

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR
JOSEPH LE BRECH

B. Sp SCIENCES (PHYSIQUE)

SPECTRE D'ABSORPTION DE LA CHLOROPHYLLE a
ET INTERACTIONS CHLOROPHYLLE/DIOXANE
ET CHLOROPHYLLE/BENZOQUINONE CALCULÉS
PAR LA MÉTHODE ÉLECTRON-LIBRE

JUILLET 1975

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

Une étude visant à calculer théoriquement les spectres d'absorption de la chlorophylle a et des complexes chlorophylle/p-dioxane et chlorophylle/p-benzoquinone est exposée en utilisant la méthode des orbitales moléculaires "réseau électron-libre" de Ruedenberg et Scherr.

- (i) On développe le modèle électron-libre pour présenter les règles qui permettent d'obtenir la matrice topologique électron-libre décrivant un système conjugué quelconque; le spectre d'absorption du système conjugué étant ensuite déduit des valeurs propres de cette matrice.
- (ii) A partir de la structure moléculaire de la chlorophylle a et de son spectre d'absorption expérimental, on étudie la validité de la méthode électron-libre et sa sensibilité à des changements dans la structure moléculaire.
- (iii) En utilisant le spectre d'absorption expérimental du complexe chlorophyll/dioxane comme critère, on détermine les détails d'interaction d'un tel complexe.
- (iv) En supposant un modèle d'interaction identique, on utilise la méthode électron-libre pour déduire théoriquement le spectre d'absorption d'un complexe hypothétique chlorophylle/benzoquinone.

Pour la chlorophylle a nos résultats concordent avec l'expérience et avec ceux obtenus par Weiss avec la méthode des orbitales moléculaires "self-consistent".

Nos résultats principaux indiquent: (i) que la chlorophylle a comporte 26 électrons π plutôt que 28, (ii) que, dans le modèle de complexe chlorophyllien étudié, l'atome de Magnésium central a un nombre de coordinance de 6, et (iii) que le complexe chlorophylle/benzoquinone présenterait une forte bande d'absorption centrée à 713 nm. La présence d'un tel complexe "in vivo" pourrait fournir un modèle pour le piège d'énergie P700.

JOSEPH LEBRECH



AVANT-PROPOS

Proust, dont je n'ai jamais eu la patience ou le temps de lire un seul livre, en a écrit une série avec pour thème: "A la recherche du temps perdu". Dans toute thèse il y a, bien sûr, d'abord une recherche qui en constitue la base et les moments les plus exaltants, ensuite viennent des mois de ce qui me semble être, en partie, ce que Proust recherchait.

Un condensé de cette thèse a déjà été publié (*) après bien des efforts de rédaction pour atteindre une forme présentable; cette épreuve s'accepte d'autant plus facilement qu'elle constitue un véritable apprentissage d'un métier intéressant, soit celui du chercheur scientifique.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, les professeurs A.F. Antipka et R.M. Leblanc pour m'avoir permis de mener à bien ce travail et pour leur patience avec un élève aussi têt.

* Chemical Physics Letters, 26 (1974) 37-44.

A Nickou,

Sophie et Johann.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS.....	iii
TABLE DES MATIERES.....	iv
I- INTRODUCTION.....	1
II- TRAVAUX ANTERIEURS.....	8
A- CALCULS LCAO SUR LES PORPHYRINES ET LES CHLOROPHYLLES.....	10
B- CALCULS FEMO SUR LES PORPHYRINES.....	14
III- MODELE RESEAU ELECTRON-LIBRE POUR DES SYSTEMES CONJUGUES.....	16
A- PRESENTATION.....	17
B- CONCEPTS GENERAUX.....	19
1- Le modèle.....	19

2-	Modèle gaz-électron-libre classique.....	20
3-	Réseau électron-libre et points de branchements.....	22
a)	Condition de continuité.....	23
b)	Condition de conservation.....	23
4-	Formulation du problème.....	27
C-	CAS D'UN POTENTIEL CONSTANT.....	30
1-	Solution générale.....	30
2-	Vecteurs propres d'une fonction propre électron-libre..	33
3-	Forme matricielle du problème électron libre.....	43
4-	Résolution du problème électron-libre et applications..	47
a)	Niveaux d'énergie et spectre d'absorption.....	47
b)	Forces oscillatrices.....	49
c)	Populations atomiques et populations de liaisons....	51
IV-	APPLICATION DU MODELE ELECTRON LIBRE A LA CHLOROPHYLLE <u>a</u> ET AUX COMPLEXES CHLOROPHYLLE/DIOXANE ET CHLOROPHYLLE/BENZOQUINONE.....	54
A-	CALCUL FEMO.....	

B-	SPECTRE D'ABSORPTION DE LA CHLOROPHYLLE <u>a</u>	61
1-	Structure de la chlorophylle <u>a</u>	61
2-	Rôle du magnésium central.....	65
3-	Nombre d'électrons π du réseau électron-libre.....	67
4-	Résultats: spectre d'absorption de la chlorophylle <u>a</u> ...	69
a)	Remarque à propos du centre de gravité calculé.....	71
b)	Remarque sur la géométrie du réseau électron-libre..	71
5-	Sensibilité de la méthode FEMO aux différents types de liaisons azotes-magnésium.....	74
6-	Contribution des différentes parties de la chlorophylle	80
7-	Populations atomiques et populations de liaisons.....	83
8-	Vérification du programme de calcul.....	85
C-	SPECTRES D'ABSORPTION DE COMPLEXES DE LA CHLOROPHYLLE	86
1-	Extension de la méthode électron-libre à des réseaux tridimensionnels.....	86
2-	Complexe chlorophylle <u>a</u> /p-dioxane: modèle.....	87
a)	Liaison avec le magnésium.....	89
b)	Formation d'agrégats.....	90

c)	Nombre de coordination du magnésium.....	93
3-	Réseau électron-libre pour le complexe chlorophylle <u>a</u> /p-dioxane.....	95
4-	Résultats.....	97
5-	Effet de l'interaction au niveau de la chlorophylle complexée.....	100
6-	Complexe chlorophylle <u>a</u> /p-benzoquinone.....	103
V-	DISCUSSION.....	106
VI-	CONCLUSION.....	110
	APPENDICE A.....	113
	BIBLIOGRAPHIE.....	135

LISTE DES FIGURES

Figure	1. Spectre d'absorption de la chlorophylle <u>a</u>	3
Figure	2. Squelette de base des porphyrines.....	5
Figure	3. Structure de la chlorophylle <u>a</u>	7
Figure	4. Réseau électron-libre du naphthalène.....	22
Figure	5. Point de branchement dans un réseau électron-libre.....	24
Figure	6. Point de branchement dans un réseau électron-libre.....	28
Figure	7. Formules mésomères de la chlorophylle <u>a</u>	62
Figure	8. Chlorophylle <u>a</u> : Structure et réseau électron-libre.....	66
Figure	9. Réseaux électron-libre correspondant aux formes mésomères de la figure 7.....	76
Figure	10. Réseaux électron-libre restreints.....	80
Figure	11. Populations atomiques et populations de liaisons pour la chlorophylle <u>a</u> par les méthodes LCAO et FEMO...	8 84
Figure	12. Modèle de complexe chlorophylle <u>a</u> /p-dioxane	88
Figure	13. Formules structurales de composés expérimentés pour former des complexes avec la chlorophylle <u>a</u>	91

Figure 14. Réseau électron-libre pour le modèle de complexe chlorophylle <u>a</u> /p-dioxane.....	96
Figure 15. Modèle de complexe Chl <u>a</u> /p-benzoquinone et réseau électron-libre associé.....	104

LISTE DES TABLEAUX

Tableau- 1 Organigramme des calculs FEMO.....	60
Tableau- 2 Spectre d'absorption de la chlorophylle <u>a</u> calculé par la méthode FEMO.....	68
Tableau- 3 Comparaison des méthodes LCAO et FEMO dans leur application à la chlorophylle <u>a</u>	70
Tableau- 4 Géométrie des réseaux électron-libre de la chlorophylle <u>a</u>	73
Tableau- 5 Spectre d'absorption de la chlorophylle <u>a</u> (FEMO) pour les modèles de la figure 9.....	77
Tableau- 6 Spectre d'absorption de la chlorophylle <u>a</u> (FEMO) pour quatre modèle d'interaction Mg-N.....	79
Tableau- 7 Spectre d'absorption de la chlorophylle <u>a</u> (FEMO) pour les principales sections du réseau électron-libre de la chlorophylle <u>a</u>	82

Tableau-	8	Spectre d'absorption du complexe chlorophylle/dioxane par la méthode FEMO pour 3 types d'interaction au niveau du magnésium.....	94
Tableau-	9	Spectre d'absorption du complexe Chl/dioxane (FEMO) pour les réseaux électron-libre de la Fig. 14....	99
Tableau-	10	Spectres d'absorption (FEMO) pour des modèles de chloro- phyll <u>a</u> complexée lors de l'interaction Chl/dioxane.....	101
Tableau-	11	Spectres d'absorption de la chlorophylle <u>a</u> et des complexes Chl/dioxane et Chl/benzoquinone calculés par la méthode FEMO.....	105

I- INTRODUCTION

I- INTRODUCTION

L'un des domaines dans lesquels la mise en application de la mécanique quantique s'est révélée des plus fructueuse est celui de la physique moléculaire.

