28			
N=20			

type	de	5	ΔE	ΔE	ΔE
trans.					
	B1	11,1610,8610,791			
	B2	13,7412,9115,131			
	B2	14,1313,8411,701			
	A2	14,7015,2715,181			
	B2	15,3615,4715,501			
	B1	15,4915,3115,311			
	B1	15,8615,8215,851			
	B2	16,2716,1516,141			
	A2	16,4816,5216,511			
	B1	16,7217,091			
	B1	16,7416,061			
	A1	18,4318,5017,501			
	A1	18,6417,5917,751			
	A2	19,0918,65112,61			
	A2	19,2219,4915,611			
	A1	19,2619,46110,21			
	B2	19,4518,9618,691			
	A1	19,92110,5110,61			
	A2	19,96110,7110,71			

TABLEAU III: Nombre d'ON et de configurations considerees dans les calculs d'IC du spectre électronique.

Nombre de configurations	Nombre d'ON reelles	Nombre d'ON virtuelles
en compte		
monoexcitees prises		
M = 28	4 (n,211,10)	7 (111*,60*)



TABLEAU II : Energies des

transitions  
et des  
excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

MNDO/5 SCF CNDO/2  
SCF GI II DBJ  
M=84 (a) (a)

type  
de  
S ΔE ΔE ΔE  
trans.

12,3511,8712,0412,621	B2	12,3511,8712,0412,621	12,3511,8712,0412,621
13,3312,6613,6213,801	A1	13,3312,6613,6213,801	13,3312,6613,6213,801
13,4113,7415,4014,821	A1	13,4113,7415,4014,821	13,4113,7415,4014,821
13,7213,9615,871	B2	13,7213,9615,871	13,7213,9615,871
14,5514,221	A2	14,5514,221	14,5514,221
15,1514,341	B1	15,1514,341	15,1514,341
16,3215,901	B1	16,3215,901	16,3215,901
16,7116,211	A2	16,7116,211	16,7116,211
17,0315,831	A2	17,0315,831	17,0315,831
17,2917,611	A1	17,2917,611	15,531
17,4116,041	B1	17,4116,041	17,4116,041
17,4216,581	B1	17,4216,581	17,4216,581
17,5116,561	A2	17,5116,561	17,5116,561
17,5417,621	B1	17,5417,621	17,5417,621
17,6817,401	A2	17,6817,401	17,6817,401
17,7517,251	B1	17,7517,251	17,7517,251
17,7617,371	B1	17,7617,371	17,7617,371
17,7718,471	B1	17,7718,471	17,7718,471
17,7919,011	A2	17,7919,011	17,7919,011
17,9016,961	A2	17,9016,961	17,9016,961
17,9318,641	A2	17,9318,641	17,9318,641
17,9318,301	A2	17,9318,301	17,9318,301

Commentaire : (a) voir reference (13).

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les calculs d'IC du spectre electronique.

Nombre de configurations	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
en compte		
M = 84	7 (3II, 40)	12 (2II*, 100*)



TABLEAU II : Energies des  
transitions  
et des  
excitations  
electroniques  
singulet-  
triplet.

M N D O / S  
SCF GI NS  
M=42 N=42

type  
de  $\Delta E$   
S  $\Delta E$   
par.

14,4514,3614,361
15,0114,8714,871
15,3515,1715,211
17,0116,6516,671
17,0816,5316,451
17,6217,2618,521
17,6617,6916,261
18,0118,1717,961
18,2817,7517,841
18,3317,6718,011
18,3317,7018,031
18,3818,1818,231
18,4218,1318,231
19,4519,5019,061
19,6018,8118,751
19,9318,93112,21
19,9318,5616,521

TABLEAU III : Nombre d'OH et de configurations considerees dans les  
calculs D'IC du spectre electronique.

Nombre de configurations	Nombre d'OH reelles	Nombre d'OH virtuelles	
nonexcitees prises			
en compte			
M = 42	6 (N, 11, 40)	7 (211*, 50*)	
M = 35	5 (N, 11, 30)	7 (211*, 50*)	

10-10-1	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-2	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-3	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-4	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-5	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-6	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-7	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-8	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-9	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-10	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-11	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-12	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-13	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-14	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-15	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-16	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-17	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-18	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-19	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-20	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011

10-10-1	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-2	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-3	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-4	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-5	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-6	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-7	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-8	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-9	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-10	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-11	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-12	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-13	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-14	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-15	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-16	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-17	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-18	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-19	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011
10-10-20	18.5210,01218,5810,00218,0710,01118,4910,00212,8510,0011

TABLEAU I : ENERGIES DES TRANSITIONS ET DES EXCITATIONS ELECTRONIQUES SINGULET ET TRIPLET

\* PROBABILITE DE TRANSITION

TABLEAU II : Energies  
des  
transitions  
et des  
excitations  
electroniques  
singulet-  
triplet.

MNDO/S	SCF GI	M=40	type	S	ΔE	ΔE	trans.
in-10 <sup>th</sup>	14,5314,211	in-10 <sup>th</sup>	14,5314,211				
in-10 <sup>th</sup>	14,6214,211	in-10 <sup>th</sup>	14,6214,211				
in-10 <sup>th</sup>	14,8314,891	in-10 <sup>th</sup>	14,8314,891				
in-10 <sup>th</sup>	15,1114,981	in-10 <sup>th</sup>	15,1114,981				
in-10 <sup>th</sup>	15,5615,321	in-10 <sup>th</sup>	15,5615,321				
in-10 <sup>th</sup>	16,2116,371	in-10 <sup>th</sup>	16,2116,371				
in-10 <sup>th</sup>	16,3316,601	in-10 <sup>th</sup>	16,3316,601				
in-10 <sup>th</sup>	16,4516,461	in-10 <sup>th</sup>	16,4516,461				
in-10 <sup>th</sup>	17,2717,201	in-10 <sup>th</sup>	17,2717,201				
in-10 <sup>th</sup>	17,3917,331	in-10 <sup>th</sup>	17,3917,331				
in-10 <sup>th</sup>	17,4416,051	in-10 <sup>th</sup>	17,4416,051				
in-10 <sup>th</sup>	17,7617,641	in-10 <sup>th</sup>	17,7617,641				
in-10 <sup>th</sup>	18,1117,801	in-10 <sup>th</sup>	18,1117,801				
in-10 <sup>th</sup>	18,1917,801	in-10 <sup>th</sup>	18,1917,801				
in-10 <sup>th</sup>	18,4019,071	in-10 <sup>th</sup>	18,4019,071				
in-10 <sup>th</sup>	18,4218,011	in-10 <sup>th</sup>	18,4218,011				
in-10 <sup>th</sup>	18,9318,581	in-10 <sup>th</sup>	18,9318,581				
in-10 <sup>th</sup>	19,9518,341	in-10 <sup>th</sup>	19,9518,341				

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les  
calculs d'IC du spectre electronique.

Nombre de configurations nonexcitees prises en compte	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
M = 40	5 (n,111,30)	8 (211*,60*)
M = 35	5 (n,111,30)	7 (211*,50*)



TABLEAU II : Energies des transitions  
et des excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

H N D O / S  
SCF G1 G1 R5 R5  
M=35 M=28 M=35 M=28

type  
de S AE AE AE AE  
trans.

B2	11,4910,9310,9310,8410,841
A2	12,3812,3112,3112,2912,291
B2	13,6313,4513,4513,4513,451
B2	14,3314,8714,8714,9814,981
B1	14,7013,7913,791 - 1 - 1
B1	14,7215,1915,171 - 1 - 1
B1	14,9514,9314,9315,0015,001
A1	15,3315,0415,0415,0615,061
A2	16,0014,8914,8913,9613,961
A2	16,1316,1016,1116,7316,731
A2	16,1716,2016,2116,3116,311
A1	16,3616,2316,3516,0816,301
A2	16,6016,5616,6916,6016,751
B1	16,6616,3716,3716,3716,371
B2	17,8617,7817,7917,6117,641
B2	18,1318,2718,3018,3918,411
A2	19,9419,1019,1019,4113,411

TABLEAU III : Nombre d'ON et de configurations considerees dans les  
calculs d'IC du spectre electronique.

Nombre de configurations	Nombre d'ON reelles	Nombre d'ON virtuelles
en compte		
M = 35	5 (N, 211, 20)	7 (111, 60*)
M = 28	4 (N, 211, 10)	7 (111, 60*)



TABLEAU II : Energies des

transitions  
et des  
excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

M N D O / S  
SCF G1 R5  
M=84 N=84

type  
de  
S  
DE  
DE  
TRANS.

12,3011,6811,781	12,5312,0711,951
12,3011,6811,781	12,5312,0711,951
13,0612,3713,611	13,0612,3713,611
13,5412,8912,841	13,5412,8912,841
13,6313,7412,351	13,6313,7412,351
14,3814,4214,171	14,3814,4214,171
14,8214,2914,321	14,8214,2914,321
14,9114,2314,221	14,9114,2314,221
15,6015,3615,241	15,6015,3615,241
15,9115,9116,181	15,9115,9116,181
16,2216,7416,911	16,2216,7416,911
16,5112,1612,131	16,5112,1612,131
16,9016,3116,291	16,9016,3116,291
17,0516,8416,591	17,0516,8416,591
17,0916,4516,341	17,0916,4516,341
17,1712,0516,971	17,1712,0516,971
17,5016,5616,061	17,5016,5616,061
17,5918,1318,291	17,5918,1318,291
17,6216,3116,791	17,6216,3116,791
17,6212,0415,271	17,6212,0415,271
17,7512,9618,081	17,7512,9618,081
17,8012,1418,121	17,8012,1418,121
17,8216,6212,191	17,8216,6212,191
17,8918,3318,241	17,8918,3318,241
17,9816,93110,411	17,9816,93110,411

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les calculs d'IC du spectre électronique

Nombre de configurations : Nombre d'OM reelles ; Nombre d'OM virtuelles ;	en compte	M = 84	7 (317,40)	12 (217,100)
monoexcitees prises				



TABLEAU II : Energies des transitions

et des excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

N	M	O	/	S
SCF	GI	RS	RS	
M=24	M=16	M=24	M=16	

type  
de  
ΔE ΔE ΔE ΔE  
trans.

16,2315,6615,6611,9811,991	17,0217,9910,051	1,741	1,741
17,7717,6817,731	7,221	7,731	
17,8117,4117,431	7,231	7,231	
17,9217,8217,891	7,821	7,831	
18,1617,4217,611	9,121	9,851	
18,5710,9610,831	9,101	9,101	
18,8118,2519,361	6,521	7,181	
19,1018,0219,001	7,091	8,991	
19,3118,5619,261	9,821	9,831	
19,4819,6019,661	8,131	9,011	
19,5119,2019,401	9,971	9,991	
19,6219,2119,291	7,941	9,181	
19,9519,231	112,941	-	

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations electroniques considerees dans les calculs L.C du spectre electronique.

