

Polarisabilités moléculaires et effet diélectrique de milieu à l'état liquide. Étude théorique de la molécule d'eau et de ses dimères

Daniel Rinaldi et Jean-Louis Rivail

Laboratoire de Chimie Théorique – Université de Nancy I, F-54037 Nancy Cedex
(Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 22)

Reçu le 15 juin 1973

Molecular Polarizability and Dielectric Effect of Medium in the Liquid Phase. Theoretical Study of the Water Molecule and Its Dimers

The model of Onsager in which a polar molecule undergoes a reaction field due to the polarization of the molecular surroundings is used to evaluate by a S.C.F. calculation (CNDO/2 approximation) the modifications of a molecular structure in the liquid state.

Application to water molecule and to three polar dimers for values of the dielectric constant varying between 3 and 78, shows that most of geometric parameters and dipoles moments vary of few per cent when the molecule is inserted in a liquid. In the liquid state dipole moments do not depend very much on the dielectric constant but energies and relative stabilities of isomers are strongly dependent on the medium.

Key words: Electric polarizabilities – Solvent effect – Water – H-bond.

Les méthodes de la Chimie Quantique permettent de nos jours de prévoir avec une bonne précision les propriétés d'un édifice moléculaire isolé. Au sein d'une phase condensée, cet édifice peut voir certaines de ses propriétés modifiées notablement par suite des interactions qu'il subit de la part de son entourage.

A l'état liquide et en l'absence d'interactions spécifiques dues à leur nature chimique, l'édifice considéré est soumis de la part des molécules du solvant dans lequel il est supposé placé, à des forces que l'on classe généralement en trois catégories [1]:

- forces entre dipôles permanents,
- forces entre des dipôles permanents et un dipôle induit,
- forces de dispersion.

Le calcul complet de ces forces, ou des potentiels correspondants, ne peut être envisagé actuellement dans un liquide. Cependant Onsager [2] a proposé un modèle simple permettant de calculer les interactions électrostatiques d'une molécule et de son entourage. Il consiste à assimiler la molécule à un dipôle ponctuel, polarisable, placé au centre d'une cavité sphérique entourée du liquide, considéré comme un milieu continu et caractérisé par ses propriétés diélectriques macroscopiques. Dans le cadre de ce modèle, une molécule polaire est soumise, de la part de son environnement qu'elle polarise à un champ électrique \mathcal{E}^0 dit champ de réaction, colinéaire au moment de la molécule, et proportionnel au moment électrique total m^0 (somme du moment permanent et du moment induit). Le facteur de proportionnalité f , dit «facteur du champ de réaction» peut être

calculé à partir du rayon de la cavité. Dans le cas des liquides purs Onsager a montré qu'en prenant pour volume de la cavité le volume moléculaire on obtenait une bonne représentation des propriétés diélectriques du liquide.

Une autre méthode de calcul du volume de la cavité, équivalente à la précédente dans le cas où un seul composant du liquide est polaire, mais qui a l'avantage de pouvoir être utilisée dans le cas des mélanges a été proposée [3]. Elle relie le volume v de la cavité à la polarisabilité α de la molécule qu'elle contient et à la «permittivité diélectrique à fréquence infinie» [2] ε_∞ par l'équation:

$$v = \frac{4\pi}{3} \alpha \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_\infty - 1}. \quad (1)$$

Diverses améliorations de ce modèle ont été imaginées. En particulier le rôle de l'anisotropie électrique de la molécule peut être pris en compte en utilisant une cavité ellipsoïdale [4, 5]. Dans ces conditions le facteur du champ de réaction selon un axe principal quelconque (k) de l'ellipsoïde s'écrit [4]:

$$f_k^0 = \frac{3(\varepsilon_\infty - 1)}{(\varepsilon_\infty + 2)\bar{\alpha}} \frac{(\varepsilon - 1)(1 - A_k) A_k}{\varepsilon(1 - A_k) + A_k} \quad (2)$$

avec

$$A_k = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_\infty - 1} \frac{\bar{\alpha} - \alpha_k}{\alpha_k} \right).$$

Dans ces relations ε représente la permittivité électrique du liquide, $\bar{\alpha}$ la polarisabilité moyenne de la molécule et α_k la composante du tenseur de polarisabilité correspondant à la direction k .

Dans le cas de petites molécules fortement polaires ce champ de réaction peut prendre des valeurs très élevées [6]. On peut donc prévoir qu'il doit avoir comme effet de provoquer une distorsion de la molécule, surtout si celle-ci est particulièrement déformable. Le phénomène revêt un intérêt tout particulier lorsque la molécule est remplacée par un édifice multimoléculaire comportant des liaisons hydrogène pour lesquelles les polarisabilités atomiques sont difficilement accessibles par l'expérience. En l'absence de mesures indiscutables on peut même se demander si la notion de moment dipolaire d'un complexe lié par liaison hydrogène conserve un sens à l'état liquide. C'est dans l'espoir d'apporter quelques informations sur ce point que le présent travail a été entrepris.

Le modèle de Onsager conduit ainsi à une expression des interactions dipole permanent-dipole permanent et dipole permanent-dipole induit ne contenant que des grandeurs relatives à une molécule.

L'extension de ce formalisme à l'évaluation de l'énergie de dispersion est certainement beaucoup plus discutable. Linder [7] a proposé de rendre compte de cette énergie, dans le cas de molécules non polaires, en considérant les interactions électrostatiques du moment dipolaire instantané, nul en valeur moyenne, avec le milieu toujours considéré comme un continu. Dans le cas qui nous intéresse, nous faisons l'hypothèse que cette énergie de dispersion ne dépend que très peu de la configuration géométrique d'une molécule et de ce fait ne joue pas un rôle primordial dans les modifications de cette configuration à l'état liquide. Nous essayerons cependant de la prendre en compte en supposant que les résultats de Linder demeurent valables dans le cas de molécules polaires.

1. Calcul S.C.F. de la structure d'un édifice moléculaire placé dans un liquide

1.1. Expression de l'énergie d'interaction d'une molécule et de son entourage

A chaque instant, le champ de réaction $\vec{\mathcal{R}}(t)$ régnant à l'intérieur de la cavité est supposé être une fonction linéaire du moment électrique $\mathbf{M}(t)$ dont la composante $X^k(t)$ suivant l'axe k d'un système de référence est définie par la relation:

$$X^k(t) = \sum_{\gamma} q_{\gamma} x_{\gamma}^k(t). \quad (3)$$

$x_{\gamma}^k(t)$ est la composante suivant l'axe k du rayon vecteur repérant la particule γ (noyau ou électron) dont la charge est q_{γ} .