Comme il est bien connu, les particules qui sont responsables en premier lieu des propriétés de la matière sont les électrons, et, pour bon nombre de molécules assez simples, on peut maintenant expliquer plusieurs de leurs propriétés physiques ou chimiques en se basant sur les fonctions d'onde décrivant le mouvement des électrons à l'intérieur de ces molécules.

Ainsi, la mécanique quantique fournit une aide très importante au chimiste et, depuis une trentaine d'années, la biologie elle-même a pu tirer profit de calculs moléculaires fondés sur la mécanique quantique. Une revue générale des différents travaux effectués en biologie a été faite par Fischer Hjalmar [1] en 1969.

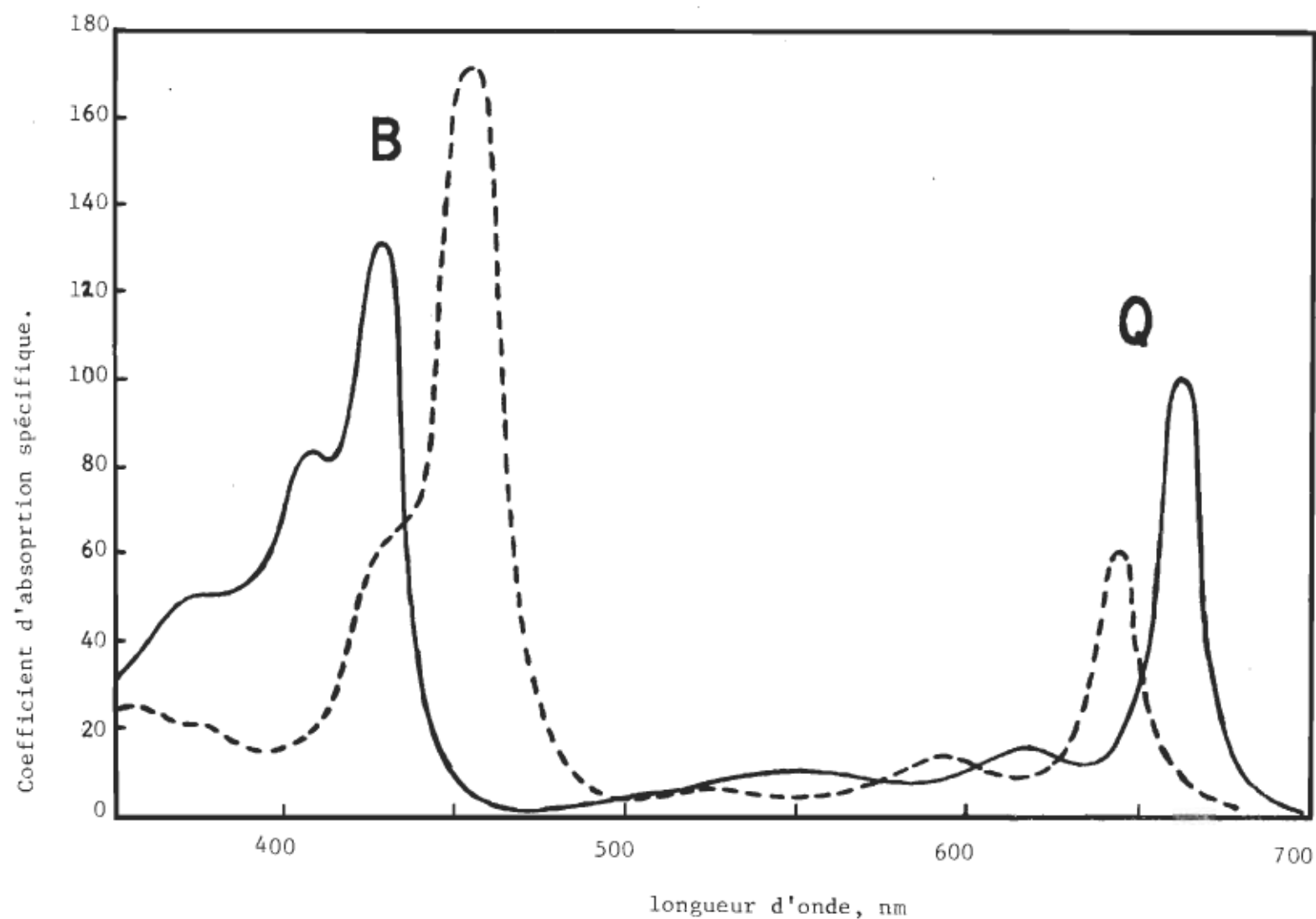


Figure 1. Spectres d'absorption de la chlorophylle *a* (-) et de la chlorophylle *b* (---) dans l'éther [2]. Bandes caractéristiques B et Q.

Le but du présent travail consiste principalement à reproduire théoriquement le spectre d'absorption de la molécule de chlorophylle a, représenté à figure 1, pour être ensuite en mesure de justifier un modèle d'interaction entre la chlorophylle a et les molécules de p-dioxane et de p-benzoquinone.

L'intérêt d'un tel travail pour essayer d'expliquer la photosynthèse n'est plus à démontrer, et de nombreux chercheurs ont tracé le chemin en basant leurs calculs sur différentes théories permettant de construire des fonctions d'onde moléculaires.

La molécule de chlorophylle a se classant parmi les macromolécules pour un physicien ou un chimiste, une approche directe s'en révélait impossible et les premiers calculs théoriques ont été effectués sur des molécules parentes des chlorophylles: les porphyrines.

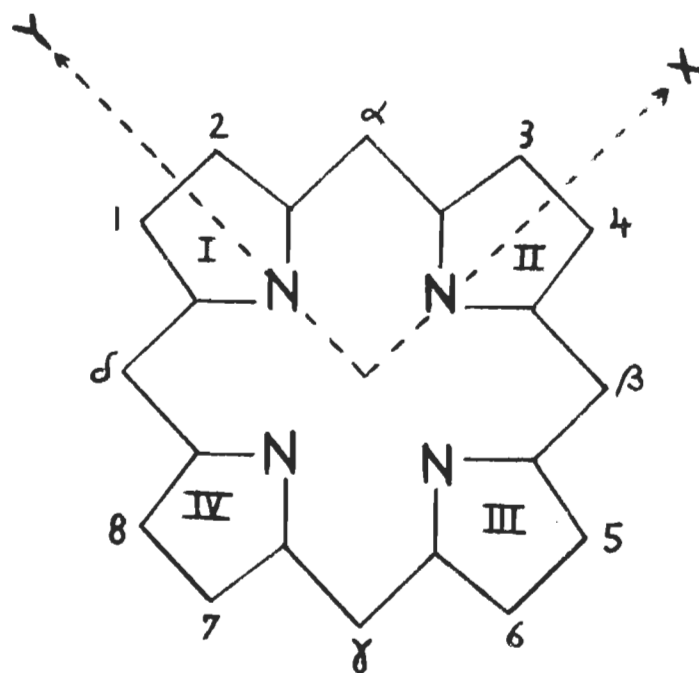


Figure 2. Squelette de base des porphyrines

Les porphyrines sont formellement dérivées des porphines; la figure 2 montre le squelette porphyrique de base avec les anneaux et les positions portant la numérotation usuelle [3].

Si, à chaque position de 1 à 8 et de α à δ , il y a un seul atome d'hydrogène et aussi deux atomes d'hydrogène au centre, le composé est appelé base porphine libre (free base porphine) ou PH_2 .

Les atomes d'hydrogène extérieurs peuvent être substitués comme dans le benzène et les molécules ainsi dérivées sont appelées des porphines.

Un autre type de substitution remplace les atomes d'hydrogène centraux par un métal donné, changeant la base libre en un sel métallique. Les porphyrines sont obtenues par substitution de diverses chaînes latérales à n'importe quelle des positions extérieures.

La structure de la chlorophylle a, présentée à la figure 3, laisse apparaître clairement l'importance du coeur porphyrique de cette molécule, surtout à cause du fait que les bandes d'absorption de la chlorophylle a dans le bleu ou l'U.V. proche (la bande Soret ou B) et les bandes visibles ou dans l'infra-rouge proche (les bandes Q), (fig. 1), sont entièrement dues à des excitations des électrons π constituant les liaisons doubles de ce macrocycle conjugué. Une approche indirecte de la chlorophylle a passait donc nécessairement par les porphyrines.