Nombre de configurations nonexcitees prises en compte	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
M = 24	3 (2n, 10)	8 (21n, 60*)
M = 16	2 (2n)	8 (21n, 60*)

\*\*\*\*\*  
\* OXIRANE, C2V \*  
\*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des excitations  
electroniques singulet-singulet et forces  
d'oscillateur correspondantes.

i	M	N	D	0	/	5	i
i	SCF	GI M=28	GI M=21	RS M=28	RS M=21	i	i
i	5	AE	f AE	f AE	f AE	f AE	i
i	5	AE	f AE	f AE	f AE	f AE	i
i	5	AE	f AE	f AE	f AE	f AE	i

i	N2	17,2510,01416,6310,00116,6410,00116,4110,00116,4110,0011	i
i	N2	17,4010,00016,9410,00016,9410,00016,5110,00016,5110,0001	i
i	N2	17,4710,40716,8910,10916,9210,12216,8810,17116,9410,2081	i
i	N2	18,2010,03418,1010,02018,1110,02218,1010,01818,1110,0211	i
i	N2	18,3010,00218,0810,01518,0910,01919,9610,21619,9710,2401	i
i	N2	18,3910,01617,8010,00117,8110,00119,8210,57619,9710,8391	i
i	N2	18,4710,08318,5310,04418,7610,12316,4711,05416,5110,9461	i
i	N2	18,7310,00019,0710,00019,0910,00018,8510,00018,8610,0001	i
i	N2	18,7410,00018,7210,00018,7210,00019,3510,00019,3610,0001	i
i	N2	18,7610,01219,3210,01019,3210,00517,4710,33417,4710,3271	i
i	N2	18,8210,09718,6210,37418,6910,49218,5310,37918,5410,3901	i
i	N2	18,8510,00218,9210,00118,9310,00118,9110,00118,9110,0011	i
i	N2	19,3510,09819,5010,31019,5010,30719,8310,40319,8310,4091	i
i	N2	19,7610,12919,7110,00519,9210,12219,5810,00219,9810,1411	i

TABLEAU II : ENERGIES des  
transitions  
et des  
excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

M N D O / S  
5CF 6I 6I 8S

type  
de  $\Delta E$   $\Delta E$   $\Delta E$   
dans

10-->0 <sup>+</sup>	B2	15,4415,3515,3615,361
10-->0 <sup>+</sup>	A2	16,2215,6915,6915,701
10-->0 <sup>+</sup>	B1	16,6015,7715,7715,371
10-->0 <sup>+</sup>	A2	17,0516,8316,8316,291
10-->0 <sup>+</sup>	A1	17,7017,3417,3717,131
10-->0 <sup>+</sup>	B1	17,8217,7617,7717,791
10-->0 <sup>+</sup>	A1	17,8417,4317,4617,401
10-->0 <sup>+</sup>	B2	18,4218,8518,8718,891
10-->0 <sup>+</sup>	A2	18,4818,3118,3119,211
10-->0 <sup>+</sup>	A2	18,5018,6718,7217,771
10-->0 <sup>+</sup>	B1	18,5318,4718,4718,481
10-->0 <sup>+</sup>	B2	18,6217,8017,89110,891
10-->0 <sup>+</sup>	B1	18,8618,7518,7919,221
10-->0 <sup>+</sup>	A1	19,0119,3419,3419,411
10-->0 <sup>+</sup>	A1	19,5219,191 - 1 - 1
10-->0 <sup>+</sup>	B2	19,52110,2110,212,491

TABLEAU III : ENERGIES des configurations virtuelles  
considerees dans les  
calculs d'IO du spectre électronique.

Nombre de configurations monocitrees prises en compte	3 (1n,11T,10 <sup>+</sup> )	7 (21T*,50 <sup>+</sup> *)
M = 21	4 (20,11T,10 <sup>+</sup> )	7 (21T*,50 <sup>+</sup> *)
M = 28		



TABLEAU II : Energies des transitions  
et des excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

M	N	D	O	/	S
5CF	6I	6I	6S	6S	6S
M=48 N=24 M=48 N=24					
Type					
5 Δ E Δ E Δ E Δ E Δ E					
Trans.					

π-10 <sup>4</sup>	A2	14,2413,4013,4013,0113,021
π-10 <sup>4</sup>	B1	14,3913,3913,3913,1713,181
π-10 <sup>4</sup>	A2	14,8314,3514,4116,5014,531
π-10 <sup>4</sup>	A2	15,4316,1716,1814,3514,361
σ-10 <sup>4</sup>	A2	15,7215,7215,7815,7715,851
π-10 <sup>4</sup>	B1	15,9016,4716,4816,6716,671
π-10 <sup>4</sup>	B2	16,6016,6516,7016,6816,711
π-10 <sup>4</sup>	B1	16,8516,8416,8516,8516,851
σ-10 <sup>4</sup>	B2	18,2817,4917,7617,3617,611
σ-10 <sup>4</sup>	A1	18,8018,3518,4617,6917,941
σ-10 <sup>4</sup>	B2	19,1718,6118,9217,9418,321
π-10 <sup>4</sup>	B2	19,2618,1918,4318,1218,401
π-10 <sup>4</sup>	A1	19,4019,80110,3112,8113,31
π-10 <sup>4</sup>	B1	19,4818,8118,8118,1818,191
π-10 <sup>4</sup>	A2	19,7110,6110,6111,8111,91
π-10 <sup>4</sup>	A1	19,7117,4617,8014,5314,751
σ-10 <sup>4</sup>	B2	19,8019,88110,5110,4110,71

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les  
calculs d'IC du spectre électronique.

Nombre de configurations nonexcitees prises en compte	Nombre d'OM reelles	Nombre d'OM virtuelles
M = 48	8 (1N,21I,50*)	6 (1II*,50*)
M = 24	4 (1N,21I,10*)	6 (1II*,50*)





\*\*\*\*\*  
 \* DIMETHYL SULFIDE, CD2 \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : ENERGIES DES TRANSITIONS ET DES  
 excitationes electriques  
 singulet-singulet et forces  
 d'oscillateur correspondantes.

i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i	M	N	D	Q	/	S
i						

TABLEAU II : Energies des transitions  
et des excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

	M	N	D	O	/	S
	SCF	GI	GI	RS	RS	
	M=56	M=48	M=56	M=48		
! type						
! de	S	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$
! trans.						
!n--> $\sigma^*$ !	B1	!3,59!	!3,47!	!3,51!	!3,46!	!3,51!
!n--> $\sigma^*$ !	A2	!4,87!	!4,62!	!4,66!	!4,61!	!6,66!
!n--> $\sigma^*$ !	A1	!5,95!	!5,66!	!5,66!	!5,67!	!5,67!
!n--> $\sigma^*$ !	B2	!7,14!	!6,47!	!6,47!	!6,58!	!6,58!
! $\sigma$ --> $\sigma^*$ !	B2	!7,42!	!7,27!	!7,27!	!6,89!	!6,89!
!n--> $\pi^*$ !	B2	!7,67!	!6,99!	!7,33!	!7,36!	!7,38!
!n--> $\pi^*$ !	A1	!7,71!	!7,01!	!7,35!	!7,38!	!7,41!
!n--> $\sigma^*$ !	B1	!7,78!	!7,32!	!7,56!	!7,59!	!7,60!
!n--> $\sigma^*$ !	A2	!7,81!	!7,35!	!7,64!	!7,63!	!7,66!
! $\sigma$ --> $\sigma^*$ !	A1	!8,45!	!7,71!	!7,71!	!7,23!	!7,23!
! $\pi$ --> $\sigma^*$ !	A2	!9,05!	!8,52!	!9,08!	!8,35!	!9,12!
!n--> $\sigma^*$ !	A2	!9,34!	!9,35!	!9,39!	!9,07!	!9,13!
!n--> $\sigma^*$ !	B1	!9,41!	!8,32!	!9,38!	!8,97!	!9,10!
! $\sigma$ --> $\sigma^*$ !	B2	!9,41!	!9,35!	!9,08!	!9,68!	!9,69!
! $\sigma$ --> $\sigma^*$ !	A1	!9,71!	!8,11!	!8,11!	!9,43!	!9,44!
!n--> $\pi^*$ !	A2	!9,73!	!8,31!	!8,70!	!9,05!	!9,08!
!n--> $\sigma^*$ !	n1	!9,76!	!9,09!	!9,48!	!9,04!	!9,04!
!n--> $\pi^*$ !	B1	!9,78!	!9,40!	!8,70!	!8,92!	!9,09!
!n--> $\sigma^*$ !	B2	!9,79!	!8,95!	!9,66!	!8,95!	!8,95!
! $\pi$ --> $\sigma^*$ !	B1	!9,81!	!8,76!	-	!13,2!	-

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les  
calculs d'IC du spectre electronique.

! Nombre de configurations !	! Nombre d'OM reelles !	! Nombre d' OM virtuelles !
! monoexcitees prises !	!	!
! en compte !	!	!
! N = 56 !	! 7 (2n,2II,3 $\sigma^-$ ) !	! 8 (2II $^*$ ,6 $\sigma^-*$ ) !
! N = 48 !	! 6 (2n,1II,3 $\sigma^-$ ) !	! 8 (1II $^*$ ,6 $\sigma^-*$ ) !

\*\*\*\*\*  
 \* THIRANE , C2v \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et  
 ----- des excitations électroniques  
 singulet-singulet et forces  
 d'oscillateur correspondantes.

!		M	N	D	O	/	S	!
!		SCF	CI	M=35	RF		M=35	!
!	!type							!
!	! de	S	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f
!	!trans.							!
!	!n-->σ*	A2	13,9110,000	17,8010,000	13,8110,000			
!	!n-->σ*	B1	14,2110,006	14,1710,003	14,1710,003			
!	!n-->σ*	B2	16,2110,050	16,1410,008	16,1110,001			
!	!σ-->σ*	A1	16,6010,274	16,3510,018	16,1710,009			
!	!n-->σ*	A2	16,6810,000	16,7110,000	16,6910,000			
!	!σ-->σ*	B2	16,7110,289	16,3410,072	16,3110,109			
!	!n-->σ*	A1	17,1710,536	17,0510,307	17,2110,855			
!	!σ-->σ*	B2	17,5710,087	17,5310,153	17,6710,476			
!	!n-->σ*	A1	17,5910,067	17,6910,356	17,7610,734			
!	!π-->σ*	B1	17,9310,001	17,8810,001	17,8910,001			
!	!n-->π*	B2	18,3010,033	18,2910,195	18,2310,150			
!	!n-->σ*	A2	18,3610,000	18,3510,001	18,3610,000			
!	!σ-->π*	B1	18,4710,009	18,3410,005	18,3010,004			
!	!n-->σ*	A1	18,6510,006	18,6210,050	18,5510,019			
!	!n-->σ*	A2	19,0110,000	18,9810,000	18,9910,000			
!	!σ-->π*	A2	19,2010,000	18,9010,000	18,710,000			
!	!n-->π*	B2	19,2710,000	19,4110,000	17,4710,000			
!	!n-->σ*	B1	19,2910,035	19,1910,100	19,1410,082			
!	!σ-->σ*	B2	19,5710,037	19,5010,026	19,9710,082			
!	!π-->σ*	B1	19,6910,078	19,5310,001	19,6310,001			
!	!σ-->σ*	B2	19,7710,013	19,8610,070	19,3410,027			
!	!π-->π*	B2	19,8810,208	19,9110,263	19,9110,259			

TABLEAU II : Energies des transitions  
et des excitations électroniques  
singulet-triplet.