Dans un état stationnaire le moment $\mathbf{M}(t)$ subit de petites variations $\mathbf{m}(t)$ en fluctuant autour de sa valeur moyenne \mathbf{m}^0 qui représente le moment permanent de l'édifice. Nous avons alors la relation:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(t) &= \mathbf{m}^0 + \mathbf{m}(t) \\ \text{avec} \quad \mathbf{m}^0 &= \langle \Psi | \mathbf{M}(t) | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Ψ représente la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger relative à la molécule dans son état d'équilibre.

Par suite de la définition du champ de réaction et compte-tenu de (4), on peut écrire:

$$\vec{\mathcal{R}}(t) = \vec{\mathcal{R}}^0 + \mathbf{r}(t) \quad (5)$$

où $\vec{\mathcal{R}}^0$ et $\mathbf{r}(t)$ sont respectivement une composante permanente et une composante fluctuante du champ de réaction qui seront examinées plus loin.

L'énergie d'interaction du dipole et de son entourage se met donc sous la forme:

$$E_i = -\frac{1}{2} \langle \vec{\mathcal{R}}(t) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle = -\frac{1}{2} \vec{\mathcal{R}}^0 \cdot \mathbf{m}^0 - \frac{1}{2} \langle \mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{m}(t) \rangle. \quad (6)$$

Le premier terme de cette somme représente l'énergie d'interaction avec le milieu d'un dipole constant dont le moment \mathbf{m}^0 est égal au moment dipolaire total de la molécule polarisée dans la cavité. Il représente donc la somme des interactions dipole-dipole et dipole-dipole induit de la molécule avec son entourage.

Le champ $\vec{\mathcal{R}}^0$ se calcule à partir de \mathbf{m}^0 par la relation:

$$\vec{\mathcal{R}}^0 = \vec{f}^0 \mathbf{m}^0 \quad (7)$$

dans laquelle \vec{f}^0 représente le tenseur du facteur du champ de réaction.

Le second terme qui provient des fluctuations électroniques dans la molécule située dans la cavité est identifié par Linder [7] avec l'énergie de dispersion [8].

Le champ fluctuant $\mathbf{r}(t)$ dépend non seulement de $\mathbf{m}(t)$ mais aussi de toutes les valeurs antérieures de \mathbf{m} . La relation linéaire la plus générale reliant ces deux grandeurs peut se mettre sous la forme:

$$\mathbf{r}(t) = \int_0^{\infty} \vec{\mathcal{K}}(\tau) \mathbf{m}(t-\tau) d\tau. \quad (8)$$

$\vec{\mathcal{K}}(\tau)$ est un tenseur qui dépend des propriétés du milieu. On peut alors définir une susceptibilité généralisée \vec{f}_{ω} par l'intégrale:

$$\vec{f}_{\omega} = \int_0^{\infty} \vec{\mathcal{K}}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (9)$$

La transformation de Fourier appliquée à l'équation (8) nous permet d'écrire entre les composantes de Fourier de ces grandeurs une relation analogue à celle obtenue dans le modèle statique:

$$\mathbf{r}_\omega = \bar{f}_\omega \mathbf{m}_\omega \quad (10)$$

\bar{f}_ω s'exprime donc à l'aide de la relation (2) dans laquelle ε est une fonction de ω .

Le calcul suppose donc que l'on connaisse \bar{f} dans la bande de dispersion électronique. En supposant un domaine de dispersion infiniment étroit, Linder obtient pour un liquide pur:

$$E_d = -\frac{1}{2} \langle \mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{m}(t) \rangle = -\frac{1}{8} g(0) \langle m^2 \rangle \quad (11)$$

où $g(0)$ est le facteur du champ de réaction dans le cas de la cavité sphérique, calculé pour une fréquence nulle, et $\langle m^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré du moment électrique de la molécule.

Ce résultat qui est le fruit de nombreuses hypothèses simplificatrices a été discuté par Linder lui-même [7]. Il suppose en particulier que g peut se décomposer en une somme de termes relatifs aux paires de molécules.

Son extension au cas des mélanges de corps polaires pose d'autres problèmes. La définition de la cavité en constitue un mais a été examinée par ailleurs [3]. La prise en considération de l'anisotropie conduit à remplacer le facteur g par le tenseur \bar{f} [3].

Nous ferons l'hypothèse que l'énergie de dispersion peut encore s'écrire:

$$E_d = -\frac{1}{8} \text{tr} \bar{f} \langle \mathbf{m} \otimes \mathbf{m} \rangle \quad (12)$$

où tr symbolise la trace de la matrice, $\langle \mathbf{m} \otimes \mathbf{m} \rangle$ est la valeur moyenne du produit tensoriel du vecteur \mathbf{m} par lui-même. Mais on doit alors se demander par quelle valeur remplacer ε dans la relation (2) pour calculer \bar{f} . Les fluctuations électroniques étant très rapides, cette valeur ne doit prendre en compte ni la polarisation due à l'orientation des dipôles permanents, ni la polarisation atomique. Elle pourrait donc être assimilée au carré n_∞^2 de l'indice de réfraction extrapolé pour tenir compte de la dispersion due aux bandes électroniques [6]. Pour des raisons de simplicité, et étant donné le faible rôle que nous attribuons à l'énergie de dispersion dans notre travail, nous remplacerons simplement ε par ε_∞ (qui en toute rigueur n'est pas corrigé de la polarisation atomique).

Il est évident qu'une étude dont l'objectif serait le calcul de l'énergie de dispersion nécessiterait des précautions beaucoup plus grandes.

1.2. Equation S.C.F.

La fonction propre Ψ de l'hamiltonien relatif à l'édifice placé dans la cavité est représentée par un produit antisymétrisé obtenu à partir d'orbitales monoélectroniques ϕ_i . L'énergie de dispersion se développe compte-tenu des relations (4) et (12) suivant l'expression:

$$E_d = -\frac{1}{8} \sum_{kl} f_{kl} \langle \Psi | \sum_{\mu\nu} x_\mu^k x_\nu^l | \Psi \rangle \quad (13)$$

où l'origine du référentiel est choisie au centre de gravité des charges électroniques.