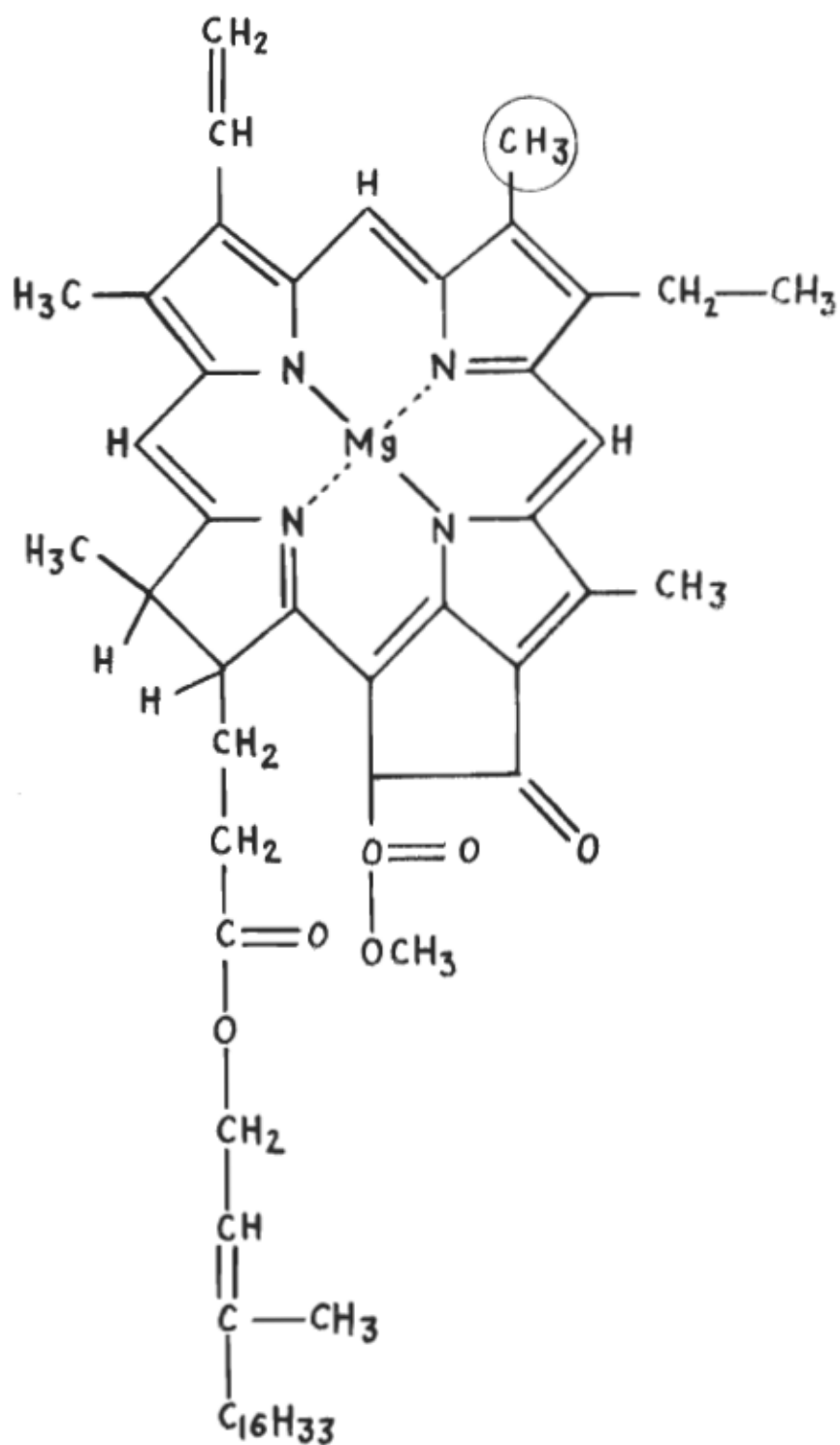


Figure 3. Chlorophylle a

Le groupe CH_3 encerclé est remplacé par un groupe CHO dans la chlorophylle b.

II- TRAVAUX ANTERIEURS

II- TRAVAUX ANTERIEURS

Les porphyrines ont fait l'objet de très nombreux calculs théoriques depuis un peu plus de vingt ans. La raison principale de cet intérêt résidant dans l'importance de ces molécules en biologie. En effet, des molécules dérivées des porphyrines jouent un rôle primordial dans la photosynthèse où les différentes chlorophylles sont des complexes magnésium-porphyrine, et dans l'oxydo-réduction biologique et le transport d'oxygène car l'hémoglobine du sang est un complexe fer-porphyrine.

Deux approches ont été utilisées pour effectuer ces calculs, d'une part, la méthode LCAO par Platt, Gouterman et Weiss principalement, et d'autre part, le modèle électron libre par le groupe de Kuhn surtout. Dans ce chapitre, on passe en revue ces travaux pour situer le présent travail en les classant suivant la méthode employée.

A- CALCULS L C A O SUR LES PORPHYRINES ET LES CHLOROPHYLLES

La majorité des calculs théoriques effectués sur les porphyrines et les chlorophylles l'ont été à partir de la théorie des orbitales moléculaires LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques), avec des degrés d'élaboration s'accroissant au cours des années.

La première méthode LCAO employée fut celle des orbitales moléculaires de Hückel (HMO) dans ce qu'elle a de plus simple, par Longuet-Higgins, Rector et Platt [4] pour déterminer les transitions électroniques les plus importantes de la porphine et de la tétrahydroporphine. Ils déduisirent entre autre que la stabilité de la porphine est grandement due à la présence des atomes d'azote en des points où les électrons π tendent à s'accumuler pour des raisons de simple géométrie; à cause de cela, l'électronégativité des atomes d'azote se trouve réduite à une valeur peu différente de celle des atomes de carbone et donc l'approximation d'équivalence de tous les atomes du cycle conjugué n'est pas trop mauvaise.

Platt [5,6] fit la première tentative d'attribution des bandes des spectres d'absorption des porphyrines et introduisit la nomenclature, respectée depuis, des deux séries de bandes caractéristiques des molécules comportant un coeur porphyrique: B pour les bandes Soret ou U.V. aux alentours de 400 nm, et Q pour la deuxième série vers le rouge dans le visible autour de 600 nm. Dans le même article, il essaya aussi d'expliquer l'effet de substitution avec un modèle vectoriel étendu plus tard par Gouterman [3,8]. Platt [7] effectua de plus un traitement d'interaction de configuration pour interpréter qualitativement les faibles intensités

des bandes de la porphine situées aux grandes longueurs d'onde (bandes Q).

Gouterman [3,8] en se basant sur les calculs HMO précédents [4] introduisit le modèle à quatre orbitales grâce auquel les principales bandes du spectre d'absorption des porphines sont interprétées comme résultant de l'excitation électronique entre les deux plus hautes orbitales remplies a_{1u} , a_{2u} , et les deux plus basses vides e_{gx} et e_{gy} .

Les orbitales e_{gx} et e_{gy} sont dégénérées par symétrie dans les porphines métalliques, alors que les orbitales a_{1u} et a_{2u} sont presque dégénérées. Les configurations $a_{1u}e_g$ et $a_{2u}e_g$ interagissent par paire pour donner des états B_x , B_y , Q_x et Q_y dans lesquels les moments dipolaires de transition s'annulent ou se renforcent:

$$B_x = (a_{2u} e_{gx} + a_{1u} e_{gy}) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$B_y = (a_{1u} e_{gy} + a_{2u} e_{gx}) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$Q_x = (a_{2u} e_{gx} - a_{1u} e_{gy}) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$Q_y = (a_{2u} e_{gy} - a_{1u} e_{gx}) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

donnant ainsi naissance à une faible bande Q et à une intense bande B.

Le succès de ce modèle provient non seulement de ce qu'il donne une bonne interprétation du spectre d'absorption des porphines, mais aussi du fait qu'il permet d'interpréter les spectres des porphyrines obtenues par substitution ou réduction des porphines: l'effet des substitutions ou des réductions est de déplacer les quatre orbitales précédentes relativement les uns aux autres, ce qui fait que l'on retrouve toujours le même

système de bandes caractéristiques.

Par la suite, Zerner, Gouterman et coll. [9,10,11,12,13] ont publié une série d'articles dans lesquels les complexes métallo-porphyriques ont été étudiés systématiquement par la méthode de modèle étendu de Hückel (extended HMO) incluant implicitement toutes les orbitales de valence de tous les atomes du complexe moléculaire et introduisant l'auto-cohérence par rapport aux distributions de charges.

Des calculs basés sur la théorie des orbitales "self-consistent" de Pariser-Parr-Pople avec interaction de configuration (SCMO-PPP-CI) [14] ont aussi été effectués par le groupe de Gouterman [15,16] sur les porphyrines et ont montré que le modèle à quatre orbitales était justifié pour les transitions les plus basses en énergie (bande Q) mais était moins valable pour les transitions proche de l'U.V. (Soret ou B). Un autre calcul SCMO-PPP a été présenté par Sundbom [17] pour la porphine et les ions positifs et négatifs, où l'on suggère que trois transitions électroniques composent la bande Soret pour la porphine: B_x , B_y , N_x , cependant le dédoublement de la bande B calculée par Sundbom est en contradiction avec les calculs de Weiss et coll. [18] où la bande B est trouvée dégénérée accidentellement.

Ces calculs systématiques sur les porphyrines avaient entre autre pour objectif de formuler les bases nécessaires pour construire ultérieurement les fonctions d'onde de l'état fondamental et des états excités de la chlorophylle, fonctions d'onde qui soient assez bonnes pour permettre une attribution définitive des bandes du spectre d'absorption de la chlorophylle.

Récemment, Weiss [18] a passé en revue la structure des électrons π et les spectres d'absorption des chlorophylles en solution, et en comparant les spectres d'absorption, de fluorescence polarisée, de dichroïsme circulaire (CD) et de dichroïsme circulaire magnétique (MCD), il a justifié l'assignation des principales bandes du spectre de la chlorophylle a; Weiss a aussi effectué des calculs SCMO-PPP-CI pour les électrons π de plusieurs composés apparentés aux porphyrines, dont la chlorophylle a, et a interprété ces calculs à partir du modèle à quatre orbitales de Gouterman. Cette approche simplifiée convient assez bien pour la partie visible du spectre des chlorophylle mais se montre insuffisante pour la région de la bande de Soret dans un certain nombre de cas.

B- CALCULS F E M O SUR LES PORPHYRINES

Parallèlement au traitement LCAO, plusieurs travaux ont été publiés qui traitent les porphyrines à l'aide du modèle électron libre [19,20,21,22].