		MMDO/S	
		SCF	GI
		n=35	
! type			
! de	S	$\Delta E$	$\Delta E$
! trans.			
! n--> $\sigma^*$ !	B1	13,52!3,49!	
! n--> $\sigma^*$ !	B2	13,55!3,41!	
! $\sigma^-->\sigma^*$ !	B2	15,19!4,87!	
! n--> $\sigma^*$ !	A1	15,35!4,89!	
! $\sigma^-->\sigma^*$ !	A1	15,52!5,86!	
! n--> $\sigma^*$ !	B2	15,66!5,88!	
! n--> $\sigma^*$ !	A2	16,65!6,69!	
! $\sigma^-->\sigma^*$ !	B2	16,91!6,43!	
! n--> $\pi^*$ !	A1	17,38!7,24!	
! $\pi^-->\sigma^*$ !	B1	17,73!7,68!	
! $\sigma^-->\pi^*$ !	B1	18,20!8,04!	
! n--> $\sigma^*$ !	A2	18,22!8,20!	
! n--> $\sigma^*$ !	A1	18,22!8,21!	
! $\pi^-->\pi^*$ !	B2	18,22!7,91!	
! n--> $\sigma^*$ !	A2	18,93!8,63!	
! $\sigma^-->\pi^*$ !	A2	18,99!8,71!	
! $\sigma^-->\sigma^*$ !	B2	19,08!9,08!	
! $\pi^-->\sigma^*$ !	B1	19,10!9,11!	
! n--> $\pi^*$ !	A2	19,10!9,28!	
! n--> $\sigma^*$ !	B1	19,20!9,78!	
! $\sigma^-->\sigma^*$ !	A1	19,23!9,24!	
! $\sigma^-->\sigma^*$ !	B2	19,25!9,24!	
! $\pi^-->\pi^*$ !	B2	19,27!9,47!	
! $\sigma^-->\sigma^*$ !	A1	19,81!9,54!	
! n--> $\pi^*$ !	A1	19,91!9,80!	

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les  
calculs d'IC du spectre electronique.

! Nombre de configurations !	! Nombre d'OM reelles !	! Nombre d'OM virtuelles !
! monoexcitees prises !	!	!
! en compte !	!	!
! N = 35 !	! 5 (2n, $\pi, 2\sigma^*$ ) !	! 7 (2 $\pi^*, 5\sigma^*$ ) !



TABLEAU II : Energies des transitions  
et des excitations  
electroniques  
singulet-triplet.

	N	N	O	O	/	S	!
	SCF	GI	GI	RS	RS	!	!
	M=48	M=30	M=48	M=30	!	!	!
! type	!	!	!	!	!	!	!
! de	S	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	!
! trans.	!	!	!	!	!	!	!
! $\pi \rightarrow \pi^*$ !	B2	11,98	11,34	11,39	11,27	11,29	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	B1	12,18	12,17	12,17	12,17	12,17	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	A2	12,36	12,29	12,29	12,28	12,28	!
! $\pi \rightarrow \pi^*$ !	B2	14,77	15,33	15,35	15,31	15,35	!
! $n \rightarrow \sigma^*$ !	A1	14,83	14,51	14,64	14,52	14,63	!
! $n \rightarrow \sigma^*$ !	B2	14,99	14,60	14,76	14,73	14,85	!
! $n \rightarrow \pi^*$ !	B1	15,10	15,09	15,09	15,09	15,09	!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$ !	A2	15,85	15,83	15,87	15,96	15,96	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	A2	15,97	15,97	15,99	15,42	15,56	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	B1	15,97	15,98	15,98	15,98	15,98	!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	A1	16,22	16,30	16,32	16,29	16,33	!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	B2	16,26	16,34	16,36	16,31	16,37	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	A2	16,54	15,20	15,31	17,00	16,91	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	A2	16,74	16,72	16,72	15,27	15,28	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	B1	17,34	16,97	16,98	16,93	16,93	!
! $\sigma \rightarrow \pi^*$ !	A2	19,33	19,36	19,43	18,85	19,00	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	B2	19,38	19,67	19,68	12,01	12,01	!
! $n \rightarrow \sigma^*$ !	A1	19,47	19,47	19,62	16,81	17,01	!
! $n \rightarrow \sigma^*$ !	A1	19,48	18,85	19,16	11,68	11,69	!
! $\pi \rightarrow \sigma^*$ !	A2	19,56	110,41	110,41	18,80	18,82	!
! $\sigma \rightarrow \sigma^*$ !	B2	19,92	18,73	19,11	16,61	16,92	!

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les  
calculs d'IC du spectre electronique.

! Nombre de configurations !	! Nombre d'OM reelles !	! Nombre d'OM virtuelles !
! monoexcitees prises !	!	!
! en compte !	!	!
! N = 48 !	! 8 (1n, 2II, 5 $\sigma^*$ ) !	! 6 (1II*, 5 $\sigma^*$ ) !
! N = 30 !	! 5 (1n, 2II, 2 $\sigma^*$ ) !	! 6 (1II*, 5 $\sigma^*$ ) !

\*\*\*\*\*  
 \* THIOPHENE , 02v \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des excitations  
 -----  
 electroniques singulet-singulet et forces  
 d'oscillateur correspondantes.

Type de trans.	K		N		D		O		/		S		SCF-II		E		X		P.	
	SCF		GI		M=77		R5		M=77		(a)		(b)		(c)					
	S	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$	f	$\Delta E$
$\pi \rightarrow \pi^*$	B2	14,38	10,27	013,95	10,07	13,84	10,05	15,53	10,16	15,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,20
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	14,50	10,00	14,34	10,00	14,29	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \pi^*$	A1	14,85	10,42	14,36	10,04	13,96	10,02	15,31	10,10	14,16	10,10	15,30	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	14,88	10,00	14,66	10,00	14,50	10,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	15,07	10,00	14,09	10,00	15,05	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	15,29	10,00	15,05	10,00	15,12	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \pi^*$	A1	15,57	10,33	15,69	10,34	16,12	11,39	17,19	10,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,60
$\pi \rightarrow \pi^*$	B2	15,66	10,00	15,68	10,07	15,77	10,18	17,17	10,16	16,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \pi^*$	B1	16,67	10,00	16,53	10,00	16,53	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \pi^*$	B1	17,40	10,00	17,36	10,01	17,01	10,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	17,46	10,00	16,78	10,00	16,86	10,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \pi^*$	A1	17,47	10,02	17,40	10,10	17,44	10,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \pi^*$	A2	17,51	10,00	17,07	10,00	16,95	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	17,79	10,00	17,54	10,00	16,36	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A1	17,87	10,28	17,74	10,33	17,70	10,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	17,92	10,00	16,14	10,02	16,29	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	17,96	10,00	17,04	10,00	17,16	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma \rightarrow \pi^*$	A2	17,98	10,00	17,70	10,00	16,48	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	17,98	10,00	17,99	10,00	17,13	10,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Commentaires : (a) voir reference (13).

-----  
 (b), (c) valeurs tirees de la reference (13), (17)  
 respectivement.

TABLEAU II : Energies des transitions  
 -----  
 et des excitations électroniques  
 singulet-triplet.

! type	MINDO/S		SCF-	
	S	$\Delta E$	GI	II
! de				
! trans.				
			M=77 (a)	
! $\pi \rightarrow \pi^*$	B2	12,26	11,66	11,89
! $\pi \rightarrow \pi^*$	A1	13,30	14,04	12,73
! $\pi \rightarrow \pi^*$	A1	13,64	12,40	13,75
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	14,21	13,97	-
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	14,46	14,10	-
! $\pi \rightarrow \pi^*$	B2	14,62	14,70	15,41
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	14,74	14,54	-
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	15,00	14,70	-
! $\pi \rightarrow \pi^*$	A1	16,42	16,93	-
! $n \rightarrow \pi^*$	B1	16,48	16,20	-
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	17,10	16,60	-
! $\sigma \rightarrow \pi^*$	B1	17,18	17,07	-
! $n \rightarrow \sigma^*$	A1	17,24	16,74	-
! $\sigma \rightarrow \pi^*$	A2	17,34	16,97	-
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	17,59	16,44	-
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	17,62	17,21	-
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	B1	17,64	18,14	-
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	17,66	17,34	-
! $n \rightarrow \sigma^*$	B2	17,70	17,12	-
! $\sigma \rightarrow \pi^*$	A2	17,83	17,50	-
! $\pi \rightarrow \sigma^*$	A2	17,88	16,22	-

-----  
 Commentaire : (a) voir reference (13).  
 -----

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les  
 -----  
 calculs d'IC du spectre electronique.

! Nombre de configurations !	! Nombre d'OM reelles !	! Nombre d'OM virtuelles !
! monoexcitees prises	!	!
! en compte	!	!
! M = 77	! 7 (n, 3II, 30 <sup>-</sup> )	! 11 (2II*, 90 <sup>+</sup> )

\*\*\*\*\*  
 \* ANINOBORANE , C2v \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des excitations  
 -----  
 electroniques singulet-singulet et forcées  
 d'oscillateur correspondantes.

!	M	N	D	O	/	S	!		
!	SCF	GI	M=36	GI	M=12	RS	M=36	RS	M=12!
!type									!
! de	S	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f!
!trans.									!
!π-->σ*	B1	16,93!0,001	16,60!0,004	16,66!0,006	16,44!0,009	16,62!0,009			
!σ-->π*	A2	17,84!0,000	17,82!0,000	17,83!0,000	17,83!0,000	17,83!0,000			
!σ-->σ*	B2	18,13!0,170	17,61!0,223	17,85!0,207	17,61!0,249	17,82!0,231			
!π-->π*	A1	18,19!0,376	17,91!0,154	18,03!0,206	17,95!0,201	18,04!0,222			
!π-->σ*	B1	18,66!0,041	18,36!0,022	18,91!0,030	18,52!0,025	18,96!0,036			
!π-->σ*	A2	18,77!0,000	18,37!0,000	18,78!0,000	18,31!0,000	18,78!0,000			

TABLEAU II : Energies des transitions  
 -----  
 et des excitations  
 electroniques  
 singulet-triplet.

!	M	N	D	O	/	S	!
!	SCF	GI	GI	RS	RS	!	
!	M=36	M=12	M=36	M=12!			
!type							!
! de	S	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	!
!trans.							!
!π-->σ*	B1	16,06!5,32	15,41!4,89	15,18!			
!π-->π*	A1	16,18!6,11	16,18!6,13	16,18!			
!σ-->σ*	B2	17,40!6,43	16,85!6,42	16,77!			
!σ-->π*	A2	17,55!7,54	17,55!7,54	17,55!			
!π-->σ*	B1	17,88!7,83	18,52!8,37	18,75!			
!π-->σ*	A2	18,41!7,87	18,41!7,77	18,41!			
!σ-->σ*	B2	19,76!9,28	110,2!9,49	110,3!			
!σ-->σ*	A1	110,0!8,50	19,55!8,73	19,48!			

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considérées dans les  
calculs d'IC du spectre électronique.

! Nombre de configurations ! monoexcitées prises ! en compte	! Nombre d'OM réelles	! Nombre d'OM virtuelles
! N = 36	! 6 (III, 50')	! 6 (III*, 50'*)
! N = 12	! 3 (III, 20')	! 4 (III*, 30'*)

\*\*\*\*\*  
 \* IMINOBORANE, C<sub>∞v</sub> \*  
 \*\*\*\*\*

TABLEAU I : Energies des transitions et des  
 excitations électroniques  
 singulet-singulet et forces  
 d'oscillateur correspondantes.

	M	N	D	O	/	S
	SCF	GI	GI	M=25	GI	M=12
!type						
! de	S	ΔE	f	ΔE	f	ΔE
!trans.						
!Πy-->σ* ! Π	17,08	10,00316	80	10,00116	94	10,0011
!Πz-->σ* ! Π	17,08	10,00316	80	10,00116	94	10,0011
!Πy-->Πy*! Δ	18,68	10,09118	18	10,00018	18	10,0001
!Πz-->Πz*! Δ	18,68	10,09118	55	10,00018	55	10,0001
!Πy-->Πz*! Σ <sup>-</sup>	19,57	10,38218	49	10,00018	49	10,0001
!Πz-->Πy*! Σ <sup>+</sup>	19,57	10,38211	51	10,63211	71	10,5971

TABLEAU II : Energies des transitions  
 et des excitations  
 électroniques  
 singulet-triplet.