La sommation sur les coordonnées ne porte que sur les électrons car les fluctuations du moment ne sont dues qu'aux électrons dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

En explicitant Ψ on obtient:

$$\langle \psi | \sum_{\mu\nu} x_{\mu}^k x_{\nu}^l | \psi \rangle = 2 \sum_i \left\{ \langle \phi_i | x^k x^l | \phi_i \rangle + \sum_j (2 \langle \phi_i | x^k | \phi_i \rangle \langle \phi_j | x^l | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | x^k | \phi_j \rangle \langle \phi_i | x^l | \phi_j \rangle) \right\}.$$

Le choix de l'origine au centre de gravité des charges négatives a pour conséquence que:

$$\sum_i \langle \phi_i | x^k | \phi_i \rangle = 0$$

d'où

$$\langle \psi | \sum_{\mu\nu} x_{\mu}^k x_{\nu}^l | \psi \rangle = 2 \sum_i \left(\langle \phi_i | x^k x^l | \phi_i \rangle - \sum_j \langle \phi_i | x^k | \phi_j \rangle \langle \phi_i | x^l | \phi_j \rangle \right) = Q^{kl}. \quad (14)$$

Finalement on peut écrire:

$$E_i = -\frac{1}{2} \sum_k \mathcal{R}_k^0 m^k - \frac{1}{8} \sum_{kl} f_{kl} Q^{kl} \quad (15)$$

où m^k est la composante k du moment électrique \mathbf{m}^0 .

Les équations S.C.F. s'obtiennent en développant les orbitales moléculaires dans la base des orbitales atomiques:

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}.$$

Un calcul classique [9] conduit aux équations de Roothaan:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \varepsilon_i \quad (16a)$$

avec

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + \sum_k \mathcal{R}_k^0 \langle \chi_{\mu} | x^k | \chi_{\nu} \rangle - \frac{1}{8} \sum_{kl} f_{kl} \left(\langle \chi_{\mu} | x^k x^l | \chi_{\nu} \rangle - \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \chi_{\mu} | x^k | \chi_{\lambda} \rangle \langle \chi_{\nu} | x^l | \chi_{\sigma} \rangle \right). \quad (16b)$$

Ce résultat est obtenu en négligeant la variation de \bar{f} car cette grandeur est une fonction de la polarisabilité qui correspond à une variation du second ordre de l'énergie par rapport au champ électrique.

1.3. Recherche de la géométrie d'équilibre

La géométrie d'équilibre de l'édifice placé dans la cavité correspond au minimum de l'énergie totale, qui s'écrit d'après (15)

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \vec{\mathcal{R}}^0 \cdot \mathbf{m}^0 - \frac{1}{8} \text{tr} \bar{f} \bar{Q} \quad (17)$$

avec

$$E_0 = \langle \psi | \mathcal{H}_0 | \psi \rangle$$

où \mathcal{H}_0 est l'hamiltonien correspondant à l'édifice isolé.

Cette énergie dépend d'un grand nombre N de coordonnées internes q_i de l'édifice. La détermination de ce minimum revient à réaliser simultanément les zéros des gradients de l'énergie $\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$ (i de 1 à N).

Le calcul des termes $\frac{\partial E_0}{\partial q}$ est possible dans le cas des méthodes semi empiriques qui ne font intervenir que des intégrales mono ou bicentriques [10]. Dans le cas présent nous avons à calculer :

$$\frac{\partial E}{\partial q} = \frac{\partial E_0}{\partial q} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\mathcal{R}}^0}{\partial q} \cdot \vec{m}^0 + \vec{\mathcal{R}}^0 \cdot \frac{\partial \vec{m}^0}{\partial q} \right) - \frac{1}{8} \text{tr} \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial q} \vec{Q} + \vec{f} \frac{\partial \vec{Q}}{\partial q} \right)$$

Nous donnons dans l'annexe III, le calcul des différentes dérivées autres que $\frac{\partial E_0}{\partial q}$.

1.4. Application à la méthode CNDO/2

Parmi les méthodes semi empiriques convenant au procédé d'optimisation de l'énergie proposé, la méthode CNDO/2 a été choisie pour sa simplicité. Elle a par ailleurs fait la preuve qu'elle était bien adaptée à la détermination de grandeurs électriques: moments dipolaires et polarisabilités [11] ainsi qu'à l'étude de la liaison hydrogène [12].

Compte-tenu des hypothèses simplificatrices utilisées dans la méthode CNDO/2 [13], on obtient les expressions des équations de Roothaan qui sont données dans l'annexe II.

2. Application à l'étude des dimères de l'eau

Les édifices ont été supposés placés dans 5 liquides fictifs dont la valeur de ϵ_∞ est prise égale à 2,5 et la permittivité statique ϵ a les valeurs 3, 8, 18, 38, 78. La dernière étant celle de l'eau aux alentours de 20° C. Les propriétés de l'édifice placé dans le vide ($\epsilon = \epsilon_\infty = 1$) figurent également dans les tableaux de résultats.

Nous avons envisagé le cas de la molécule d'eau (Tableau 1) et de divers dimères (Tableaux 2 à 4) correspondant respectivement à :

1) La forme dite «linéaire» (Fig. 1) dans laquelle la molécule d'eau (numérotée 2) possédant l'atome d'hydrogène engagé dans la liaison intermoléculaire est située dans le plan bissecteur de l'autre molécule (numérotée 1). Nous avons distingué deux formes: l'une cis, où tous les atomes d'hydrogène sont du même côté d'un plan contenant les deux atomes d'oxygène et perpendiculaire au plan bissecteur, l'autre trans où les atomes d'hydrogène de la molécule 1 et celui de la molécule 2 non engagé dans la liaison hydrogène sont situés de part et d'autre de ce plan de référence.

Tableau 1. Monomère

ϵ	ϵ_∞	$\mathcal{R}_{\text{OH}}(\text{Å})$	HÔH (°)	$m^0(D)$	$\mathcal{R}^0 \times 10^{-8}$ (V/cm)	$\bar{\alpha}(\text{Å}^3)$	E_t (u.a.)	E_m (u.a.)	E_d (u.a.)	E_r (u.a.)
1	1	1,0289	104,2	2,110	0	1,095	-19,8911	-19,8911	0	0
3	2,5	1,0187	106,2	2,187	1,1127	1,067	-19,9235	-19,8903	-0,0238	-0,0093
8	2,5	1,0173	108,1	2,216	1,7198	1,058	-19,9282	-19,8894	-0,0241	-0,0146
18	2,5	1,0168	108,9	2,227	1,9833	1,053	-19,9301	-19,8889	-0,0243	-0,0169
38	2,5	1,0165	109,3	2,231	2,1059	1,052	-19,9310	-19,8887	-0,0243	-0,0180
78	2,5	1,0164	109,5	2,233	2,1657	1,052	-19,9314	-19,8886	-0,0243	-0,0185