Simpson [23] et Kuhn [24,25] adaptèrent au système π des porphyrines le modèle électron-libre analogue au modèle gaz électron-libre utilisé par Sommerfeld pour décrire les métaux. Leurs traitements donnent une interprétation qualitative du spectre visible de la porphine en considérant que les 18 électrons π du système conjugué porphyrique se déplacent dans un anneau fermé, dans un champ d'énergie potentielle constante.

Nakajima et Kon [26] ont calculé les positions des principales bandes d'absorption de la porphine et de la tétrahydroporphine en utilisant un modèle électron libre raffiné qui prenait explicitement en considération les branchements existant dans le réseau porphyrique et la présence d'hétéroatomes dans le système conjugué.

L'effet d'un atome d'azote était rendu en supposant une boîte de potentiel d'une certaine longueur (une à deux liaisons, 1.4 à 2.8 Å) et d'une profondeur V à la place de l'atome d'azote. Leurs résultats sont en bon accord avec les calculs LCAO de Longuet Higgins et coll. [4].

Kuhn et Huber [27] étendirent le traitement de Kuhn [24,25] en considérant les effets de corrélation; la porphine était traitée comme une molécule non "branchée" (anneau à 18 électrons), et à partir d'un modèle à quatre orbitales proche de celui de Gouterman [7,8], un très

bon accord fût obtenu entre les forces des oscillatrices calculées et mesurées.

Ceci ne constitue qu'une brève revue des principaux articles du groupe de Kuhn sur les porphyrines, d'autres travaux furent effectués par ce groupe en utilisant le modèle électron libre unidimensionnel, sur la phtalocyanine particulièrement. Une revue de ces travaux et un bref historique du développement des calculs théoriques sur les porphyrines sont donnés dans un article de Forsterling et Kuhn [28].

A notre connaissance, aucun traitement électron libre n'a été fourni pour la chlorophylle. L'un des buts du présent travail est de combler cette lacune à partir de la théorie des orbitales moléculaires réseau électron libre développée par Ruedenberg et Scherr [29,30].

III- MODELE RESEAU ELECTRON-LIBRE
 POUR DES SYSTEMES CONJUGUES

III- MODELE RESEAU-ELECTRON-LIBRE POUR DES SYSTEMES CONJUGUES

A- PRESENTATION

Dans le présent chapitre, on expose en détail le modèle développé par Ruedenberg et Scherr [29,30] pour le cas de molécules comportant des systèmes conjugués. Dans de telles molécules on admet en première approximation que les électrons σ forment le squelette moléculaire et que les électrons π se déplacent dans le potentiel créé par ce cadre. Comme une partie notable des propriétés de ces molécules dépendent de leurs électrons π , on cherche à obtenir une description aussi fidèle que possible de leur mouvement. Une des principales caractéristiques de ces électrons étant leur grande mobilité ou délocalisation sur toute la structure conjuguée, la description de leur mouvement par des orbitales moléculaires (M.O.) semble donc particulièrement appropriée.

La manière classique pour construire des orbitales moléculaires est d'employer la méthode LCAO (linear combination of atomic orbitals) qui consiste à former les orbitales moléculaires par combinaison linéaire des

orbitales atomiques; cependant, une application rigoureuse de ce traitement ne peut être réalisée que pour des molécules très simples. Diverses méthodes approximatives ont été dérivées pour des molécules plus compliquées, la plus élaborée et utilisée actuellement pour des molécules organiques étant la méthode des orbitales moléculaires "scf consistent" de Pariser-Parr-Pople avec interaction de configuration (SCF-PPP-CI) [14]; toutefois, même cette méthode assez lourde à utiliser ne peut donner un traitement définitif pour les macromolécules.

D'un autre côté, il existe une formulation simplifiée applicable à n'importe quel système conjugué: le modèle gaz électron-libre unidimensionnel. Ce modèle n'est pas neuf mais il a parfois été regardé comme une image naive malgré que Ruedenberg ait montré [31] qu'il existait une grande analogie entre ce modèle et le traitement LCAO simplifié où l'on ne considère que l'interaction entre plus proches atomes voisins. De plus, le modèle électron-libre possède plusieurs caractéristiques intéressantes:

- le problème quantique est rigoureusement résolu;
- il n'existe qu'un seul paramètre: la distance D entre atomes voisins;
- ce paramètre étant mesurable est très peu ajustable et le modèle électron-libre se rapproche d'une théorie absolue;
- le modèle est plus facile à visualiser et les calculs sont plus aisés à résoudre.

Toutefois, ce modèle ne traite rigoureusement que les électrons π d'un système conjugué, d'où un manque de paramètres ajustables pour

rendre compte de la présence d'hétéroatomes dans un tel système et des différentes distances observées réellement.

B- CONCEPTS GENERAUX

1- Le modèle

Les molécules auxquelles la présente théorie s'applique sont caractérisées par le fait que chacune d'entre elles possède un système de liaisons conjuguées, c'est-à-dire un système contribuant par leurs électrons σ et π à la cohésion de la structure conjuguée. Dans l'approximation considérée ici, les électrons σ forment des liaisons σ qui maintiennent la géométrie du système et le cadre moléculaire "déshabillé" de ses électrons π forme un squelette, lequel grâce à sa charge positive crée un potentiel agissant sur tous les électrons π qui se déplacent le long de toute la structure conjuguée. L'hypothèse de base de la théorie développée ici est que ce potentiel de coeur est supposé infini partout sauf à l'intérieur d'un tube très fin le long des liaisons du squelette σ où il est fini. De plus, l'interaction électronique entre électrons π est négligée si bien que ces derniers se déplacent indépendamment les uns des autres.

2- Modèle gaz électron-libre classique

A partir des hypothèses présentées dans le paragraphe précédent, on obtient le modèle gaz-électron-libre classique applicable aux systèmes conjugués linéaires ou cycliques.

Dans le premier cas, la représentation du mouvement des électrons π le long d'un polyène linéaire est fournie par le modèle classique de la particule dans une boîte de longueur ℓ et de section très petite [32]. Pour des excitations finies du mouvement des électrons π le long de la structure conjuguée, une description de ce mouvement est donnée par des fonctions d'onde unidimensionnelles du type:

$$\phi_n(x) = \left(\frac{2}{\ell}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{\pi n x}{\ell}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

avec
$$E_n = \frac{h^2}{8m\ell^2} n^2 \quad (2)$$

pour énergie propre, h étant la constante de Planck et m la masse de l'électron.

Dans le cas d'une structure conjuguée cyclique, une solution du même genre que précédemment est obtenue en considérant que les électrons π se déplacent dans un tore de rayon R et de section très petite [32], les énergies propres étant alors:

$$E_n = \frac{h^2}{8\pi^2 m R^2} n^2, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3)$$

Quelle que soit la structure conjuguée, l'hypothèse d'un potentiel infini partout sauf sur le squelette des liaisons implique le modèle d'orbitales moléculaires unidimensionnelles $\phi(x)$, dépendant de la coordonnée x tangentielle ou tracé des liaisons et solution d'une équation de Schrödinger du type:

$$\left\{ \left(\frac{d}{dx} \right)^2 + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \right\} \phi(x) = 0 \quad (4)$$

où $V(x)$ est un potentiel approprié agissant le long du squelette des liaisons. La description complète du mouvement électronique est alors donnée par une orbitale moléculaire tridimensionnelle qui peut approximativement être écrite comme:

$$\phi(x, y, z) \approx \phi(x) \left(\frac{2}{\epsilon} \right) \sin \frac{\pi y}{\epsilon} \sin \frac{2\pi z}{\epsilon} \quad (5)$$

où y est la coordonnée perpendiculaire à x dans le plan moléculaire, z la coordonnée normale au plan moléculaire et ϵ le diamètre du tube très mince où le potentiel $V(x)$ est fini, avec la relation:

$$\phi^2(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{Q(x)} \phi^2(x, y, z) dQ \quad (6)$$

où $Q(x)$ est la section droite du tube au point x .

3- Réseau électron-libre et points de branchements

Une amélioration importante apportée par Ruedenberg et Scherr au modèle "gaz-électron-libre" ou "périmètre libre" réside dans l'extension de ce modèle au réseau électron-libre total d'une molécule conjuguée en incluant les points de branchements, c'est-à-dire les points de la structure conjuguée où trois branches ou plus se rencontrent.

Soit une molécule comportant un système conjugué comme le naphthalène (fig. 4a); son réseau électron-libre est représenté à la figure 4b; pour inclure les points de branchements, on coupe ce réseau en branches et on définit sur chaque branche un système de coordonnées arbitraires indépendantes (fig. 4c).

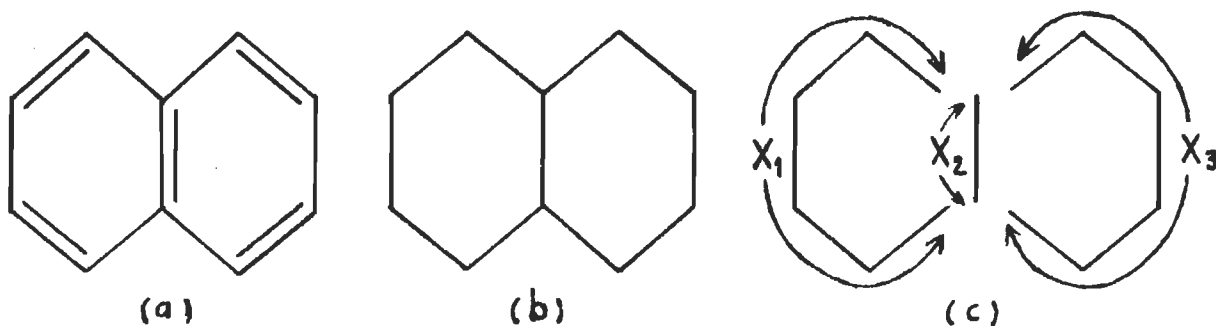


Figure 4. Réseau électron-libre du naphthalène.