	M	N	D	O	/	S
	SCF	GI	GI	GI		
		M=25	M=12			
!type						
! de	S	ΔE	ΔE	ΔE		
!trans.						
!Πy-->σ* ! Π	16,34	15,83	16,06			
!Πz-->σ* ! Π	16,34	15,83	16,06			
!Πy-->Πz*! Σ <sup>-</sup>	17,45	17,85	17,05			
!Πz-->Πy*! Σ <sup>+</sup>	17,45	17,61	17,61			
!Πy-->Πy*! Δ	17,79	17,63	17,4			
!Πz-->Πz*! Δ	17,79	18,18	18			
!σ-->σ* ! Σ <sup>-</sup>	19,50	18,56	19,00			
!Πy-->σ* ! Π	19,53	19,56	19,80			
!Πz-->σ* ! Π	19,53	19,56	19,80			

TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les  
 ----- calculs d'IC du spectre electronique.

! Nombre de configurations !	! Nombre d'OM reelles !	! Nombre d'OM virtuelles !
! nonexcitees prises !	!	!
! en compte !	!	!
! N = 25 !	! 5 (2II, 30°) !	! 5 (2II*, 30°*) !
! N = 12 !	! 3 (2II, 10°) !	! 4 (2II*, 20°*) !
! TABLEAU III : Nombre d'OM et de configurations considerees dans les		

## B I B L I O G R A P H I E

du quatrième chapitre

- (1) B . MAUCHE, Thèse de Doctorat d'Etat, Alger, USTHB (1983).
- (2) V.J. HAMOND et W.C. PRICE, Trans. Faraday Soc., 51, 605 (1955).
- (3) C . REID, J.Chem. Phys., 18, 1299 (1950).
- (4) D.F. EVANS, J.Chem.Soc., 1735 (1960).
- (5) R.S. MULLIKEN, J.Chem.Phys., 33, 1596 (1960).
- (6) A. SCHWEIG et W. THIEL, J.Am.Chem.Soc., 103, 1425 (1981).
- (7) G . LAUER, K.W. SCHULTE et A.SCHWEIG, J.Am.Chem.Soc., 100, 4925 (1978).
- (8) I.G. ROSS, Trans.Faraday Soc., 48, 973 (1952).
- (9) G.W. ROBINSON, Can., J.Phys., 34, 699 (1956).
- (10) G.H. DIEKE et G.B. KISTIAKOVSKI, Phys.Rev., 45, 4 (1934).
- (11) J.A. POPLÉ et J.W. SIDMAN, J.Chem.Phys., 27, 1270 (1957).
- (12) F. MOMICCHIOLI, I.BARALDI et M.C. BRUNI, J.Chem.Phys., 82, 229 (1983).

- (13) O. GUAMERALI, Thèse de Doctorat d'Etat, Alger, USTHB (1983).
- (14) J. DEL-BENE et H.H. JAFFE, J.Chem.Phys., 48, 4050 (1968).
- (15) J. DEL-BENE et H.H. JAFFE, J.Chem.Phys., 48, 1807 ( 1968 ).
- (16) V. MINKINE, B.SIMKINE et R.MINIAEV, "Théorie de la structure moléculaire" Editions MIR-MOSCOU, P.376(1982).
- (17) A. BABA-AHMED, Thèse de Doctorat de Troisième Cycle, Alger, USTHB ( 1980 ).

# CHAPITRE V

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce mémoire, nous avons mis au point et appliqué, une méthode M N D O adaptée à l'étude des spectres électroniques d'absorption .

Le premier chapitre, a concerné une mise au point sur les méthodes développées pour le calcul des spectres électroniques antérieurement à ce travail. De notre revue bibliographique, se dégage essentiellement l'intérêt des méthodes semiempiriques évoluées pour le calcul des énergies de transition électroniques et le classement des premiers états excités singulets et triplets. Les résultats obtenus sont plus complets que ceux que donnent les méthodes P, ils sont numériquement meilleurs et surtout plus accessibles que ceux que donnent les méthodes de type *ab initio*.

Cependant, malgré le nombre sans cesse croissant des travaux réalisés dans le domaine de la spectroscopie électronique théorique, les résultats ne donnent pas entière satisfaction. Les énergies d'excitation verticales calculées au moyen de ces méthodes restent, en général, numériquement peu satisfaisantes et le classement des divers états est parfois incorrect.

Il subsiste, également, pour les spectroscopistes théoriciens le problème des forces d'oscillateur prévues parfois nulles, alors qu'expérimentalement elles ne le sont pas .

Le travail présenté dans ce mémoire, a permis, en outre, de faire apparaître un certain nombre d'autres problèmes posés par ces méthodes. L'ensemble de ces questions qui restent encore ouvertes, fait que la spectroscopie électronique théorique demeure un sujet de recherche où il reste beaucoup à apporter.

Notre contribution peut se résumer en trois points :

- Extension de la méthode M N D O de Dewar et Coll de façon simple et conforme à son niveau d'approximation afin de mieux juger de son aptitude à décrire les spectres électroniques d'absorption et mettre en évidence, éventuellement, les adaptations à y apporter.

- Mise au point d'un programme de calcul de spectres électroniques non spécifique à la méthode M N D O et qui permet d'étendre une quelconque méthode quantique de calcul de l'état fondamental au calcul des énergies de transition électroniques. Il suffit, pour cela, de l'adapter à cette dernière en ce qui concerne l'évaluation du moment de transition et des répulsions interélectroniques.

- Application relativement complète de la méthode M N D O/S à trente et un composés de petite et moyenne dimension répartis en séries homologues.

L'ensemble de nos résultats rassemblés, classés et commentés constitue une base d'informations et de réflexions pour des recherches présentées dans le même domaine et nous espérons avoir fait oeuvre utile pour des expérimentateurs intéressés.

Nos calculs, effectués pour divers espaces configurationnels, mettent en évidence la nécessité de sélectionner les configurations et ce, quelle que soit la technique de résolution adoptée. En effet, nous remarquons que dans un lot de configurations, certaines perturbent alors que d'autres n'ont aucun effet sur la ou les transitions à corriger.

Nos calculs montrent également que les configurations à retenir dépendent, généralement, de la technique utilisée pour faire interagir ces configurations.

Il se dégage en outre, qu'il y a, généralement, autant d'espaces de configurations différents à retenir que de transitions à améliorer.

Nous notons de plus, que des transitions de même symétrie ne sont pas nécessairement affinées par le même espace configurationnel et qu'il est difficile de reproduire simultanément, avec une bonne précision, l'énergie d'un état singulet et celle du triplet correspondant à l'aide du même espace de configurations.

Toutes ces difficultés suggèrent, que la réalité physique de chaque état n'est reproduite que par des configurations bien définies.

Nous notons, par ailleurs, que pour certaines transitions, l'étendue de l'espace configurationnel considéré n'a aucune influence. Les valeurs de l'énergie d'excitation singulet-singulet, singulet-triplet ainsi que celle de la force d'oscillateur peuvent, cependant, changer lorsqu'on passe de la technique N D O /S-GI à M N D O/S-RS.

Aussi, contrairement aux méthodes ab initio, où la prise en compte de la corrélation électronique implique un abaissement systématique de l'énergie, l'interaction de configurations, méthode semiempirique, provoque, dans certains cas, une augmentation de celle-ci.

De la deuxième étape de l'application de la méthode

M N D O/S, nous pouvons conclure que les résultats sont qualitativement satisfaisants bien que quantitativement ils s'éloignent des valeurs expérimentales.

Ces résultats montrent que M N D O/S est en mesure de distinguer les états excités non vibrationnels. Ces derniers sont cependant prévus plus stables qu'ils ne le sont expérimentalement.

Par ailleurs, tout en sousestimant l'énergie des transitions électroniques verticales, la technique M N D O/S-SCF, fournit, généralement de meilleurs résultats qu'en incluant l'interaction de configurations. Cette dernière a essentiellement pour effet de produire un déplacement bathochrome du spectre calculé. La paramétrisation de Dewar et Thiel de la méthode M N D O, semble, par conséquent plus adaptée pour le calcul des spectres électroniques selon le processus S C F que pour la corrélation électronique que nous lui avons inclut.

Les écarts énergétiques aux valeurs expérimentales varient entre 0,01 et 2,78 eV en MNDO/S-SCF et entre 0,00 et 2,86 eV pour les cas les plus favorables en MNDO/S-IC.

L'insuffisance numérique de la méthode MNDO finement paramétrée par ses auteurs pour l'état fondamental était par conséquent prévisible. Comparée aux méthodes spécifiquement paramétrées pour le calcul des spectres électroniques, M N D O/S a tendance à sousestimer davantage les énergies d'excitation. Une reparamétrisation adéquate de M N D O /S permettra d'améliorer sensiblement les valeurs numériques.

D'autre part, MNDO/S-SCF et MNDO/FERTCI qui ont toutes deux une même paramétrisation et se distingue l'une de

l'autre par la corrélation électronique introduite, donnent des résultats sensiblement identiques et se heurtent aux mêmes difficultés. L'interaction de configurations inclut par Schweig et Thiel à MNDO/PERTCI, semble ne rien apporter. Comparée à cette dernière, MNDOC paraît un peu mieux adaptée au calcul des spectres électroniques. L'interaction de configurations incluse, semble, dans ce cas, mieux adaptée à la nouvelle paramétrisation.

Tous ces résultats, signifient, que les problèmes posés par ces méthodes, tels que l'inversion des niveaux, les écarts aux valeurs expérimentales des énergies électroniques verticales et des forces d'oscillateur sont dus, pour une bonne part, à une paramétrisation inadaptée ou pas suffisamment adaptée, à une interaction de configurations insuffisante ou non conforme à la paramétrisation de base retenue. La résolution de ces problèmes n'est pas chose facile, ni particulièrement évidente.

En ce qui concerne les méthodes L N D O / S, I N D O (1) et C N D O / S dont la mise au point pour le calcul des spectres électroniques est plus élaborée que celle de MNDO S, donnent, pour les molécules traitées en commun avec ce travail, des résultats relativement meilleurs, mais laissent toutefois subsister quelques problèmes. Citons, notamment le cas de l'éthylène en L N D O / S où l'on observe l'inversion des deux premiers niveaux singulets, bien que cette méthode ait été paramétrée à partir entre autres, du spectre électronique expérimental d'absorption de ce composé.

Par ailleurs, les calculs montrent qu'aucune méthode n'est capable de reproduire, en un traitement unique, une série " complète " de transitions électroniques pour une molécule donnée.

En plus de la difficulté rencontrée par l'ensemble des méthodes semiempiriques à décrire simultanément une série de transitions de même type d'une molécule donnée, tous nos calculs suggèrent qu'une mise au point de la méthode M N D O doit être spécifique à chaque observable spectroscopie calculée. On note en particulier la difficulté de cette méthode à reproduire de façon correcte et simultanée l'énergie de transition et la force d'oscillateur correspondante.

M N D O/S, semble, d'autre part, avoir le même problème que C N D O/S pour le calcul de certaines forces d'oscillateur. Pour le benzène, par exemple, après interaction de configurations, M N D O/S prévoit pour les premières transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  de symétrie  ${}^1B_{2u}$  et  ${}^1B_{1u}$ , permises expérimentalement, des forces d'oscillateur nulles comme C N D O/S, alors que M N D O/S - S C F donne pour ces observables des valeurs non nulles bien que différentes de celles déduites expérimentalement. Rappelons, toutefois, que le moment de transition se calcule différemment dans le cadre des méthodes à R D D N que celles à R D N (voir chapitre II). Ce problème, lié à l'effet de l'interaction de configurations mérite semble-t-il d'être approfondi.

De la troisième étape de son application, qui a consisté en la détermination de spectres électroniques d'absorption de séries de composés, azotés, phosphorés, oxygénés et soufrés, dont beaucoup sont originaux, M N D O/S s'est révélée un moyen de comparaison utile sinon crédible.