Tableau 2. Dimère linéaire

ϵ	ϵ_∞	$R_{O_1O_2}$ (Å)	$R_{O_1H_1}$ (Å)	$H_1\hat{O}_1H_2$ (°)	$R_{O_2H_3}$ (Å)	$R_{O_3H_4}$ (Å)	$H_3\hat{O}_2H_4$ (°)	θ (°)	$m^0(D)$	$\mathcal{P}^0 \times 10^{-8}$ (V/cm)	$\bar{\alpha}$ (Å ³)	E_t (u.a.)	E_d (u.a.)	E_r (u.a.)
1	1	2,554	1,0295	104,5	1,0426	1,0289	104,6	12,3 ^a	4,62	0	2,210	-39,7950	0	0
3	2,5	2,512	1,0268	107,7	1,0431	1,0260	107,7	-5,6	4,84	1,315	2,172	-39,8485	-0,0325	-0,0242
8	2,5	2,494	1,0265	109,7	1,0452	1,0241	110,5	-10,4	4,93	2,137	2,155	-39,8602	-0,0324	-0,0401
18	2,5	2,487	1,0264	110,7	1,0462	1,0234	111,8	-11,5	4,96	2,527	2,148	-39,8654	-0,0324	-0,0477
38	2,5	2,483	1,0264	111,3	1,0467	1,0231	112,6	-12,1	4,97	2,722	2,145	-39,8678	-0,0323	-0,0515
78	2,5	2,482	1,0264	111,5	1,0471	1,0229	112,9	-12,5	4,98	2,820	2,144	-39,8690	-0,0323	-0,0534
1 ^b	1 ^b	2,541	1,0286	104,6	1,0420	1,0289	104,6	120,8	4,20	0	2,232	-39,7957	0	0

^a Valeur estimée sur laquelle il n'a pas été fait d'optimisation.

^b Dimère trans dans le vide (forme stable).

Tableau 3. Dimère linéaire plan

ϵ	ϵ_∞	$R_{O_1O_2}$ (Å)	$R_{O_1H_1}$ (Å)	$R_{O_1H_2}$ (Å)	$H_1\hat{O}_1H_2$ (°)	$R_{O_2H_3}$ (Å)	$R_{O_3H_4}$ (Å)	$H_3\hat{O}_2H_4$ (°)	θ (°)	$m^0(D)$	$\mathcal{P}^0 \times 10^{-8}$ (V/cm)	$\bar{\alpha}$ (Å ³)	E_t (u.a.)	E_d (u.a.)	E_r (u.a.)
1	1	2,540	1,0296	1,0296	104,7	1,0422	1,0289	104,6	52,9	4,29	0	2,263	39,7956	0	0
3	2,5	2,499	1,0224	1,0238	108,0	1,0347	1,0240	106,6	26,1	4,73	1,022	2,241	39,8308	-0,0206	-0,0178
8	2,5	2,492	1,0214	1,0228	110,7	1,0334	1,0230	108,7	21,2	4,81	1,631	2,227	-39,8390	-0,0208	-0,0289
18	2,5	2,490	1,0210	1,0224	110,4	1,0331	1,0225	109,6	19,8	4,84	1,895	2,222	-39,8423	-0,0209	-0,0338
38	2,5	2,490	1,0210	1,0222	110,7	1,0330	1,0222	110,1	19,0	4,85	2,022	2,220	-39,8439	-0,0209	-0,0361
78	2,5	2,489	1,0207	1,0221	110,9	1,0329	1,0222	110,2	18,9	4,85	2,082	2,218	-39,8446	-0,0209	-0,0372

Tableau 4. Dimère en fourche

ϵ	ϵ_∞	$R_{O_1O_2}$ (Å)	$R_{O_1H_1}$ (Å)	$H_1\hat{O}_1H_2$ (°)	$R_{O_2H_3}$ (Å)	$H_3\hat{O}_2H_4$ (°)	$m^0(D)$	$\mathcal{P}^0 \times 10^{-8}$ (V/cm)	$\bar{\alpha}$ (Å ³)	E_t (u.a.)	E_d (u.a.)	E_r (u.a.)
1	1	2,363	1,0297	104,0	1,0319	101,5	4,39	0	2,189	-39,7880	0	0
3	2,5	2,300	1,0262	108,0	1,0290	104,6	4,55	1,110	2,150	-39,8382	-0,0327	-0,0193
8	2,5	2,270	1,0251	110,3	1,0281	106,2	4,63	1,724	2,131	39,8470	-0,0329	-0,0306
18	2,5	2,257	1,0247	111,3	1,0278	107,0	4,66	1,990	2,123	39,8506	-0,0330	-0,0355
38	2,5	2,250	1,0246	111,8	1,0278	107,4	4,68	2,113	2,120	-39,8522	-0,0330	-0,0378
78	2,5	2,247	1,0246	112,0	1,0277	107,6	4,68	2,174	2,118	-39,8529	-0,0330	-0,0390

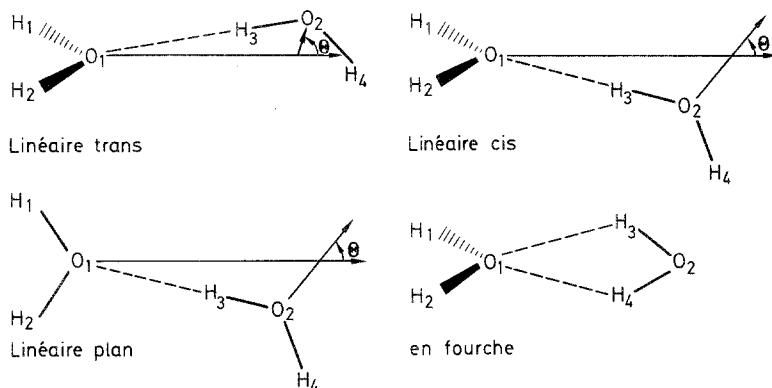


Fig. 1. Différentes structures du dimère de l'eau envisagées

2) Une forme linéaire plane (Fig. 1) qui s'obtient à partir de la forme linéaire en faisant tourner la molécule 2 de façon à amener tous les atomes dans le même plan. Cette forme ne correspond pas à un minimum de l'énergie.

3) La forme «en fourche» (Fig. 1) dans laquelle les deux molécules sont dans des plans perpendiculaires, les deux hydrogènes de la molécule 2 étant liés de façon symétrique à la molécule 1.

La forme dite cyclique, apolaire, n'a pas été prise en considération, car elle conduit à un champ de réaction nul en valeur moyenne.