Soit $\phi_B(x_B)$ la partie de la fonction d'onde $\phi(x)$ qui se trouve sur la branche B, on a:

$$\begin{aligned} \phi_B(x) &= \phi(x) & \text{si } x = x_B & & \text{sur la branche B} \\ \phi_B(x) &= 0 & \text{si } x \neq x_B & & \text{sur toutes les autres branches} \end{aligned}$$

ce qui donne:
$$\phi(x) = \sum_B \phi_B(x_B). \quad (7)$$

L'équation de Schrödinger demeurant valable pour toutes les fonctions de branche $\phi_B(x_B)$, le problème est de faire coller ensemble toutes les fonctions $\phi_B(x_B)$ qui se rencontrent à un point de branchement.

a) Condition de continuité.

Puisque les différentes fonctions de branches doivent avoir la même valeur à leur point de rencontre, on aura par exemple pour un "joint" J où trois branches se joignent:

$$\phi_1(x_{1J}) = \phi_2(x_{2J}) = \phi_3(x_{3J}) \quad (8)$$

où x_{BJ} est la coordonnée du joint J sur la branche B. C'est cette condition qui servit à Nakajima et Kon pour leur modèle électron-libre raffiné des porphyrines et tetrahydroporphyrines [26].

b) Condition de conservation.

L'équation de Schrödinger étant une équation différentielle du deuxième ordre, on doit donc dériver une condition impliquant les dérivées du premier ordre des fonctions de branche $\phi_B(x_B)$.

Soit $\phi(x,y,z)$ la solution tridimensionnelle dans les tubes très fins de diamètre ϵ le long du squelette moléculaire, avec la condition $\phi(x,y,z) = 0$ sur les parois.

De

$$\text{div}(\phi \text{ grad } \phi) = \text{grad}^2 \phi + \phi \Delta \phi,$$

on obtient par le théorème de Gauss:

$$\int_V [\text{grad}^2 \phi + \phi \Delta \phi] dV = \int_S \phi \text{ grad } \phi \cdot dS = \frac{1}{2} \int_S \left(\frac{\delta}{\delta n} \right) \phi^2 dS$$

S étant la surface du volume V et $\left(\frac{\delta}{\delta n} \right)$ la dérivée suivant la normale extérieure à S .

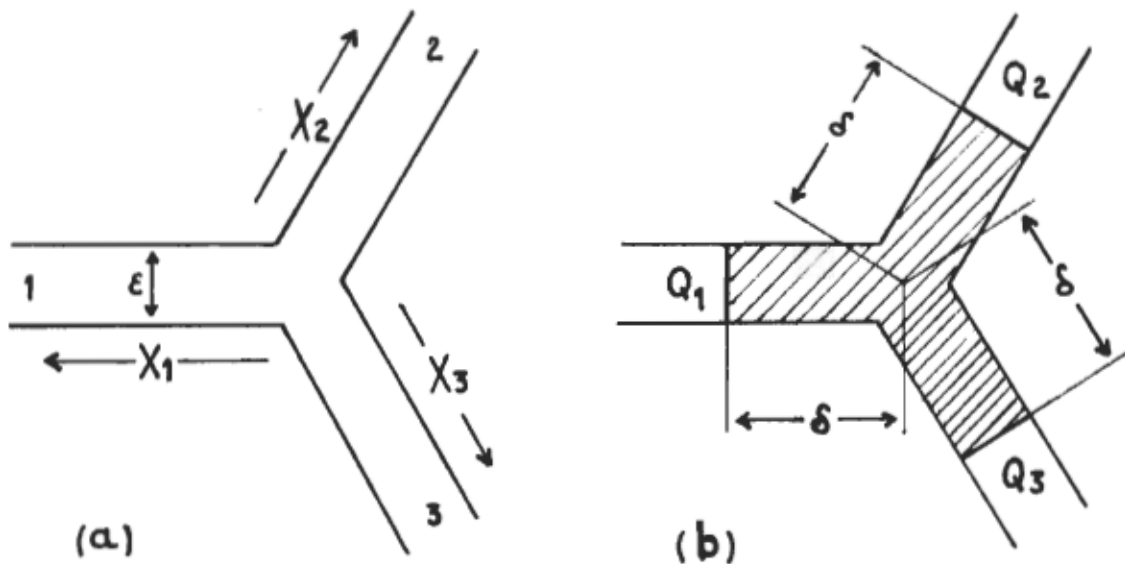


Figure 5. Point de branchement dans un réseau.

Sur la figure 5a, on a représenté un point de branchement à 3 branches; en prenant pour volume V le volume hachuré de la figure 5b, comme $\phi = 0$ sur les parois tubulaires et que les sections droite Q_1, Q_2, Q_3 sont perpendiculaires aux coordonnées de branche x_1, x_2, x_3 , on a:

$$\int_S \left(\frac{\delta}{\delta \eta} \right) \phi^2 dS = \sum_B \left(\frac{\delta}{\delta x_B} \right) \int_{Q_B} \phi^2 dQ = J$$

où les coordonnées x_B sont tangentes aux branches et pointent à l'opposé du point de branchement situé en x_{BJ} .

Lorsque le diamètre ϵ du tube tend vers zéro, comme on a:

$$\phi^2(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{Q(x)} \phi^2(x, y, z) dQ$$

et $\phi(x) = \phi_B(x_B)$ sur la branche B ,

on obtient:

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} J &= \sum_B \left[\left(\frac{\delta}{\delta x_B} \right) \phi^2(x) \right]_{Q_B} \\ &= \sum_B \left[\left(\frac{\delta}{\delta x_B} \right) \phi_B^2(x_B) \right] x_B = x_{BJ} + \delta \end{aligned} \quad (9)$$

= quantité finie.

De la même façon, comme ϕ ne remplit aucune condition limite spéciale sur les surfaces fictives Q_B et que l'intégrand de J tend vers zéro comme

$$\epsilon^2, \text{ on a: } \lim_{\epsilon \rightarrow 0} J = 0$$

d'où par l'équation (9):

$$\sum_B \left[\left(\frac{\delta}{\delta x_B} \right) \phi^2(x_B) \right]_{x_{BJ}} = 0$$

$$\sum_B \left[\phi_B(x_B) \frac{\delta}{\delta x_B} \phi_B(x_B) \right]_{x_{BJ}} = 0$$

ou

$$\sum_B \left[\left(\frac{\delta}{\delta x_B} \right) \phi_B(x_B) \right]_J = 0 \quad (10)$$

par la condition de continuité (8). Cette condition de branchement correspond à la condition de conservation de la densité de courant quantique [33]:

$$j = \frac{\hbar}{2im} [\phi^* (\nabla \phi) - \phi (\nabla \phi)^*]$$

d'où le nom de condition de conservation qui lui a été donné. Comme on peut le remarquer, cette condition a été dérivée indépendamment du nombre de branches qui se rejoignent.

4- Formulation du problème

Rendu à ce point, on peut donner une formulation générale du problème mathématique régissant les orbitales moléculaires "réseau-électron-libre":

a) l'équation de Schrödinger sur les branches:

$$H \phi(x) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} \right] + V(x) \right\} \phi(x) = E \phi(x) \quad (11)$$

b) les conditions de branchement:

$$\text{continuité} \quad \phi_1(x_1)_J = \phi_2(x_2)_J = \phi_3(x_3)_J \quad (12)$$

$$\text{conservation} \quad \sum_B \left[\frac{d\phi_B}{dx_B} \right]_J = 0 \quad (13)$$

c) les conditions limites pour les bouts libres du squelette moléculaire:

$$\phi(x) = 0 \quad (14)$$

en adoptant le postulat que le réseau électron-libre se termine une liaison au delà du dernier atome du squelette dans le cas de bouts libres. Un atome fictif se trouve donc placé à chaque bout libre du réseau électron-libre.

Le problème ainsi posé est un problème aux valeurs propres dans un espace de configuration unidimensionnel multiconnexe, démontrons l'hermiticité de l'opérateur $\frac{d^2}{dx^2}$ dans un tel espace.

Soit

$$f(x) = \sum_B f_B(x_B)$$

une fonction définie dans cet espace satisfaisant les conditions de branchement et de bouts libres. L'intégrale sur tout espace de configuration est alors définie par

$$\int_{\ell} f(x) dx = \sum_B \int_{\ell_B} f_B(x_B) dx_B$$

où ℓ est la longueur totale du réseau électron-libre et ℓ_B la longueur de chaque branche.

Considérons l'intégration sur les branches autour d'un point de branchement où les coordonnées sur chaque branche B vont de zéro (point de branchement) à a_B (autre bout de chaque branche) comme représenté à la figure 6.