En ce qui concerne les énergies de transition électroniques singulet-triplet calculées ici la comparaison à l'expérience et à d'autres calculs est difficile tant les références bibliographiques sont pauvres dans ce domaine. Nous relevons qu'en méthode M N D O/S, le classement de ce type de transitions après interaction de configurations change de façon apparemment

désordonnée et ce, quelle que soit la technique utilisée.

La comparaison de nos deux techniques prenant en compte la corrélation électronique, montre qu'un fait particulier concernant le comportement de la technique MNDO/S-RS se dégage de nos calculs. Malgré son cadre approché, cette méthode est pour certaines transitions d'une série donnée, aussi précise que M N D O/S - G I. Pour les autres transitions, elle semble apporter autre chose. Ces dernières, se regroupent par séries de même symétrie et d'énergie voisines selon le processus S C F et s'écartent de façon notable des valeurs déterminées au moyen des techniques M N D O/S - S C F et M N D O/S - G I avec même dans certains cas, inversion de certains niveaux. La méthode de résolution matricielle de Rayleigh-Schrödinger (qui est une technique de perturbations) est plus sensible que celle de Givens à l'interaction de certaines configurations d'énergie voisines. Quant aux forces d'oscillateur, elles varient dans le même sens que les énergies de transition électroniques auxquelles elles correspondent .

Les perspectives de ce travail sont diverses.

Un premier point consiste à définir le comportement asymptotique, en fonction du nombre d'électrons du système, de l'interaction de configurations incluse à la méthode M N D O, selon les deux techniques utilisées, pour les trois observables spectroscopiques calculées et ce, pour chacune des séries de molécules homologues traitées.

Une exploitation plus rationnelle des résultats obtenus par l'établissement de corrélations entre les diverses grandeurs spectroscopiques calculées nous permettra d'une part de mettre en évidence des transitions électroniques caractéristiques et de suivre leur évolution dans une série donnée de

molécules et d'autre part de définir avec plus de précision le degré de prévision et de crédibilité de la méthode M N D O/S. Cela aidera également à nous orienter vers la résolution des problèmes posés par les méthodes semiempiriques développées pour le calcul des spectres électroniques dans le cadre M N D O/S en particulier.

Par ailleurs, une application plus étendue permettrait de mieux suivre le comportement de M N D O/S et mieux évaluer ses avantages, ses caractéristiques et ses limites ainsi que l'obtention de corrélations plus larges. Comme M N D O/S s'est révélée un moyen de comparaison intéressant, ces applications seront orientées vers l'apport d'informations nouvelles pour des séries de molécules particulières, de suivre les effets de substituants et d'élucider des propriétés particulières comme nous avons commencé à le faire pour les composés insaturés du bore et de l'azote par exemple.

D'autre part, il nous semble qu'il ne serait pas inutile de voir l'influence sur les résultats M N D O/S de l'utilisation de la géométrie moléculaire expérimentale. Même si ces derniers ne changent pas de façon notable, ce sera pour nous un moyen de mieux juger de l'aptitude de la paramétrisation MNDO à décrire les spectres électroniques d'absorption.

Pour améliorer les performances de la méthode M N D O/S pour le calcul des énergies d'excitation verticales, M N D O/S - R S, particulièrement sensible à l'interaction de configurations d'énergie voisines semble la mieux adaptée. La correction apportée à une transition donnée est fonction du nombre de configurations retenues de sa symétrie et de la position de chacune d'elles par rapport à celle qui est à améliorer. Il s'agira, par conséquent, de déterminer, pour chacune des transitions à affiner, l'espace configurationnel conforme à l'écart à atteindre. Contrairement à la technique M N D O/S - G I, M N D O/S - R S se prête à

cette façon de faire, puisqu'elle permet de corriger les transitions une par une. Ce procédé permettra d'améliorer les résultats numériques et de prédire un classement correct des divers états excités.

D'autre part, pour augmenter les possibilités et ayant une idée des résultats à atteindre au moyen de l'espace configurationnel monoexcité, il y aura lieu d'introduire avec précaution des configurations multiexcitées, les biexcitées dans une première approche. L'état fondamental interagissant avec ces dernières, la situation changera de beaucoup par rapport à nos précédents calculs et de ce fait, la comparaison sera certainement plus riche mais moins évidente !

Il ne fait nul doute que la sélection des configurations sera une étape difficile. Un fait se dégage cependant de nos calculs et nous oriente quelque peu : des écarts d'énergie notables ont été enregistrés même au moyen de petits espaces configurationnels.

En plus du fait que ce procédé ne nécessitera pas de grands espaces de configurations, la technique M N D O/S-R S présente l'avantage d'être beaucoup plus économique que MNDO/S-GI, elle nécessite en effet un temps calcul et une place mémoire beaucoup plus réduits.

M N D O/S - R S se prête donc mieux aux molécules volumineuses et tout en étant très économique elle se rapproche numériquement beaucoup des traitements de type ab initio.

Signalons, que le procédé décrit pour améliorer les énergies d'excitation dans le cadre M N D O/S - R S pourra être utilisé pour n'importe quel type de transitions, aussi bien pour le

singulet-singulet que le singulet-triplet.

Par ailleurs, après cette étape, nous envisageons une éventuelle adaptation de la paramétrisation à la spectroscopie électronique.

Le fait que les coefficients associés aux fonctions d'onde des états excités ne soient pas normalisés dans le cadre de la technique MNDO/S-RS ne nous a guère facilité l'attribution des symétries aux transitions. Pour qu'ils le soient, nous avons en projet de combiner à cette dernière une technique adéquate.

Quant aux problèmes liés à la force d'oscillateur, comme il a été signalé plus haut, nous avons en perspective de faire une étude particulière, au moyen des résultats déjà obtenus, de l'influence de l'interaction de configurations sur cette grandeur.

D'autre part, le fait que la force d'oscillateur ne soit pas décrite correctement et parallèlement à l'énergie de transition électronique correspondante peut être attribué au fait que le niveau d'approximation de la méthode de base à partir duquel est calculée la force d'oscillateur n'est pas du même degré de simplification que pour le calcul de l'énergie de transition électronique. Si cette hypothèse n'est pas à rejeter, l'introduction d'un paramètre conforme aux déficiences du cadre de la méthode de base dans le moment de transition pour réduire cet écart serait à envisager. Ce défaut peut être lié, de façon plus générale, au fait que dans le cadre des méthodes semiempiriques une paramétrisation donnée ne peut généralement pas décrire simultanément avec une bonne précision deux observables.

Ce dernier point qui définit ce type de méthodes et le distingue des deux autres, complique certes considérablement les calculs mais présente toutefois un avantage. En effet, être amené à reproduire au mieux, séparément des autres, chaque grandeur est un moyen de mieux approcher sa réalité physique.

D'autre part, l'avantage des méthodes à R D D N sur celles à R D N dans le calcul du moment de transition, est leur apport de nouvelles intégrales que nous avons choisi d'évaluer de façon analytique. Deux autres voies sont cependant possibles. La première, consisterait à les remplacer par des expressions empiriques à paramètres ajustables. La seconde, à adapter les exposants de Slater, dont elles sont fonction dans le cas de leur calcul rigoureux.

Cependant, à l'opposé des techniques expérimentales, les méthodes de la chimie quantique ne s'appliquent guère qu'à une molécule isolée, ou à la rigueur, à un agrégat moléculaire traité comme une supermolécule. Il est donc normal d'observer un écart entre les prédictions théoriques et les données de l'expérience sans qu'il soit toujours possible de dire si cet écart est dû aux hypothèses simplificatrices que suppose tout calcul théorique, ou à une paramétrisation inadaptée, ou à une interaction de configurations insuffisante, ou s'il est à imputer à la perturbation apportée à la molécule étudiée par son environnement.

La théorie étudiée des molécules supposées en phase vapeur sous basse pression alors que nous sommes le plus souvent amenés à comparer nos résultats théoriques aux résultats expérimentaux pris en solution ou en phase vapeur mais où les interactions ne sont pas nécessairement faibles. De ce fait, un calcul théorique n'est pas comparable à un résultat d'étude de structure aussi rigoureux qu'il soit. Pour ce faire, il faudrait tenir compte des interactions avec le milieu .

La nécessité de prendre en compte les effets de solvant s'est imposée ces dernières années. L'énergie de solvation a d'abord été calculée au moyen de la méthode de Hückel généralisée(2). Les effets du solvant sur le système moléculaire ont ensuite été introduits dans le formalisme de Hartree-Fock avant résolution du problème quantomécanique(3). Un modèle a été introduit où le solvant est représenté par un certain nombre de charges induites ou solvaton(4). Plus récemment, un formalisme généralisé a été mis au point dans le cadre de Hartree-Fock(5). Un opérateur semblable à celui de Hartree-Fock qui décrit un électron dans une OM soumis à l'effet moyen des autres électrons et au champ de réaction produit par les charges virtuelles situées sur les centres atomiques, a été mis au point. L'équation de Schrödinger perd alors sa linéarité(6) et devient beaucoup plus complexe à résoudre.

Les imperfections des méthodes quantiques n'étant pas uniquement dues aux limitations théoriques, il semble intéressant d'introduire l'effet de solvant dans le cadre M N D O/S en vue de réduire ses écarts numériques aux données de l'expérience, d'améliorer ses performances et d'obtenir une description meilleure des spectres électroniques.

Comme il semble intéressant de suggérer que des modèles et des techniques prenant en compte l'interaction en phase vapeur voient le jour dans un proche avenir.

## B I B L I O G R A P H I E

du cinquième chapitre

- (1) F. MOMICCHIOLI, I. BARALDI et M.C. BRUNI, *J. Chem. Phys.*, 82, 229(1983).
- (2) A. BOTREL et C.R. GUERILLOT, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 276, série C, p. 1663 (1973).
- (3) H.A. GERMER, Jr., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 35, 273(1974).
- (4) H.A. GERMER, Jr., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 34, 145(1974).
- (5) R. CONSTANCIEL et J. TAPIA, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 48, 75(1978).
- (6) O. TAPIA, *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)* 47, 157(1978).