2.1. Géométrie des édifices

Les résultats rassemblés dans les Tableaux 2 à 4 montrent que les géométries des édifices peuvent subir d'importantes variations lorsque l'on passe de l'état gazeux à l'état liquide.

On remarque d'autre part que la permittivité électrique du milieu ne joue pas un rôle très important: le champ de réaction prend dès $\epsilon=3$ des valeurs énormes et ses variations avec ϵ sont relativement limitées.

D'une façon générale l'effet de milieu se traduit par une diminution des longueurs de liaison et de la distance entre les deux atomes d'oxygène des dimères.

Les angles de valence de chacune de molécules d'eau augmentent de façon très sensible. La variation est la plus grande dans la molécule numéro 2. Elle atteint 6° dans le dimère linéaire. La molécule numéro 1 (qui participe à la liaison hydrogène par son atome d'oxygène) subit des variations comparables à celles du monomère.

L'orientation relative θ des axes binaires des molécules d'eau constituant le dimère, qui demeure évidemment inchangée dans le dimère en fourche, varie de façon importante lorsque la permittivité du milieu varie. Ce phénomène a pu être étudié complètement dans le cas du dimère plan où les atomes d'hydrogène ne peuvent quitter le plan de la molécule.

Dans le cas des deux autres dimères linéaires envisagés, on constate que la convergence se fait vers la forme trans à l'état gazeux et la forme cis à l'état liquide qui doivent être considérées dans chaque cas comme les plus stables. Nous avons envisagé une géométrie pour la forme cis dans le vide en fixant la variation de

l'angle θ à une valeur maximale de 25° quand on passe du vide à un milieu de $\varepsilon = 3$, d'après l'ordre de grandeur de cette variation dans le cas du dimère plan, et en optimisant sur les autres paramètres.

Le comportement du dimère plan est conforme à ce que l'on pouvait imaginer: le champ de réaction a pour effet de diminuer l'angle θ donc de faire évoluer le système vers une géométrie dans laquelle les moments individuels des deux molécules d'eau se rapprochent de la configuration parallèle.

Dans le cas du dimère cis, cette variation de θ ne s'arrête pas à zéro mais se poursuit en valeur négative. Ce résultat confirme que les moments individuels des molécules doivent laisser la place au moment total qui tient compte des perturbations introduites par la liaison hydrogène. D'autre part l'ellipticité de cavité qui conditionne l'orientation du champ de réaction par rapport au moment de la molécule joue, dans ces édifices relativement anisotropes, un rôle important qu'il est impossible de prendre en compte dans un raisonnement qualitatif.

Des calculs effectués en ne tenant pas compte du terme que nous appelons énergie de dispersion ont montré que les longueurs de liaisons subissaient des variations de moindre amplitude lorsque l'édifice passe du vide dans la phase liquide.

2.2 Stabilité relative

Dans le vide la forme la plus stable est la forme linéaire trans. Viennent ensuite la forme linéaire cis et linéaire plane, et enfin la forme en fourche. Les énergies des différentes configurations linéaires sont très voisines. Ce fait confirme la grande déformabilité de ces dimères.

Dans une phase condensée l'ordre des dimères linéaires est modifié, la forme la plus stable étant la forme cis dont l'énergie diffère notablement de celle du dimère plan (11 kcal/mole pour $\varepsilon = 3$; 16 kcal/mole pour $\varepsilon = 78$).

On constate donc que si l'on envisage un équilibre conformationnel entre les différentes formes du dimère linéaire, l'effet de solvant se ramène à une modification importante de cet équilibre.

2.3. Énergie de formation des dimères

Les tableaux de résultats donnent l'énergie totale (E_t), ainsi que la participation à celle-ci des deux termes envisagés pour l'effet de milieu: le terme dû au champ de réaction permanent (E_r) et celui dû à la dispersion E_d .

On constate pour l'ensemble des dimères étudiés que seul le dimère linéaire cis possède une énergie de formation positive (1 kcal/mole pour $\varepsilon = 3$ et 4 kcal/mole pour $\varepsilon = 78$); cette énergie est certainement sous estimée. En revanche le fait de négliger l'énergie de dispersion conduit à des énergies de formation dans le milieu qui semblent trop élevées: dans le cas du dimère linéaire la forme cis aurait une énergie de formation de 11 kcal/mole pour $\varepsilon = 3$ et de 14 kcal/mole pour $\varepsilon = 78$. Ces résultats paraissent acceptables, surtout lorsqu'on tient compte de l'énergie de dispersion. Cependant il serait illusoire de vouloir donner une grande signification aux énergies de formation ainsi calculées, car, en plus des causes d'erreur habituelles dans ce genre de calcul, il faut tenir compte des limites du modèle utilisé pour calculer l'énergie de dispersion, laquelle joue, comme nous le constatons un rôle important dans la valeur de cette énergie de formation.

2.4. Moments dipolaires

Les résultats concernant les moments électriques m^0 révèlent que, sauf dans le cas du dimère linéaire plan où la variation atteint 10%, les moments dipolaires ne varient que très peu lorsqu'on passe du vide à la phase condensée, et dans tous les cas les modifications des propriétés diélectriques de cette phase ne se traduisent que par de faibles variations du moment. On remarque par ailleurs que les dimères ont un comportement analogue à celui d'une molécule ordinaire représentée ici par le monomère.

Le comportement particulier du dimère plan peut être attribué au fait que cette structure, intermédiaire entre deux formes apparemment plus stables est plus déformable.

2.5. Polarisabilités électroniques

La valeur obtenue pour la polarisabilité moyenne de la molécule d'eau dans le vide ($\bar{\alpha} = 1,1 \text{ \AA}^3$) est en assez bon accord avec la valeur expérimentale de cette grandeur ($\alpha = 1,49 \text{ \AA}^3$) [14].

Les résultats relatifs montrent que dans tous les cas la polarisabilité moyenne des dimères est très légèrement supérieure au double de celle du monomère, révélant sur ce point encore un comportement normal des dimères.

3. Conclusion

Les calculs effectués confirment que le champ de réaction auquel est soumis un édifice moléculaire dans le modèle de Onsager prend des valeurs très élevées dans un liquide.

Ce champ amène des modifications notables de la géométrie moléculaire, en particulier dans le cas de complexes liés par liaison hydrogène. Cependant ceux-ci conservent un moment dipolaire constant à quelques pour cent près lorsqu'ils passent du vide à un milieu de permittivité même élevée, tout comme une molécule ordinaire. Ce résultat nous paraît important dans la mesure où il donne raison aux expérimentateurs qui considèrent les complexes comme des molécules normales et supposent qu'ils peuvent les caractériser par des grandeurs moléculaires telles que le moment électrique. Des précautions plus grandes seraient sans doute à prendre dans le cas de grandeurs beaucoup plus sensibles à la géométrie moléculaire, comme peut l'être par exemple la constante de couplage quadrupolaire [15].