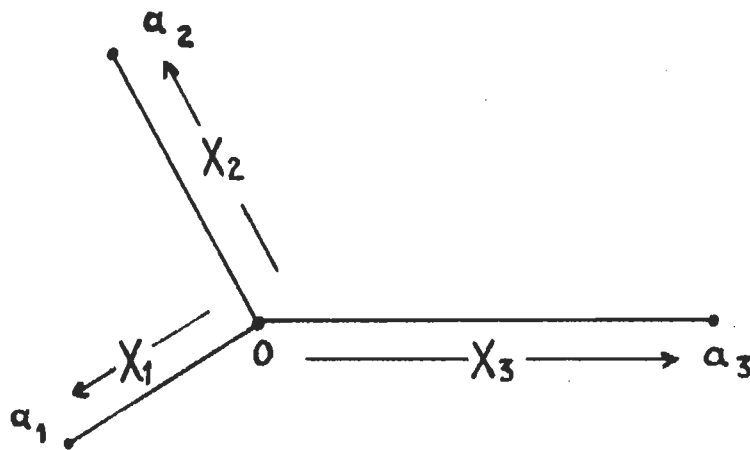


Figure 6. Point de branchement dans un réseau.

Soient $f(x)$ et $g(x)$ deux fonctions du type précédent supposées non nulles en a_B puisque la figure 6 n'est qu'une partie d'un réseau électron-libre.

On a:

$$\sum_B \int_0^{a_B} \left[f_B \left(\frac{d^2}{dx_B^2} \right) g_B - g_B \left(\frac{d^2}{dx_B^2} \right) f_B \right] dx_B \Rightarrow \sum_B \left[f_B \left(\frac{d}{dx_B} \right) g_B - g_B \left(\frac{d}{dx_B} \right) f_B \right]_0^{a_B}$$

$$- \sum_B \left[\int_0^{a_B} \underbrace{\frac{d}{dx_B} f_B \frac{d}{dx_B} g_B - \frac{d}{dx_B} g_B \frac{d}{dx_B} f_B}_{=0} dx_B \right]$$

en intégrant par partie sur chaque branche.

En sommant sur toutes les branches pour le point de branchement $x_B = 0$, on obtient en vertu des conditions de branchement (12), (13):

$$\sum_B \int_0^{a_B} \left[f_B \left(\frac{d^2}{dx_B^2} \right) g_B - g_B \left(\frac{d^2}{dx_B^2} \right) f_B \right] dx_B = \sum_B \left[f_B \left(\frac{d}{dx_B} \right) g_B - g_B \left(\frac{d}{dx_B} \right) f_B \right]_{a_B}.$$

Si maintenant on décompose tout le réseau électron-libre en parties élémentaires du genre de la figure 6, et que l'on fasse l'intégration sur toutes les parties, alors les contributions à la partie droite de l'équation précédente vont ou s'annuler les unes les autres (point de branchement), ou être nulles (bouts libres),

d'où:

$$\int_{\ell} f(x) \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) g(x) dx = \int_{\ell} g(x) \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) f(x) dx$$

ce qui implique que l'opérateur $\frac{d^2}{dx^2}$ est un opérateur hermitien pour notre espace de configuration multiconnexe et donc que l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger est hermitien. En conséquence, les valeurs propres de cette équation sont réelles et les fonctions propres sont mutuellement orthogonales. Ces fonctions propres devant de plus être normalisées:

$$\int_{\ell_B} \phi^2(x) dx = \sum_B \int_{\ell_B} \phi^2_B(x_B) dx_B = 1 \quad (15)$$

elles forment donc un ensemble orthonormal complet.

C - CAS D'UN POTENTIEL CONSTANT

1 - Solution générale

Dans l'hypothèse d'un potentiel $V(x)$ constant tout le long du réseau électron-libre, on peut supposer ce potentiel identiquement nul et l'équation de Schrödinger donne alors:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \phi(x) = E \phi(x) \quad (16)$$

qui a pour solution des fonctions propres de la forme:

$$\phi_n(x) = \sum_B \phi_{Bn}(x)$$

avec $\phi_{Bn}(x) = a_{Bn} \cos(k_n x_B - \delta_{Bn}) \quad (17)$

$$\text{et} \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 \quad (18)$$

comme énergie propre.

Les paramètres a_{Bn} et δ_{Bn} sont déterminés à partir des conditions aux limites déjà énoncées. [Dans la suite du traitement l'indice n relatif à la $n^{\text{ième}}$ solution est omis chaque fois qu'il n'est pas indispensable].

Avec ce genre de solution, la condition de normalisation devient:

$$\int_{\ell} \phi^2(x) dx = \frac{1}{2} \int_B a_B^2 \ell_B = 1 \text{ pour } k \neq 0 \quad (19)$$

Preuve: Sur la branche B, on a:

$$\begin{aligned} \int_0^{\ell_B} \phi_B^2(x_B) dx_B &= \int_0^{\ell_B} a_B^2 \cos^2(kx_B + \delta_B) dx_B = \frac{1}{2} \int_0^{\ell_B} [1 + \cos 2(kx_B + \delta_B)] dx_B \\ &\Rightarrow \frac{1}{2} a_B^2 \left\{ \ell_B + k^{-1} [\sin(kx_B + \delta_B) \cos(kx_B + \delta_B)]_0^{\ell_B} \right\} \\ &= \frac{1}{2} a_B^2 \ell_B + \frac{1}{2} k^{-2} \left\{ \left[\phi_B \left(\frac{d\phi_B}{d\eta} \right) \right]_0 + \left[\phi_B \left(\frac{d\phi_B}{d\eta} \right) \right]_{\ell_B} \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

où $\frac{d}{d\eta}$ est la dérivée normale suivant la coordonnée x_B .

En sommant sur toutes les branches, grâce à la condition de normalisation (15), on obtient:

$$\begin{aligned}
\sum_B \int_0^{\ell_B} \phi_B^2(x_B) dx_B &= \int_0^{\ell} \phi(x) dx = 1 \\
&= \frac{1}{2} \sum_B a_B^2 \ell_B + \frac{1}{2} k^{-2} \sum_B \left\{ \left[\phi_B \left(\frac{d\phi_B}{d\eta} \right) \right]_0 + \left[\phi_B \left(\frac{d\phi_B}{d\eta} \right) \right]_{\ell_B} \right\}
\end{aligned}$$

Les termes du deuxième membre de la ligne précédente étant soit nuls pour les bouts libres ($\phi = 0$) soit annulés les uns par les autres pour les points de branchement :

$$\sum_B \left[\phi_B \frac{d\phi_B}{dx_B} \right]_J = 0$$

ce qui démontre l'équation (19).

Pour la commodité des calculs ultérieurs, il est utile d'introduire quelques conventions.

- Comme on peut avoir $a_B \cos(kx_B + \delta_B) = a'_B \cos(kx_B + \delta'_B)$ avec

$$a'_B = -a_B \text{ et } \delta'_B = \delta_B \pm \pi$$

on élimine cette ambiguïté en choisissant la phase δ_B telle que

$$-\frac{\pi}{2} < \delta_B \leq \frac{\pi}{2} \quad (21)$$

ce qui fixe les signes relatifs des amplitudes a_B sur les différentes branches et établit une correspondance un à un entre $\text{tg } \delta_B$ et δ_B .

- De la même façon, un changement de signe simultané de k_B et δ_B n'affectant pas la fonction propre et la valeur propre de l'énergie, on adopte la convention de prendre $k \geq 0$, ce qui fixe le signe de δ_B .

- Le potentiel $V(x)$ étant constant, tous les atomes du réseau électron-libre sont donc considérés comme équivalents, ce qui revient à supposer que la distance D entre atome voisin reste constante le long de la chaîne conjuguée.

On peut donc définir un paramètre K sans dimension par:

$$K = kD. \quad (22)$$

Avec ce paramètre, l'expression de la valeur propre de l'énergie peut être réécrite:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \quad k_n^2 = \frac{\hbar^2}{2m D^2} \times K^2 = E_D K^2. \quad (23)$$

On verra par la suite que l'on a $0 \leq K \leq \pi$, ce qui donne une correspondance univoque entre K , $\sin K$ et $\cos K$.

2- Vecteurs propres d'une fonction propre électron-libre

Dans le présent paragraphe, pour rendre la solution du problème réseau-électron-libre plus aisée à obtenir dans le cas de grosses molécules, on va définir deux vecteurs qui permettront de poser le problème de façon matricielle très simple.

- Soit un réseau électron-libre dont on a numéroté arbitrairement les N atomes de 1 à N .

Soit $\phi_{(1)}, \phi_{(2)}, \dots, \phi_{(N)}$, la valeur prise par la fonction propre $\phi_{(x)}$ au niveau de chacun des N atomes du réseau.

On définit le vecteur propre électron-libre de la fonction propre $\phi_{(x)}$ par:

$$\phi = \begin{bmatrix} \phi(1) \\ \phi(2) \\ \vdots \\ \phi(N) \end{bmatrix} \quad (24)$$

La forme explicite de $\phi_{(x)}$ est entièrement déterminée par la connaissance de ce vecteur propre et de sa valeur propre associée E [ou K par (23)], c.-à-d. on peut déterminer les amplitudes a_B et les phases δ_B sur chaque branche.

- En effet, supposons que l'on choisisse toujours l'origine des coordonnées de branche x_B de façon qu'elle coïncide avec un atome du réseau.

Soit $x_B = 0$, la coordonnée de l'atome P sur la branche B , on a:

$$\phi_B(P) = a_B \cos \delta_B.$$

La convention $-\frac{\pi}{2} < \delta \leq \frac{\pi}{2}$ implique que le signe de a_B soit le même que celui de $\phi_B(P)$.