# **ANNEXE**

PROGRAMME DE SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

\*\*\*\*\*

C  
C EXTENSION DE LA METHODE MNDO AU CALCUL  
C  
C DES SPECTRES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION

C M N D O / S

C VERSION 2 , JANVIER 1986

C \*\*\*\*\*  
C \*\*\*\*\* KENZA BELADAS \*\*\*\*\*  
C \*\*\*\*\*

C U.S.T.H.B. - INSTITUT DE CHIMIE - LABORATOIRE DE CHIMIE  
C QUANTIQUE  
C BP N 32 EL-ALIA - ALGER - ALGERIE  
C

\*\*\*\*\*

SUBROUTINE MNDO  
IMPLICIT REAL\*8 (A-H, O-Z)  
C \* \*  
C PROGRAMME PRINCIPAL DE LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE  
C \* \*  
COMMON  
./AAAAA/ AVICT,MATT,ICGIT,ICRST,AVICS,MATS,ICGIS,ICRSS  
./ORBITS/ NUMB,NORBS,C(75,50),E3(40,40),E1(40,40),R(10),OL3(40,40),  
H(002),E1ELN(50),Q(375)  
./NNIM / N,M1,M,LIC,KI,KF  
C PREMIERE CARTE : KSP  
C KSP = 00 , ON EFFECTUE LE CALCUL DU SPECTRE  
C KSP = 01 , CALCUL MNDO STANDARD  
C DEUXIEME CARTE  
READ(5,15) AVICT,MATT,ICGIT,ICRST,AVICS,MATS,ICGIS,ICRSS,KI,KF  
15 FORMAT(10I2)  
WRITE(6,1)  
1 FORMAT(////47X,'\*\*\*\*\*')  
WRITE(6,2)  
2 FORMAT( 47X,'\*',33X,'\*')  
WRITE(6,3)  
3 FORMAT( 47X,'\* MNDO SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE \*')  
WRITE(6,2)  
WRITE(6,4)  
4 FORMAT( 47X,'\*\*\*\*\*'////)  
CALL DONNEE  
N=(NUMB-KI+1)\*(KF-NUMB)  
N1=(N\*(N+1))/2  
M=NUMB+1  
C LIMITE DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS : 121 CONFIGURATIONS  
LIC=121  
IF(AVICT.EQ.0) CALL AVIC3  
IF(MATT.EQ.0 .AND. ICRST.EQ.1) CALL MATCI3  
IF(MATT.EQ.0 .AND. ICRST.EQ.0) CALL MATIC3  
IF(ICGIT.EQ.0) CALL ICGI3  
IF(ICRST.EQ.0) GO TO 5  
IF(ICRST.EQ.1) GO TO 8

```

5 CONTINUE
  DO 6 I =KI,NUMB
  DO 6 J =N,KF
  DO 6 I1=KI,NUMB
  DO 6 J1=N,KF
  IF(I1.EQ.I .AND. J1.EQ.J) GO TO 6
  A3=E3(I,J)-E3(I1,J1)
  ABSA3=DABS(A3)
  IF(ABSA3.LE.0.0009900) GO TO 7
6 CONTINUE
  CALL ICRS3
  GO TO 8
7 CONTINUE
  WRITE(6,9)
9  FORMAT(///,10X,'*** TRIPLETS DEGENERES ***')
8 CONTINUE
  IF(AVICS.EQ.0) CALL AVIC1
  IF(MATS.EQ.0 .AND. ICRSS.EQ.1) CALL MATCI1
  IF(MATS.EQ.0 .AND. ICRSS.EQ.0) CALL MATIC1
  IF(ICGIS.EQ.0) CALL ICGI1
  IF(ICRSS.EQ.0) GO TO 10
  IF(ICRSS.EQ.1) GO TO 13
10 CONTINUE
  DO 11 I=KI,NUMB
  DO 11 J=N,KF
  DO 11 I1=KI,NUMB
  DO 11 J1=N,KF
  IF(I1.EQ.I .AND. J1.EQ.J) GO TO 11
  A1=E1(I,J)-E1(I1,J1)
  ABSA1=DABS(A1)
  IF(ABSA1.LE.0.0009900) GO TO 12
11 CONTINUE
  CALL ICRS1
  GO TO 13
12 CONTINUE
  WRITE(6,14)
14  FORMAT(///,10X,'*** SINGULETS DEGENERES ***',///)
13 CONTINUE
  RETURN
  END
C *****
C *****
SUBROUTINE DONNEE
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C *
C  DANS CE SOUS-PROGRAMME, SONT STOCKEES LES VALEURS DES NOUVELLES
C  INTEGRALES MONOELECTRONIQUES MONOATOMIQUES QUI APPARAISSENT DANS
C  LE MOMENT DE TRANSITION A L'APPROXIMATION RBDN, EVALUEES ANALYTI-
C  QUEMENT POUR LES ATOMES H, B, C, N, O, F, Si, P, S ET CL .
C *
COMMON
./ORBITS/ NUMB, NORBS, C(75, 50), E3(40, 40), E1(40, 40), R(18), OL3(40, 40),

```

```

      H(882),E1ELN(50),Q(375)
R(1)= 0.00
R(5)= 0.50689300
R(6)= 0.42728400
R(7)= 0.33861600
R(8)= 0.28289400
R(9)= 0.26813800
R(14)= 0.74499900
R(15)= 0.53603000
R(16)= 0.43558900
R(17)= 0.26388900
RETURN
END
*****
*****
SUBROUTINE AVIC3
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
*
ETATS MONOEXCITES TRIPLETS AVANT INTERACTION DE CONFIGURATIONS.
*
COMMON
./NH1M / N,N1,M,LIC,KI,KF
./ORBITS/ NUMB,NORBS,C(75,50),E3(40,40),E1(40,40),R(18),OL3(40,40),
      H(882),E1ELN(50),Q(375)
*
      CALCUL
DES ENERGIES DE TRANSITIONS ELECTRONIQUES BRUTES SINGULET-TRIPLET
      ET
DES LONGUEURS D'ONDE CORRESPONDANTES.
*
DO 1 I=KI,NUMB
DO 1 J=M,KF
XIIJJ=SPCG (C(1,I),C(1,I),C(1,J),C(1,J))
E3(I,J)=E1ELN(J)-E1ELN(I)-XIIJJ
OL3(I,J)=12399.2600/E3(I,J)
1 CONTINUE
*
INPRESSION DES RESULTATS.
*
WRITE(6,2)
2 FORMAT(5X,'RESULTATS DE L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ETATS MONOEXCI
ITES TRIPLETS AVANT INTERACTION DE CONFIGURATION.'//)
WRITE(6,3)
3 FORMAT(11X,'NUMERO',12X,'ON',13X,'ON',14X,'ENERGIE',13X,'LONGUEUR'
1)
WRITE(6,4)
4 FORMAT(13X,'DE',14X,'DE',9X,'D'ARRIVEE',14X,'DE',16X,'D'ONDE')
WRITE(6,5)
5 FORMAT(13X,'LA',12X,'DEPART',24X,'TRANSITION',9X,'(ANGSTROMS)')
WRITE(6,6)
6 FORMAT(7X,'CONFIGURATION',30X,'ELECTRONIQUE')
WRITE(6,7)
7 FORMAT(62X,'(EU)',//)
WRITE(6,8)

```

```

8  FORMAT(13X,'L',16X,'I',13X,'J',15X,'E3(I,J)',13X,'OL3(I,J)',//)
   L=0
   DO 9 I=KI,NUMB
   DO 9 J=N,KF
   L=L+1
   WRITE(6,10)L,I,J,E3(I,J),OL3(I,J)
10  FORMAT(10X,I4,15X,I2,12X,I2,11X,F15.5,7X,F11.5)
9   CONTINUE
   RETURN
   END
C  *****
C  *****
SUBROUTINE MATIC3
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON
  /ORBITS/ NUMB,NORBS,C(75,50),E3(40,40),E1(40,40),R(18),OL3(40,40),
  H(882),E1ELM(50),Q(375)
  /NM1M / N,N1,M,LIC,KI,KF
  /GGGGG/ A3(121,121)
  /FFFFF/ H3(7381)
C  *
C  CONSTRUCTION DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET
C  *
   IL=0
   DO 1 I=KI,NUMB
   DO 1 K=N,KF
   IL=IL+1
   IC=1
   DO 2 J=KI,NUMB
   DO 2 L=N,KF
   IF(IL-IC)3,4,5
4  A3(IL,IC)=E3(I,K)
   GO TO 6
3  XJIKL= SPCG (C(1,J),C(1,I),C(1,K),C(1,L))
   A3(IL,IC)=-XJIKL
   GO TO 6
5  A3(IL,IC)=A3(IC,IL)
6  IC=IC+1
   IF(IC-N)2,2,1
2  CONTINUE
1  CONTINUE
C  *
C  STOCKAGE DE LE PARTIE TRIANGULAIRE SUPERIEURE
C  DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET
C  *
   K=0
   DO 7 IC=1,N
   DO 7 IL=1,IC
   K=K+1
   H3(K)=A3(IL,IC)
7  CONTINUE

```

```

C      *
C      IMPRESSION DE LA PARTIE TRIANGULAIRE INFERIEURE
C      DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET
C      *
C      WRITE(6,0)
8      FORMAT(////,5X,'MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET.'//
1/)
C      *
C      CALL VECPR3(H3,M1,N)
C      *
C      RETURN
C      END
C      *****
C      *****
C      SUBROUTINE CGI3
C      IMPLICIT RE L*8 (A-H,O-Z)
C      COMMON
C      /NNIN / N , n, LIC, KI, KF
C      /FFFFF / (7381)
C      /HMM / C3GI(121,121)
C      /RHO / ZH(40,40),E3GI(121),Q3(605),P(524)
C      /DELTAP/ FO(40,40),OL3GI(121),XNGI(121),VNGI(121),ZNGI(121),
C      FOGI(121),OKP(645)
C      *
C      DIAGONALISATION DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C      SINGULET-TRIPLET
C      *
C      CALL GIVENS(N,N,LIC,H3,Q3,E3GI,C3GI)
C      *
C      IMPRESSION DES VALEURS PROPRES ET DES VECTEURS PROPRES
C      DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET
C      *
C      WRITE(6,1)
1      FORMAT(////,5X,'VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES DE LA MATRICE
1 ENERGIE D'EXCITATION',/, 'DIAGONALISEE AU MOYEN DE LA METHODE DE G
2 IVENS.',//)
C      *
C      CALL SORTIC(C3GI,C3GI,FO,OL3GI,XNGI,VNGI,ZNGI,OKP)
C      *
C      CALCUL DES LONGUEURS D'ONDE.
C      *
C      DO 2 L=1,N
C      OL3GI(I)=12399.26D0/E3GI(L)
2      CONTINUE
C      *
C      IMPRESSION DES RESULTATS.
C      *
C      WRITE(6,3)
3      FORMAT(////,5X,'RESULTATS DE L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ETATS MO
3 INOEXCITES TRIPLETS APRES INTERACTION DE CONFIGURATION',/,52X,'(GIV
3 ZENS)',///)
C      WRITE(6,4)
4      FORMAT(60X,'ENERGIE',13X,'LONGUEUR')

```

```

WRITE(6,5)
5  FORMAT(58X,'D"EXCITATION',11X,'D"ONDE')
WRITE(6,6)
6  FORMAT(58X,'ELECTRONIQUE',8X,'(ANGSTROMS)')
WRITE(6,7)
7  FORMAT(62X,'(EU)',//)
WRITE(6,8)
8  FORMAT(28X,'L',31X,'E3GI(L)',13X,'OL3GI(L)',//)
DO 9 L=1,N
WRITE(6,10)L,E3GI(L),OL3GI(L)
10 FORMAT(25X,I4,27X,F15.5,7X,F11.5)
9  CONTINUE
RETURN
END
C *****
C *****
SUBROUTINE ICRS3
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON
./MX1M / N,M1,M,LIC,KI,KF
./GGGGGG/ A3(121,121)
./HHHHHH/ C3RS(121,121)
./RHO / ZM(40,40),E3RS(121),Q3(605),P(524)
./DELTAP/ F0(40,40),OL3RS(121),XNGI(121),YNGI(121),ZNGI(121),
. FGI(121),DKP(645)
C *
C RESOLUTION DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET
C AU MOYEN DE LA METHODE DES PERTURBATIONS
C DE RAYLEIGH-SCHRODINGER.
C *
C AU SECOND ORDRE POUR LES VALEURS PROPRES.
C *
DO 1 K=1,N
E3RS(K)=A3(K,K)
DO 2 L=1,N
IF(L.EQ.K) GO TO 2
E3RS(K)=E3RS(K)+A3(K,L)**2/(A3(K,K)-A3(L,L))
2 CONTINUE
1 CONTINUE
C *
C AU PREMIER ORDRE POUR LES VECTEURS PROPRES.
C *
DO 3 K=1,N
DO 3 I=1,N
IF(I.EQ.K) GO TO 14
C3RS(I,K)=A3(I,K)/(A3(K,K)-A3(I,I))
GO TO 3
14 C3RS(I,K)=1.000
3 CONTINUE
C *
WRITE(6,4)
4  FORMAT(/////5X,'VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES DE LA MATRICE
1 ENERGIE D"EXCITATION SINGULET-TRIPLET',/,5X,'RESOLUE AU MOYEN DE