Seule l'énergie subit des variations dont les conséquences peuvent être importantes. Par exemple les variations d'énergie relative entre différentes conformations d'un même édifice peuvent entraîner de très importantes modifications dans la description d'un système macroscopique.

Les calculs ont été effectués à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques sur IBM 1800.

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur J. Barriol pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail par ses suggestions et ses discussions, ainsi que le Professeur A. D. Buckingham et le lecteur de référence de *Theoretica Chimica Acta*, dont les critiques ont permis d'améliorer la présentation de ce travail.

Leur gratitude va également au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'aide matérielle qu'il leur a apportée.

Annexes

Annexe I : Calcul variationnel de la polarisabilité électronique

Le calcul de la polarisabilité électronique est fait au moyen de la méthode variationnelle proposée par J. Barriol et J. Regnier [16, 17].

En utilisant les notations définies précédemment, le terme d'énergie potentielle dû à l'action d'un champ électrique agissant sur une molécule a pour expression:

$$V' = - \sum_y q_y \mathbf{x}_y \cdot \vec{\mathcal{E}} = - \mathbf{X} \cdot \vec{\mathcal{E}}. \quad (I.1)$$

La fonction d'onde, que l'on note ψ_0 en l'absence de champ est supposée de la forme:

$$\psi = N(1 + \mathbf{X} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \psi_0 = N(1 + \delta) \psi_0 \quad (I.2)$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}$ est un vecteur inconnu à déterminer. En tenant compte, dans un calcul analogue à celui développé dans la référence [16], de l'existence d'un moment électrique permanent, on obtient l'énergie:

$$E = E_0 + \langle V' \rangle + 2 \langle V' \delta \rangle + \frac{n\hbar^2}{2m_0} \boldsymbol{\varepsilon}^2 - 2 \langle \delta \rangle \langle V \rangle \quad (I.3)$$

où E_0 représente l'énergie en l'absence de champ, n le nombre d'électrons et $\langle B \rangle = \langle \psi_0 | B | \psi_0 \rangle$.

La méthode variationnelle permet de calculer les composantes ε_k de $\boldsymbol{\varepsilon}$ réalisant l'extrémum de l'énergie $\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_k} = 0$ entraîne:

$$\varepsilon_k = \frac{2m_0 e}{n\hbar^2} \sum_{l=1}^3 Q^{kl} \mathcal{E}^l \quad (I.4)$$

avec

$$Q^{kl} = \langle X^k X^l \rangle - \langle X^k \rangle \langle X^l \rangle. \quad (I.5)$$

L'énergie du système soumis au champ $\vec{\mathcal{E}}$ peut s'écrire:

$$E = E_0 - \vec{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{\mu} - \frac{1}{2} \vec{\mathcal{E}} \bar{\alpha} \vec{\mathcal{E}} \quad (I.6)$$

où $\boldsymbol{\mu}$ est le moment permanent

$\bar{\alpha}$ le vecteur transposé de $\bar{\alpha}$

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \frac{4m_0 e^2}{n\hbar^2} \bar{Q}^2 \\ &= \frac{4}{n} \bar{Q}^2 \quad (\text{u.a.}) \end{aligned} \quad (I.7)$$

Le calcul de la polarisabilité se ramène donc au calcul des composantes du tenseur \bar{Q} définies par (I.5). Dans le cas où ψ_0 a la forme d'un déterminant de Slater correspondant à des états doublement occupés il vient [18]:

$$\langle X^k X^l \rangle = 2 \sum_i \left(\langle \phi_i x^k x^l \phi_i \rangle + 2 \sum_j \langle \phi_i x^k \phi_i \rangle \langle \phi_j x^l \phi_j \rangle - \sum_j \langle \phi_i x^k \phi_j \rangle \langle \phi_i x^l \phi_j \rangle \right)$$

d'où

$$Q^{kl} = 2 \sum_i \left(\langle \phi_i x^k x^l \phi_i \rangle - \sum_j \langle \phi_i x^k \phi_j \rangle \langle \phi_i x^l \phi_j \rangle \right). \quad (I.8)$$

Dans la base des orbitales atomiques:

$$\phi_i = \sum_v C_{vi} \chi_v \quad \text{il vient}$$

$$Q^{kl} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left(\langle \chi_\mu | x^k x^l | \chi_\nu \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \chi_\mu | x^k | \chi_\lambda \rangle \langle \chi_\nu | x^l | \chi_\sigma \rangle \right). \quad (I.9)$$

Annexe II : Expression des éléments de l'hamiltonien dans l'hypothèse CNDO

Nous notons respectivement s_A, x_A, y_A, z_A les orbitales $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ centrées sur un atome A , h_A l'orbitale $1s$ dans le cas d'un atome d'hydrogène et $P_{\sigma A}$ les éléments de matrice densité correspondants. En utilisant le symbole de Kronecker δ_{kl} , en notant x_A^k la coordonnée suivant l'axe x^k d'un atome A de numéro atomique apparent Z_A , l'hamiltonien (16b) s'écrit dans l'approximation CNDO [13] sous la forme simplifiée:

$$\begin{aligned}
 F_{s_A s_A} &= F_{s_A s_A}^0 + \sum_k \mathcal{P}_k^0 x_A^k + \frac{1}{8} \sum_{kl} f_{kl} \left[-\frac{5}{2 Z_A^2} \delta_{kl} - x_A^k x_A^l (1 - P_{s_A s_A}) \right. \\
 &\quad \left. + (P_{s_A^l A} x_A^k + P_{s_A^k A} x_A^l) \frac{5}{2 \sqrt{3} Z_A} + \frac{25}{12 Z_A^2} P_{k_A^l A} \right] \\
 F_{x_A x_A} &= F_{x_A x_A}^0 + \sum_k \mathcal{P}_k^0 x_A^k + \frac{1}{8} \sum_{kl} f_{kl} \left[-\left(\frac{3}{2 Z_A^2} + \frac{6 \delta_{xk}}{2 Z_A^2} \right) \delta_{kl} \right. \\
 &\quad \left. - x_A^k x_A^l (1 - P_{x_A x_A}) + (x_A^k \delta_{xl} + x_A^l \delta_{xk}) P_{s_A x_A} \frac{5}{2 \sqrt{3} Z_A} + \frac{25}{12 Z_A^2} \delta_{xk} \delta_{xl} P_{s_A s_A} \right] \\
 F_{h_A h_A} &= F_{h_A h_A}^0 + \sum_k \mathcal{P}_k^0 x_A^k + \frac{1}{8} \sum_{kl} f_{kl} \left[-\frac{\delta_{kl}}{2 Z_A^2} - x_A^k x_A^l (1 - P_{h_A h_A}) \right] \\
 F_{s_A x_A} &= F_{s_A x_A}^0 + \sum_k \mathcal{P}_k^0 \frac{5 \delta_{kx}}{2 \sqrt{3} Z_A} + \frac{1}{8} \sum_{kl} f_{kl} \left[P_{s_A x_A} x_A^k x_A^l \right. \\
 &\quad \left. + \left\{ x_A^k \delta_{xl} - x_A^l \delta_{xk} + \frac{1}{2} (x_A^k \delta_{xl} + x_A^l \delta_{xk}) P_{s_A s_A} + P_{s_A^k A} x_A^l \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + P_{s_A^l A} x_A^k \right\} \frac{5}{2 \sqrt{3} Z_A} + \frac{1}{2} (P_{k_A s_A} \delta_{lx} + P_{l_A s_A} \delta_{xk}) \frac{25}{12 Z_A^2} \right] \\
 F_{x_A y_A} &= F_{x_A y_A}^0 + \frac{1}{8} \sum_{kl} f_{kl} \left[-(\delta_{xk} \delta_{yl} + \delta_{xl} \delta_{yk}) \frac{3}{Z_A^2} \right. \\
 &\quad \left. + P_{x_A y_A} x_A^k x_A^l + \frac{1}{2} \left\{ (P_{x_A s_A} x_A^k \delta_{yl} + P_{s_A y_A} \delta_{xk} x_A^l + P_{s_A y_A} \delta_{xl} x_A^k \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + P_{s_A x_A} \delta_{yk} x_A^l) \frac{5}{2 \sqrt{3} Z_A} + P_{s_A s_A} (\delta_{xk} \delta_{yl} + \delta_{yk} \delta_{xl}) \frac{25}{12 Z_A^2} \right\} \right] \\
 F_{s_A s_B} &= F_{s_A s_B}^0 + \frac{1}{16} \sum_{kl} f_{kl} \left[P_{s_A s_B} (x_A^k x_B^l + x_A^l x_B^k) + (x_A^k P_{s_A^l B} + x_A^l P_{s_A^k B}) \frac{5}{2 \sqrt{3} Z_B} \right. \\
 &\quad \left. + (x_B^l P_{k_A s_B} + x_B^k P_{l_A s_B}) \frac{5}{2 \sqrt{3} Z_A} + (P_{k_A^l B} + P_{l_A^k B}) \frac{25}{12 Z_A Z_B} \right] \\
 F_{s_A x_B} &= F_{s_A x_B}^0 + \frac{1}{16} \sum_{kl} f_{kl} \left[P_{s_A x_B} (x_A^k x_B^l + x_A^l x_B^k) + (x_A^k \delta_{xl} + x_A^l \delta_{xk}) P_{s_A s_B} \frac{5}{2 \sqrt{3} Z_B} \right. \\
 &\quad \left. + (x_B^l P_{k_A x_B} + x_B^k P_{l_A s_B}) \frac{5}{2 \sqrt{3} Z_A} + (P_{k_A s_B} \delta_{lx} + P_{l_A s_B} \delta_{kx}) \frac{25}{12 Z_A Z_B} \right]
 \end{aligned}$$

Annexe III : Calcul des dérivées partielles des éléments de l'hamiltonien par rapport aux paramètres géométriques de la molécule

1) Le moment électrique permanent μ est défini par [13]:

$$\mu = \sum_A \left(Q_A \mathbf{r}_A - \sum_{k \in A} P_{s_A k} \langle s_A | \mathbf{r} | k \rangle \right) \quad (\text{III.1})$$

où

Q_A représente la charge totale de l'atome A ,
 \mathbf{r}_A rayon vecteur définissant la position de l'atome A .

Cette relation montre que le calcul des dérivées de μ par rapport aux coordonnées cartésiennes des atomes se fait sans difficulté.

2) Calcul du tenseur \bar{Q} .

En utilisant les notations introduites dans les annexes I et II la forme générale de la relation définissant le tenseur \bar{Q} est donnée par :

$$Q^{kl} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left(\langle \chi_\mu | x^k x^l | \chi_\nu \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \chi_\mu | x^k | \chi_\lambda \rangle \langle \chi_\nu | x^l | \chi_\sigma \rangle \right).$$

Dans l'approximation CNDO, ces équations se simplifient

$$\begin{aligned} Q^{kl} = \sum_A \left[\left(P_{AA} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu \in A} P_{\mu\nu}^2 \right) x_A^k x_A^l + \left\{ P_{s_A k_A} x_A^k + P_{s_A l_A} x_A^l \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} P_{s_A \mu} (P_{k_A \mu} x_A^k + P_{l_A \mu} x_A^l) \right\} \frac{5}{\sqrt{3} Z_A} - \frac{1}{2} (P_{s_A s_A} P_{k_A l_A} + P_{s_A k_A} P_{s_A l_A}) \frac{25}{6 Z_A^2} \right. \\ \left. + \{ 6 P_{k_A l_A} + \delta_{kl} (3 P_{AA} + 2 P_{s_A s_A}) \} \frac{1}{2 Z_A^2} - \frac{1}{2} \sum_{B < A} \left\{ \sum_{\nu \in B} P_{s_A \nu} (P_{k_A \nu} x_B^k \right. \right. \\ \left. \left. + P_{l_A \nu} x_B^l) \frac{5}{\sqrt{3} Z_A} + \sum_{\mu \in A} P_{s_B \mu} (P_{k_B \mu} x_A^k + P_{l_B \mu} x_A^l) \frac{5}{\sqrt{3} Z_B} + \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} P_{\mu\nu}^2 (x_A^k x_B^l + x_A^l x_B^k) \right. \right. \\ \left. \left. + (P_{s_A s_B} (P_{k_A l_B} + P_{l_A k_B}) + P_{k_A s_B} P_{s_A l_B} + P_{l_A s_B} P_{s_A k_B}) \frac{25}{6 Z_A Z_B} \right\} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

où $P_{AA} = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}$ charge électronique de l'atome A.