Soit Q l'atome voisin de P sur la branche B à $x_B = D$, on a:

$$\phi_B(Q) = a_B \cos (kD + \delta_B) = a_B \cos (K + \delta_B)$$

$$= a_B [\cos K \cos \delta_B - \sin K \sin \delta_B]$$

$$\phi_B(Q) = \phi_B(P) [\cos K - \sin K \operatorname{tg} \delta_B]$$

d'où les relations:

$$\operatorname{tg} \delta_B = \frac{1}{\sin K} \left[\cos K - \frac{\phi_B(Q)}{\phi_B(P)} \right] \quad (25)$$

$$a_B^2 = \phi_B^2(P) / \cos^2 \delta_B = (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_B) \phi_B^2(P)$$

- Un second vecteur colonne de dimension N:

$$\Phi = \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_N \end{bmatrix} \quad (26)$$

où les indices 1,2,...,N des composantes ϕ_i

se rapportent encore aux N atomes, est défini par:

$$\Phi = D^{\frac{1}{2}} T^{-1} \phi \quad (27)$$

où T est une matrice diagonale dépendant du réseau électron libre dont les éléments non nuls sont donnés par:

$$T_{PP} = \left(\frac{2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

pour un atome P relié à m autres atomes réels ou fictifs (bouts libres) dans le réseau.

On a donc

$$\phi_P = D^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \phi(P). \quad (29)$$

Ce vecteur Φ est très important puisqu'il a la propriété suivante:

$$\Phi^* \Phi = \sum_{p=1}^N \phi_p^2 = \sum_B \frac{1}{2} a_B^2 \ell_B$$

(Φ^* étant le vecteur transposé)

d'où par (19)

$$\Phi^* \Phi = \sum_B \int_{\ell_B} \phi_B^2(x_B) dx_B = \int_{\ell} \phi^2(x) dx$$

et puisque la fonction propre $\phi(x)$ est normalisée:

$$\Phi^* \Phi = \sum_{p=1}^N \phi_p^2 = 1. \quad (30)$$

Pour cette raison ce vecteur est nommé vecteur propre électron-libre normalisé.

-Preuve de la relation de normalisation:

$$\Phi^* \Phi = \sum_{p=1}^N \phi_p^2 = 1.$$

-Soient Q_1, Q_2, \dots, Q_n les n atomes sur une branche B .

Soit x_F la coordonnée du premier atome $Q_1 = F_B$ et x_E la coordonnée du dernier atome $Q_n = E_B$. On a:

$$x_E = x_F + (n - 1) D. \quad (31)$$

Pour simplifier l'écriture, on pose:

$$f = kx_F + \delta_B \quad (32)$$

$$e = kx_E + \delta_B = f + (n - 1)K \quad \text{par} \quad (31)$$

$$\text{et} \quad (22)$$

- Evaluons la somme

$$S_B = \sum_{r=1}^n \phi_B^2(Q_r)$$

- Si la branche B comporte un bout libre, Q_n étant le dernier atome réel, on aurait pour l'atome fictif Q_{n+1} : $\phi(Q_{n+1}) = 0$

d'où, dans ce cas

$$S_B(n + 1) = \sum_{r=1}^{n+1} \phi_B^2(Q_r) = \sum_{r=1}^n \phi_B^2(Q_r) = S_B(n).$$

Ainsi la contribution d'un bout libre est nulle.

La forme de $\phi(x)$ sur la branche B étant $\phi_B(x_B) = a_B \cos(kx_B + \delta_B)$

on a:

$$S_B = \sum_{r=1}^n a_B^2 \cos^2 \{k[x_F + (r - 1)D] + \delta_B\}$$

car $x_r = x_F + (r - 1)D$.

- Par (22):

$$S_B = a_B^2 \sum_{r=0}^{n-1} \cos^2(Kr + f)$$

$$= \frac{1}{4} a_B^2 \sum_{r=0}^{n-1} 4 \cos^2(Kr + f)$$

$$= \frac{1}{4} a_B^2 \sum_{r=0}^{n-1} 4 \left[\frac{e^{i(Kr+f)} + e^{-i(Kr+f)}}{2} \right]^2$$

$$= \frac{1}{4} a_B^2 \sum_{r=0}^{n-1} \left[2 + e^{2i(Kr+f)} + e^{-2i(Kr+f)} \right]$$

$$= \frac{1}{4} a_B^2 \left[2n + e^{2if} \sum_{r=0}^{n-1} \left(e^{2iK} \right)^r + e^{-2if} \sum_{r=0}^{n-1} \left(e^{-2iK} \right)^r \right]$$

Avec

$$\sum_{q=0}^{n-1} a^q = \frac{1 - a^n}{1 - a}$$

on obtient:

$$S_B = \frac{1}{4} a_B^2 \left[2n + e^{2if} \left(\frac{e^{2inK} - 1}{e^{2iK} - 1} \right) + e^{-2if} \left(\frac{e^{-2inK} - 1}{e^{-2iK} - 1} \right) \right]$$

En mettant les termes fractionnaires au même dénominateur, on a :

$$S_B = \frac{1}{4} a_B^2 \left\{ 2n + \frac{e^{2if} \left[e^{2i(n-1)K} - e^{2inK} - e^{2iK} + 1 \right] + e^{-2if} \left[e^{-2i(n-1)K} - e^{-2inK} - e^{-2iK} + 1 \right]}{1 - e^{2iK} - e^{-2iK} + 1} \right\}$$

$$S_B = \frac{1}{4} a_B^2 \left[2n + \frac{e^{2i[f+(n-1)K]} - e^{2i(f+nK)} - e^{2i(f-K)} + e^{2if}}{\mathfrak{D}} \right. \\ \left. + \frac{e^{-2i[f+(n-1)K]} - e^{-2i(f+nK)} - e^{-2i(f-K)} + e^{-2if}}{\mathfrak{D}} \right]$$

Avec $\mathfrak{D} = 1 - e^{2iK} - e^{-2iK} + 1 = (e^{iK} - e^{-iK})(e^{-iK} - e^{iK})$

par (31), on a $f + (n-1)K = e$

d'où :

$$S_B = \frac{1}{4} a_B^2 \left[2n + \frac{e^{2ie} - e^{2i(e+K)} - e^{2i(f-K)} + e^{2if} + e^{-2ie} - e^{-2i(e+K)} - e^{-2i(f-K)} + e^{-2if}}{(e^{iK} - e^{-iK})(e^{-iK} - e^{iK})} \right]$$

En ne considérant que le numérateur M de la partie fractionnaire, on a :

$$M = e^{2ie} e^{-2i(e+K)} e^{-2i(f-K)} + e^{2if} + e^{-2ie} e^{-2i(e+K)} e^{-2i(f-K)} e^{-2if}$$

$$M = e^{i(f+e)} \left[e^{i(e-f)} e^{-i(-f+e+2K)} e^{-i(f-e-2K)} e^{-i(f-e)} \right] \\ + e^{-i(f+e)} \left[e^{-i(-f+e+2K)} e^{-i(f-e-2K)} + e^{-i(f-e)} \right]$$

$$M = \left[e^{i(f+e)} + e^{-i(f+e)} \right] \left[e^{i(e-f)} e^{-i(e-f+2K)} e^{-i(e-f+2K)} + e^{-i(e-f)} \right]$$

$$M = \left[e^{i(f+e)} + e^{-i(f+e)} \right] \left[e^{-iK} e^{+iK} \right] \left[e^{i(e-f+K)} e^{-i(e-f+K)} \right]$$

En reportant dans l'expression de S_B précédente, on obtient :

$$S_B = \frac{1}{4} a_B^2 \left\{ 2n + \frac{\left[e^{i(f+e)} + e^{-i(f+e)} \right] \left[e^{i(e-f+K)} e^{-i(e-f+K)} \right]}{e^{iK} e^{-iK}} \right\}$$

d'où :

$$S_B = \frac{1}{2} a_B^2 \left[n + \frac{\cos(e+f) \times \sin(e-f+K)}{\sin K} \right]$$

En posant $U = 2e+K$ et $V = 2f-K$, on a :

$$S_B = \frac{1}{2} a_B^2 \left[n + \frac{1}{\sin K} \cos \frac{U+V}{2} \sin \frac{U-V}{2} \right] \\ = \frac{1}{2} a_B^2 \left[n + \frac{1}{2\sin K} (\sin U - \sin V) \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} a_B^2 \left\{ n + \frac{1}{2 \sin K} \left[\sin(2e + K) - \sin(2f - K) \right] \right\} \\
&= \frac{1}{2} a_B^2 \left[n + \frac{1}{2 \sin K} (\sin 2e \cos K + \cos 2e \sin K - \sin 2f \cos K + \cos 2f \sin K) \right] \\
&= \frac{1}{2} a_B^2 \left\{ n + \frac{1}{2} [\cos 2e + \cos 2f + \cotg K (\sin 2e - \sin 2f)] \right\} \\
&= \frac{1}{2} a_B^2 \left\{ n + \frac{1}{2} [2\cos^2 e - 1 + 2\cos^2 f - 1 + \cotg K (2\sin e \cos e - 2\sin f \cos f)] \right\} \\
&= \frac{1}{2} a_B^2 [n - 1 + \cos^2 e + \cos^2 f + \cotg K (\sin e \cos e - \sin f \cos f)]
\end{aligned}$$

Avec $a_B \cos f = \phi_B(x_F)$ et $a_B \cos e = \phi_B(x_E)$ par (32), $\ell_B = (n - 1)D$ longueur de la branche B et en donnant à $\frac{d}{d\eta}$ le même sens que précédemment (20), on obtient pour le produit DS_B :

$$\begin{aligned}
DS_B &= \frac{1}{2} a_B^2 (n - 1)D + \frac{1}{2} D a_B^2 (\cos^2 e + \cos^2 f) + \frac{1}{2} D a_B^2 \cotg K (\sin e \cos e - \sin f \cos f) \\
&= \frac{1}{2} a_B^2 \ell_B + \frac{1}{2} D [\phi_B^2(F_B) + \phi_B^2(E_B)] + \frac{D}{2K} \cotg K \left\{ \left[\phi_B \frac{d\phi_B}{d\eta} \right]_{E_B} + \left[\phi_B \frac{d\phi_B}{d\eta} \right]_{F_B} \right\}
\end{aligned}$$

En sommant sur toutes les branches, on a:

$$D \sum_B \left[S_B - \frac{1}{2} \phi_B^2(F_B) - \frac{1}{2} \phi_B^2(E_B) \right] = \frac{1}{2} \sum_B a_B^2 \ell_B$$

étant donné que

$$\frac{D}{2K} \cotg K \sum_B \left\{ \left[\phi_B \frac{d\phi_B}{d\eta} \right]_{E_B} + \left[\phi_B \frac{d\phi_B}{d\eta} \right]_{F_B} \right\} = 0$$

par suite de la condition de conservation (13) aux points de branchements, et que les contributions des bouts libres sont nulles (14).