```

```

ZLA METHODE DES PERTURBATIONS DE RAYLEIGH-SCHRODINGER.'///)
C *
C CALL SORTIC(CORS,E3RS,N,N,LIC,LIC)
C *
C CALCUL DES LONGUEURS D'ONDE.
C *
C DO 5 (L=1,N)
C OL3RS(L)=12399.2640/E3RS(L)
5 CONTINUE
C *
C IMPRESSION DES RESULTATS.
C *
C WRITE(6,6)
6 FORMAT(///,5X,'RESULTATS DE L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ETATS MO
INOEXCITES TRIPLETS APRES INTERACTION DE CONFIGURATION',/,45X,'(RAY
LEIGH-SCHRODINGER)',///)
WRITE(6,7)
7 FORMAT(60X,'ENERGIE',13X,'LONGUEUR')
WRITE(6,8)
8 FORMAT(58X,'D'EXCITATION',11X,'D'ONDE')
WRITE(6,9)
9 FORMAT(58X,'ELECTRONIQUE',8X,'(ANGSTROMS)')
WRITE(6,10)
10 FORMAT(62X,'(EV)',//)
WRITE(6,11)
11 FORMAT(28X,'L',31X,'E3RS(L)',13X,'OL3RS(L)',//)
DO 12 L=1,N
WRITE(6,13)L,E3RS(L),OL3RS(L)
13 FORMAT(25X,I4,27X,F15.5,7X,F11.5)
12 CONTINUE
RETURN
END
C *****
C *****
SUBROUTINE AVIC1
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C *
C ETATS MONOEXCITES SINGULETS AVANT INTERACTION DE CONFIGURATION.
C *
COMMON
./ORBITS/ NUMB,NORBS,C(75,50),E3(40,40),E1(40,40),R(18),OL1(40,40),
. H(882),E1ELN(50),Q(375)
./ATOMS / NATOMS,NAT(35),NFIRST(35),NLA(35),COORD(3,50)
./NNIM / N,NI,M,LIC,KI,KF
./MMMMM/ XM(40,40),YM(40,40)
./RHO / ZM(40,40),E3RS(121),Q3(605),P(524)
./DELTA/ FO(40,40),OL3RS(121),XMG(121),YMG(121),ZMG(121),
. FOG(121),OKP(645)
C *
C CALCUL
C DES ENERGIES DE TRANSITIONS ELECTRONIQUES BRUTES
C SINGULET-SINGULET ET DES LONGUEURS D'ONDE
C CORRESPONDANTES
C *

```

VITJ

```

DO 1 I=KI,NUMB
DO 1 J=M,KF
XIJIJ=SPOG (C(1,I),C(1,J),C(1,I),E(1,J))
E1(I,J)=E3(I,J)+2.00*XIJIJ
Q1(I,J)=12399.2600/E1(I,J)
1 CONTINUE
*
C
C          CALCUL
C  DES COMPOSANTES DES MOMENTS DE TRANSITION
C          ET
C  DES FORCES D'OSCILLATEUR.
C
DO 2 I= KI,NUMB
DO 2 J=M,KF
AX=0.00
AY=0.00
AZ=0.00
ISI=0
DO 3 L=1,NATOMS
ISI=ISI+1
IZN=NAT(L)
AX=AX+C(ISI,I)*C(ISI,J)*COORD(1,L)
AY=AY+C(ISI,I)*C(ISI,J)*COORD(2,L)
AZ=AZ+C(ISI,I)*C(ISI,J)*COORD(3,L)
IF(IZN.LT.3) GO TO 3
IS=ISI
ISI=ISI+1
IX=ISI
ISI=ISI+1
IY=ISI
ISI=ISI+1
IZ=ISI
AX=AX+(C(IX,I)*C(IX,J)+C(IY,I)*C(IY,J)+C(IZ,I)*C(IZ,J))*COORD(1,L)
1+(C(IS,I)*C(IX,J)+C(IX,I)*C(IS,J))*R(IZN)
AY=AY+(C(IX,I)*C(IX,J)+C(IY,I)*C(IY,J)+C(IZ,I)*C(IZ,J))*COORD(2,L)
1+(C(IS,I)*C(IY,J)+C(IY,I)*C(IS,J))*R(IZN)
AZ=AZ+(C(IX,I)*C(IX,J)+C(IY,I)*C(IY,J)+C(IZ,I)*C(IZ,J))*COORD(3,L)
1+(C(IS,I)*C(IZ,J)+C(IZ,I)*R(IZN)
3 CONTINUE
XM(I,J)=AX
YM(I,J)=AY
ZM(I,J)=AZ
FO(I,J)=0.174967100*E1(I,J)*(XM(I,J)**2+YM(I,J)**2+ZM(I,J)**2)
2 CONTINUE
*
C
C  IMPRESSION DES RESULTATS
C
WRITE(6,4)
4 FORMAT(////,5X,'RESULTATS DE L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ETATS MO
INOEXCITES SINGULETS AVANT INTERACTION DE CONFIGURATION.',//)
WRITE(6,5)
5 FORMAT(4X,'NUMERO',7X,'OM',6X,'OM',13X,'ENERGIE',13X,'FORCE',24X,'

```

```

1 COMPOSANTES', 21X, 'LONGUEUR')
WRITE(6, 6)
6 FORMAT(6X, 'DE', 9X, 'DE', 3X, 'D"ARRIVEE', 11X, 'DE', 12X, 'D"OSCILLATEUR'
1, 24X, 'DU', 27X, 'D"ONDE')
WRITE(6, 7)
7 FORMAT(6X, 'LA', 7X, 'DEPART', 17X, 'TRANSITION', 43X, 'MOMENT', 22X, '(ANG
1STROMS)')
WRITE(6, 8)
8 FORMAT(1X, 'CONFIGURATION', 23X, 'ELECTRONIQUE', 44X, 'DE')
WRITE(6, 9)
9 FORMAT(41X, '(I,J)', 44X, 'TRANSITION')
WRITE(6, 10)
10 FORMAT(89X, '(ANGSTROMS)', //)
WRITE(6, 11)
11 FORMAT(7X, 'L', 9X, 'I', 8X, 'J', 13X, 'E1(I, J)', 12X, 'F0(I, J)', 10X, 'XM(I,
1J)', 8X, 'YM(I, J)', 8X, 'ZM(I, J)', 8X, 'OL1(I, J)', //)
L=0
DO 12 I=KI, NUMB
DO 12 J=M, KF
L=L+1
WRITE(6, 13) L, I, J, E1(I, J), F0(I, J), XM(I, J), YM(I, J), ZM(I, J), OL1(I, J)
13 FORMAT(4X, I4, 8X, I2, 7X, I2, 9X, F15.5, 7X, F10.7, 6X, F10.7, 5X, F10.7, 5X, F1
10.7, 5X, F11.5)
12 CONTINUE
RETURN
END
C *****
C *****
SUBROUTINE MATIC1
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
COMMON
./ORBITS/ NUMB, NORBS, C(75, 50), E3(40, 40), E1(40, 40), R(18), OL1(40, 40),
. H(882), E1ELN(50), Q(375)
./NNIM / N, NI, M, LIC, KI, KF
./GGGGG/ A1(121, 121)
./FFFFFF/ HI(7381)
C *
C CONSTRUCTION DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C SINGULET-SINGULET.
C *
IL=0
DO 1 I=KI, NUMB
DO 1 K=M, KF
IL=IL+1
IC=1
DO 2 J=KI, NUMB
DO 2 L=M, KF
IF(IL-IC) 3, 4, 5
4 A1(IL, IC)=E1(I, K)
GO TO 6
3 XJLKI= SPCG (C(1, J), C(1, L), C(1, K), C(1, I))
A1(IL, IC)=A1(IL, IC)+2.00*XJLKI
GO TO 6
5 A1(IL, IC)=A1(IC, IL)
6 IC=IC+1

```

```

      IF(IC-N)2,2,1
2  CONTINUE
1  CONTINUE
C  *
C  STOCKAGE DE LA PARTIE TRIANGULAIRE SUPERIEURE
C  DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C  SINGULET-SINGULET.
C  *
      K=0
      DO 7 IC=1,N
      DO 7 IL=1,IC
      K=K+1
      HI(K)=AI(IL,IC)
7  CONTINUE
C  *
C  IMPRESSION DE LA PARTIE TRIANGULAIRE INFERIEURE
C  DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C  SINGULET-SINGULET.
C  *
      WRITE(6,8)
8  FORMAT(/////5X,'MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-SINGULET.'/
1//)
C  *
      CALL VECPR1(HI,N1,N)
C  *
      RETURN
      END
C  *****
C  *****
      SUBROUTINE ICCI
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON
      ./ORBITS/ KUMB,NORBS,C(75,50),E3(40,40),E1(40,40),R(18),OL1(40,40),
      . H(882),E1ELN(50),Q(375)
      ./NN1M / N,N1,M,LIC,KI,KF
      ./FFFFF/ HI(7381)
      ./MMMMM/ XM(40,40),YM(40,40)
      ./HHHHH/ CIGI(121,121)
      ./RHO / ZN(40,40),E1GI(121),Q1(605),P(524)
      ./DELTAP/ F0(40,40),OL1GI(121),XMGI(121),YMGI(121),ZNGI(121),
      . F0GI(121),DKP(645)
C  *
C  DIAGONALISATION DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C  SINGULET-SINGULET AU MOYEN DE LA METHODE DE GIVENS.
C  *
      CALL GIVENS(N,N,LIC,H1,Q1,E1GI,CIGI)
C  *
C  IMPRESSION DES VALEURS PROPRES ET DES VECTEURS PROPRES
C  DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C  SINGULET-SINGULET.
C  *
      WRITE(6,1)
1  FORMAT(/////5X,'VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES DE LA MATRICE

```

```

      IFCIC-MI2,2,1
2 CONTINUE
1 CONTINUE
C
C
C STOCKAGE DE LA PARTIE TRIANGULAIRE SUPERIEURE
C DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C SINGULET-SINGULET.
C
C *
C K=0
C DO 7 IC=1,N
C DO 7 IL=1,IC
C K=K+1
C HI(K)=AT(IL,IC)
7 CONTINUE
C
C *
C IMPRESSION DE LA PARTIE TRIANGULAIRE INFERIEURE
C DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C SINGULET-SINGULET.
C
C *
C WRITE(6,8)
8 FORMAT(////,5X,'MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-SINGULET.' /
1//)
C
C *
C CALL VECPR1(HI,M1,M)
C
C *
C RETURN
C END
C
C *****
C *****
C SUBROUTINE IGG1
C IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C COMMON
C ./ORBITS/ NUMB,NORB5,C(75,50),E3(40,40),E1(40,40),R(18),OL1(40,40),
C H(802),E1ELN(50),Q(375)
C ./NNIM / N,M1,M,LIC,KI,KF
C ./FFFFFF/ H1(7381)
C ./MMMMMM/ XM(40,40),YM(40,40)
C ./HHHHHH/ C1GI(121,121)
C ./RHO / ZM(40,40),E1GI(121),Q1(605),P(524)
C ./DELTAP/ FO(40,40),OL1GI(121),XMG1(121),YMG1(121),ZMG1(121),
C FOG1(121),DXP(645)
C
C *
C DIAGONALISATION DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C SINGULET-SINGULET AU MOYEN DE LA METHODE DE GIVENS.
C
C *
C CALL GIVENS(N,N,LIC,H1,Q1,E1GI,C1GI)
C
C *
C IMPRESSION DES VALEURS PROPRES ET DES VECTEURS PROPRES
C DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C SINGULET-SINGULET.
C
C *
C WRITE(6,1)
1 FORMAT(////,5X,'VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES DE LA MATRICE