3) Calcul des dérivées de $\bar{\mathcal{H}}^0$ et \bar{f}

D'après la relation (18) la dérivée de l'énergie est égale à :

$$\frac{\partial E}{\partial q} = \frac{\partial E_0}{\partial q} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{\mathcal{H}}^0}{\partial q} \cdot \mathbf{m}^0 + \bar{\mathcal{H}}^0 \cdot \frac{\partial \mathbf{m}^0}{\partial q} \right) - \frac{1}{8} \text{tr} \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial q} \bar{Q} + \bar{f} \frac{\partial \bar{Q}}{\partial q} \right)$$

Les dérivées du tenseur \bar{Q} d'après l'équation (III.2) s'expriment directement en fonction des dérivées des coordonnées cartésiennes des atomes dont la méthode de calcul est donnée dans la référence [19].

Les dérivées de $\bar{\mathcal{H}}^0$ et \bar{f} s'obtiennent à partir des dérivées de \bar{Q} en effet la matrice $[f]$ du facteur de champ de réaction est définie par la relation :

$$[f] = [v] [f_r] [\bar{v}] \quad (\text{III.3})$$

$[f_r]$ matrice diagonale dont les éléments sont calculés à partir des polarisabilités principales de la molécule d'après la relation (2).

$[v]$ et $[\bar{v}]$ représentent respectivement la matrice de passage orthonommée dans le système des axes principaux du tenseur de polarisabilité et son inverse.

Ces deux matrices sont définies par l'ensemble des vecteurs propres $[v_r]$ solution de l'équation aux valeurs propres :

$$[\alpha] [v_r] = \alpha_r [v_r]. \quad (\text{III.4})$$

Le calcul de la polarisabilité d'une molécule est défini par la relation (annexe I) :

$$[\alpha] = \frac{4}{n} [Q]^2 \quad \text{donc } [v_r] \text{ est vecteur propre de } [Q]$$

$$[Q] [v_r] = Q_r [v_r]. \quad (\text{III.5})$$

La dérivée de f par rapport à une coordonnée quelconque q s'exprime en dérivant le produit matriciel défini par la relation (III.3)

$$\left[\frac{\partial f}{\partial q} \right] = \left[\frac{\partial v}{\partial q} \right] [f_r] [\bar{v}] + [v] \left[\frac{\partial f_r}{\partial q} \right] [\bar{v}] + [v] [f_r] \left[\frac{\partial \bar{v}}{\partial q} \right]. \quad (\text{III.6})$$

Or d'après la définition de la matrice diagonale $[f_r]$ nous pouvons écrire:

$$\left[\frac{\partial f_r}{\partial q} \right] = \left[\frac{\partial f_r}{\partial \alpha_r} \right] \left[\frac{\partial \alpha_r}{\partial q} \right] = \frac{8}{n} \left[\frac{\partial f_r}{\partial \alpha_r} \right] [Q_r] \left[\frac{\partial Q_r}{\partial q} \right]. \quad (\text{III.7})$$

La matrice diagonale $\left[\frac{\partial Q_r}{\partial q} \right]$ formée par l'ensemble des dérivées des valeurs propres Q_r par rapport au paramètre q s'obtient en différenciant l'équation aux valeurs propres (III.5) et en multipliant à gauche par le vecteur $[\tilde{v}_r]$ transposé de $[v_r]$ [20]:

$$\frac{\partial Q_r}{\partial q} = [\tilde{v}_r] \left[\frac{\partial Q}{\partial q} \right] [v_r].$$

Les dérivées de la matrice $[v]$ s'obtiennent alors en résolvant l'équation matricielle:

$$[Q - Q_r I] \left[\frac{\partial v_r}{\partial q} \right] = - \left[\frac{\partial Q}{\partial q} - \frac{\partial Q_r}{\partial q} I \right] [v_r]$$

avec

$$[\tilde{v}_r] \left[\frac{\partial v_r}{\partial q} \right] = 0$$

car la matrice $[v]$ est orthonommée.

I représente la matrice unité.

Bibliographie

1. Chu, B.: Molecular forces. New York: Interscience 1967. – Reichardt, C.: Effets de solvant en chimie organique. Paris: Flammarion 1952
2. Onsager, L.: J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936)
3. Barriol, J., Weisbecker, A.: Compt. Rend. **259**, 2831 (1964)
4. Scholtke, I. G.: Physica **15**, 437 (1949). – Buckingham, A. D.: Australian. J. Chem. **6**, 93, 323 (1953); – Trans. Faraday Soc. **49**, 881 (1953)
5. Thiebaut, J. M., Rivail, J. L., Barriol, J.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, **68**, 1253 (1972). – Thiebaut, J. M.: Thèse Nancy, 1971
6. Barriol, J.: Les moments dipolaires. Paris: Gauthier Villars 1957. – Böttcher, C. F. J.: Theory of electric polarization. Amsterdam: Elsevier 1952
7. Linder, B.: J. Chem. Phys. **37**, 963 (1962); **40**, 622 (1964)
8. London, F.: Z. Physik **63**, 245 (1930); – Z. Physik. Chem. (B) **11**, 222 (1931); – Trans. Farad. Soc. **33**, 8 (1937)
9. Julg, A.: Chimie quantique. Paris: Dunod 1967.
10. Rinaldi, D., Rivail, J. L.: Compt. Rend. **274**, 1664 (1972)
11. Hush, N. S., Williams, M. L.: Chem. Phys. Letters **5**, 507 (1970)
12. Kollman, P. A., Allen, L. C.: Chem. Rev. **72**, 283 (1972)
13. Pople, J. A., Segal, G. A.: J. Chem. Phys. **44**, 3289 (1966). – Pople, J. A., Beveridge, D. L.: Approximate molecular orbital theory. New York: McGraw Hill 1970
14. Hölemann, P., Goldschmidt, H.: Z. Physik. Chem. B, **24**, 199 (1934)
15. Dixon, M., Claxton, T. A., Smith, J. A. S.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **68**, 2158 (1972)
16. Barriol, J., Regnier, J.: Compt. Rend. **237**, 307 (1953)
17. Barriol, J.: Eléments de mécanique quantique. Paris: Masson 1966
18. Rinaldi, D.: Thèse Nancy, 1969
19. Thompson, H. B.: J. Chem. Phys. **47**, 3407 (1967)
20. Durand, E.: Solutions numériques des équations algébriques, Tome II p. 19, Paris: Masson 1961

Prof. Dr. J.-L. Rivail
 Université de Nancy I
 Laboratoire de Chimie Théorique
 Case Officielle 140
 F-54037 Nancy Cedex, France