```

```

1 ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-SINGULET',/,5X,'DIAGONALISEE AU MOY
ZEN DE LA METHODE DE GIVENS.'///)
C
*
CALL SORTIC(C1GI,E1GI,N,N,LIC,LIC)
C
*
C   CALCUL DES LONGUEURS D'ONDE.
C
*
DO 2 L=1,N
OL1GI(L)=12399.2600/E1GI(L)
2 CONTINUE
C
*
C           CALCUL
C   DES COMPOSANTES DES MOMENTS DE TRANSITION
C           ET
C   DES FORCES D'OSCILLATEUR.
C
*
DO 3 L=1,N
K=0
AX=0.00
AY=0.00
AZ=0.00
DO 4 I=KI,MUMB
DO 4 J=N,KF
K=K+1
AX=AX+C1GI(K,L)*XM(I,J)
AY=AY+C1GI(K,L)*YM(I,J)
AZ=AZ+C1GI(K,L)*ZM(I,J)
4 CONTINUE
XNGI(L)=AX
YNGI(L)=AY
ZNGI(L)=AZ
FOGI(L)=0.174967100*E1GI(L)*(XNGI(L)**2+YNGI(L)**2+ZNGI(L)**2)
3 CONTINUE
C
*
C   IMPRESSION DES RESULTATS
C
*
WRITE(6,5)
5   FORMAT(////,5X,'RESULTATS DE L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ETATS NO
INOEXCITES SINGULETS APRES INTERACTION DE CONFIGURATION',/,52X,'(GI
2VENS)',///)
WRITE(6,6)
6   FORMAT(40X,'ENERGIE',13X,'FORCE',24X,'COMPOSANTES',21X,'LONGUEUR')
WRITE(6,7)
7   FORMAT(37X,'D'EXCITATION',7X,'D'OSCILLATEUR',24X,'DU',27X,'D'ONDE'
1)
WRITE(6,8)
8   FORMAT(37X,'ELECTRONIQUE',42X,'MOMENT',22X,'(ANGSTRONS)')
WRITE(6,9)
9   FORMAT(41X,'(EU)',48X,'DE')
WRITE(6,10)
10  FORMAT(89X,'TRANSITION')
WRITE(6,11)
11  FORMAT(89X,'(ANGSTRONS)',//)
WRITE(6,12)
12  FORMAT(17X,'L',22X,'E1GI(L)',12X,'FOGI(L)',10X,XNGI(L),8X,'YNGI(
1L)',8X,'ZNGI(L)',8X,'OL1GI(L)',//)
DO 13 L=1,N

```

## XIII

```

WRITE(6,14)E,EIGI(L),FOGI(L),XMG1(L),YMG1(L),ZMG1(L),OLIGI(L)
14  FORMAT(14X,14,18X,F15.5,7X,F10.7,5X,F10.7,5X,F10.7,5X,F10.7,5X,F11
1.5)
13  CONTINUE
RETURN
END
C  *****
C  *****
SUBROUTINE ICRS1
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON
/ORBITS/ NUMB,NORBS,C(75,50),C3(40,40),E1(40,40),R(18),OL1(40,40),
H(SB2),E1ELN(50),Q(375)
/NNYM / N,M1,N,LIC,KI,KF
/SGGGGG/ A1(121,121)
/NNNNNN/ XM(40,40),YM(40,40)
/HHHHHH/ CIRS(12),I2(1)
/RRR / ZM(40,40),EIRS(121),Q1(121),P(524)
/DELTA/ F0(40,40),OLIRS(121),XNRS(121),YMRS(121),ZMRS(121),
FORS(121),DKP(645)
C  *
C  RESOLUTION DE LA MATRICE ENERGIE D'EXCITATION
C  SINGULET-SINGULET
C  AU MOYEN DE LA METHODE DES PERTURBATIONS
C  DE RAYLEIGH-SCHRODINGER.
C  *
C  AU SECOND ORDRE POUR LES VALEURS PROPRES.
C  *
DO 1 K=1,N
EIRS(K)=A1(K,K)
DO 2 L=1,N
IF(L.EQ.K) GO TO 2
EIRS(K)=EIRS(K)+A1(K,L)**2/(A1(K,K)-A1(L,L))
2  CONTINUE
1  CONTINUE
C  *
C  AU PREMIER ORDRE POUR LES VECTEURS PROPRES.
C  *
DO 3 K=1,N
DO 3 I=1,N
IF(I.EQ.K) GO TO 18
CIRS(I,K)=A1(I,K)/(A1(K,K)-A1(I,I))
GO TO 3
18  CIRS(I,K)=1.000
3  CONTINUE
C  *
WRITE(6,4)
4  FORMAT(////,5X,'VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES DE LA MATRICE
1 ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-SINGULET',5X,'RESOLUE AU MOYEN DE
2 LA METHODE DES PERTURBATIONS DE RAYLEIGH-SCHRODINGER.'////)
C  *
CALL SCRTIC(CIRS,EIRS,N,N,LIC,LIC)
C  *
C  CALCUL DES LONGUEURS D'ONDE.

```

```

C      *
      DO 5 L=1,N
      OL1RS(L)=12399.2600/E1RS(L)
5     CONTINUE
C      *
C      *
C      *           CALCUL
C      * DES COMPOSANTES DES MOMENTS DE TRANSITION
C      *           ET
C      * DES FORCES D'OSCILLATEUR.
C      *
C      *
      DO 6 L=1,N
      K=0
      AX=0.00
      AY=0.00
      AZ=0.00
      DO 7 I=K1,NUMB
      DO 7 J=N,KF
      K=K+1
      AX=AX+C1RS(K,L)*XM(I,J)
      AY=AY+C1RS(K,L)*YM(I,J)
      AZ=AZ+C1RS(K,L)*ZM(I,J)
7     CONTINUE
      XNRS(L)=AX
      YNRS(L)=AY
      ZNRS(L)=AZ
      FORS(L)=0.174967100*E1RS(L)*(XNRS(L)**2+YNRS(L)**2+ZNRS(L)**2)
6     CONTINUE
C      *
C      * IMPRESSION DES RESULTATS.
C      *
      WRITE(6,8)
8     FORMAT(////,5X,'RESULTATS DE L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ETATS NO
      INOEXCITES SINGULETS APRES INTERACTION DE CONFIGURATION',/,48X,'(RA
      ZYLEIGH-SCHRODINGER)',///)
      WRITE(6,9)
9     FORMAT(40X,'ENERGIE',13X,'FORCE',24X,'COMPOSANTES',21X,'LONGUEUR')
      WRITE(6,10)
10    FORMAT(37X,'D'EXCITATION',7X,'D'OSCILLATEUR',24X,'DU',27X,'D'ONDE'
      F)
      WRITE(6,11)
11    FORMAT(37X,'ELECTRONIQUE',42X,'MOMENT',22X,'(ANGSTROMS)')
      WRITE(6,12)
12    FORMAT(41X,'(EU)',40X,'(E)')
      WRITE(6,13)
13    FORMAT(89X,'TRANSITION')
      WRITE(6,14)
14    FORMAT(89X,'(ANGSTROMS)',//)
      WRITE(6,15)
15    FORMAT(17X,'L',22X,'E1RS(L)',12X,'FORS(L)',10X,'XNRS(L)',8X,'YNRS(
      1L)',8X,'ZNRS(L)',8X,'OL1RS(L)',//)
      DO 16 L=1,N
      WRITE(6,17)L,E1RS(L),FORS(L),XNRS(L),YNRS(L),ZNRS(L),OL1RS(L)
17    FORMAT(14X,I4,18X,F15.5,5X,F12.7,6",F10.7,5X,F10.7,5X,F10.7,8X,F11
      1.5)
16    CONTINUE

```

```

RETURN
END
C *****
C *****
SUBROUTINE SORTIC(A,B,NC,NR,LIC,LIC)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C *
C IMPRESSION DE LA MATRICE A(NR,NC)
C *
DIMENSION A(LIC,LIC),B(LIC)
KA=1
KC=10
1 KB=MINO(KC,NC)
WRITE(6,600) (I,I=KA,K)
WRITE(6,601) (B(I),I=K,KB)
WRITE(6,602)
2 N=0
DO 3 I=1,NR
WRITE(6,603) I,(A(I,J),J=KA,KB)
N=N+1
IF(N.LT.10) GO TO 3
WRITE(6,602)
N=0
3 CONTINUE
4 IF(KB.EQ.NC) RETURN
KA=KC+1
KC=KC+10
GO TO 1
600 FORMAT(/, 9H ROOT NO., I5, 9I12)
601 FORMAT(/5X, 10F12.5)
602 FORMAT(2H )
603 FORMAT(I5, 10F12.5)
604 FORMAT(1H1)
END
C *****
C *****
SUBROUTINE MATC13
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON
./ORBITS/ NUMB,NORBS,C(75,50),E3(40,40),E1(40,40),R(10),OL3(40,40),
. H(882),E1ELN(50),Q(375)
./NM1N / N,N1,N,LIC,KI,KF
./FFFFF/ M3(7301)
C *
C CALCUL DE LA PARTIE TRIANGULAIRE INFERIEURE DE LA MATRICE
C ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET.
C *
NN=KF-NUMB
KI=0
DO 3 I=KI,NUMB
DO 7 J=1,NN

```

```

DO 3 K=KI,NUMB
DO 3 L1=1,NN
IF(NN*(K-I)+L1-J1) 1,2,3
2 K1=K1+1
J=NUMB+J1
H3(K1)=E3(I,J)
GO TO 3
1 K1=K1+1
J=NUMB+J1
L=NUMB+L1
XKIJL= SPCG (C(1,K),C(1,I),C(1,J),C(1,L))
H3(K1)=-XKIJL
3 CONTINUE
C
*
C IMPRESSION DE LA PARTIE TRIANGULAIRE INFERIEURE DE LA MATRICE
C ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET.
C
*
WRITE(6,4)
4 FORMAT(////,5X,'MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-TRIPLET.'//
1/)
C
*
CALL VECPR1(H3,N1,N)
C
*
RETURN
END
C
*****
C
*****
SUBROUTINE MATCI1
IMPLICIT REAL*8 (A-Z)
COMMON
./ORBITS/ NUMB,NORBS,C(75,50),E3(40,40),E1(40,40),R(18),OL1(/?,40),
. H(882),E1ELN(50),Q(375)
./NN1M / N,N1,M,LIC,KI,KF
./FFFFF/ H1(7381)
C
*
C CALCUL DE LA PARTIE TRIANGULAIRE INFERIEURE DE LA MATRICE
C ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-SINGULET.
C
*
NN=KF-NUMB
KI=0
DO 3 I=KI,NUMB
DO 3 J1=1,NN
DO 3 K=KI,NUMB
DO 3 L1=1,NN
IF(NN*(KI-I)+L1-J1) 1,2,3
2 K1=K1+1
J=NUMB+J1
H1(K1)=E1(I,J)
GO TO 3
1 K1=K1+1
J=NUMB+J1
L=NUMB+L1

```

```
XXLJI= SPCG (C(1,K),C(1,L),C(1,J),C(1,I))  
H1(K1)=H1(K1)+2.00*XXLJI
```

```
3 CONTINUE
```

```
C *  
C IMPRESSION DE LA PARTIE TRIANGULAIRE INFERIEURE DE LA MATRICE  
C ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-SINGULET.
```

```
C *  
C WRITE(6,4)
```

```
4 FORMAT(////,5X,'MATRICE ENERGIE D'EXCITATION SINGULET-SINGULET.'/
```

```
1//)  
C *  
C CALL UECPR1(H1,M1,N)
```

```
C *  
C RETURN  
C END
```