Par la condition de normalisation, (19) on a donc:

$$D \sum_B \left[\sum_{r=1}^n \phi_B^2(Q_r) - \frac{1}{2} \phi_B^2(F_B) - \frac{1}{2} \phi_B^2(E_B) \right] = 1. \quad (33)$$

Dans la somme entre crochets, on voit qu'un point de branchement P ne contribue que par $\frac{1}{2} D \phi_B^2(P)$ à la somme partielle sur une branche; donc, pour les points du réseau où m branches se joignent, leur contribution globale à la somme sur toutes les branches, sera:

$$\frac{1}{2} m D \phi_B^2(P).$$

Les autres atomes ou atomes ordinaires reliés à deux autres atomes (réels ou fictifs) ne contribuent au total que pour $D \phi_B^2(P)$ ou $\frac{1}{2} 2D \phi_B^2(P)$. Donc quelle que soit la "qualité" des atomes P du réseau, l'équation (33) pourra donc s'écrire:

$$\sum_{P=1}^N \frac{m}{2} D \phi^2(P) = 1.$$

Avec

$$\phi_P = D^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{2} \right) \phi(P)$$

par la définition (29), on a alors

$$\sum_{P=1}^N \phi_P^2 = 1 \text{ et donc } \Phi^* \Phi = 1.$$

Φ est bien le vecteur propre électron-libre normalisé.

3 - Forme matricielle du problème électron-libre.

- Soit $\phi_B(x_B)$ la valeur prise par la fonction propre $\phi(x)$ en un point x_B du réseau. Sur la même branche, en un point distant de ξ arbitraire, on aura:

$$\begin{aligned}\phi_B(x_B + \xi) &= a_B \cos[k(x_B + \xi) + \delta_B] \\ &= a_B \cos[(kx_B + \delta_B) + k\xi] \\ &= a_B [\cos(kx_B + \delta_B) \cos k\xi - \sin(kx_B + \delta_B) \sin k\xi] \\ \phi_B(x_B + \xi) &= \cos k\xi \phi_B(x_B) + \frac{1}{k} \sin k\xi \left(\frac{d\phi}{dx_B} \right)_{x_B}\end{aligned}$$

- Si on applique cette relation aux m atomes P_1, P_2, \dots, P_m situés à la distance D d'un atome R dans le réseau, on obtient sur chaque branche:

$$\phi_B(P_B) = \cos kD \phi_B(R) + \frac{1}{k} \sin kD \left(\frac{d\phi_B}{dx_B} \right)_R.$$

En additionnant ces m relations, on a, avec $K = kD$:

$$\sum_B \phi_B(P_B) = m \cos K \phi(R) + k^{-1} \sin K \sum_B \left(\frac{d\phi_B}{dx_B} \right)_R$$

Avec la condition de conservation (13), le deuxième terme de droite s'annule et l'on a donc:

$$\phi(P_1) + \phi(P_2) + \dots + \phi(P_m) - m \cos K \phi(R) = 0 \quad (34)$$

- Pour chaque atome du réseau on a une relation de ce genre et l'on obtient donc un système de N équations linéaires homogènes pour les composantes $\phi_{(1)}, \phi_{(2)}, \dots, \phi_{(N)}$ du vecteur électron-libre Φ . Ceci peut donc s'écrire

$$F\Phi = 0 \quad (35)$$

où F est la matrice des coefficients des N relations (34).

Plus explicitement, si l'atome i est relié à l'atome j dans le réseau, il apparaît des termes $F_{ij} = F_{ji} = 1$ et pour un atome i relié au total à m atomes, le terme diagonal sera:

$$F_{ii} = -\frac{m}{2} F \text{ avec } F = 2\cos K.$$

- Dès à présent le problème électron-libre peut être considéré comme résolu, puisque à partir de l'équation (35), il suffit de trouver les valeurs propres $F_n = 2\cos K_n$ solutions de l'équation séculaire $|F| = 0$. Toutefois, en pratique, pour un réseau électron-libre dépourvu de symétrie et comportant plus d'une dizaine d'atomes, une telle méthode s'avère difficilement exploitable.

- A l'aide de la matrice T et du vecteur propre électron-libre normalisé Φ (26,27,28) on peut poser le problème matriciel sous une deuxième forme plus intéressante pour le traitement mathématique d'un cas quelconque.

On a :

$$(35) \quad F\Phi = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} F_{ij} = 0 & \text{atome } i \text{ et } j \text{ non reliés} \\ F_{ij} = 1 & \text{atome } i \text{ et } j \text{ reliés} \\ F_{ii} = -\frac{m}{2}F & \text{atome } i \text{ relié à } m \text{ atome} \\ & \text{(réels ou fictifs)} \end{cases}$$

$$(27) \quad \Phi = D^{\frac{1}{2}} T^{-1} \phi$$

où T est une matrice diagonale avec $T_{ii} = (2/m)^{\frac{1}{2}}$ pour un atome i relié à m atomes (28).

- D'où :

$$F \left[D^{\frac{1}{2}} T T^{-1} \right] \Phi = 0$$

$$F T \Phi = 0$$

$$T F T \Phi = 0$$

$$\left[T F T + F I \right] \Phi = F \Phi \quad \text{avec}$$

$$F = 2 \cos K$$

I = matrice unité.

- En appelant \mathcal{F} la matrice $\left[T F T + F I \right]$ le problème matriciel s'écrit alors :

$$\boxed{\mathcal{F} \Phi = F \Phi} \quad (36)$$

la structure de \mathcal{F} étant donnée par :

$$\mathcal{F}_{ij} = [T F T]_{ij} + F \delta_{ij}$$

$$\mathcal{F}_{ij} = T_{ii} F_{ij} T_{jj} + F \delta_{ij}$$

$$\text{avec } \delta_{ij} = \begin{cases} = 0 & i \neq j \\ = 1 & i = j \end{cases}$$

D'où $\mathcal{F}_{ij} = 0$ pour $F_{ij} = 0$ c.-à-d. si les atomes i et j ne sont pas reliés.

- Pour les éléments diagonaux on a:

$$F_{ii} = T_{ii} F_{ii} T_{ii} + F.$$

Si l'atome i est relié à m atomes, on obtient:

$$F_{ii} = (2/m)^{\frac{1}{2}} (-m F/2) (2/m)^{\frac{1}{2}} + F = 0$$

donc les termes diagonaux de la matrice F sont nuls. Si l'atome j est relié à n atomes, on aura pour les éléments extradiagonaux non nuls:

$$F_{ij} = (2/m)^{\frac{1}{2}} \times (1) \times (2/n)^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

$$F_{ij} = \frac{2}{(m \times n)^{\frac{1}{2}}}$$

Le problème ainsi posé (équation 36) constitue un problème aux valeurs propres classiques. La matrice topologique étant une matrice réelle symétrique, ses valeurs propres F_n sont réelles ($F_n = 2\cos K_n < 2$) et, de plus, les vecteurs propres ϕ_n appartenant à différentes valeurs propres sont mutuellement orthogonaux. Avec la condition de normalisation (30), ces vecteurs sont entièrement déterminés et l'on a la relation:

$$\phi_n^* \phi_m = \sum_{p=1}^N \phi_{np} \phi_{mp} = \delta_{nm}$$

analogue à la relation de normalisation et d'orthogonalité des différentes fonctions d'ondes $\phi(x)$:

$$\int_{\mathcal{L}} \phi_n(x) \phi_m(x) dx = \delta_{nm}.$$

Cette façon matricielle de poser le problème électron-libre, que nous avons généralisé ici au cas de points de branchements avec un nombre quelconque de branches, a constitué l'innovation principale introduite par Ruedenberg et Scherr dans leur travail.

L'analogie qu'un tel traitement réseau-électron-libre peut avoir avec la méthode LCAO conventionnelle devient plus sensible puisque le point de départ pour l'application des deux méthodes réside dans la détermination d'une matrice topologique caractéristique de la molécule étudiée.

4- Résolution du problème électron-libre et application:

a) Niveaux d'énergie et spectre d'absorption.

- Pour un réseau électron-libre comportant N atomes, la première étape des calculs FEMO est de déterminer la matrice \mathbf{F} ($N \times N$) caractéristique de ce réseau suivant les règles (37).

En résolvant l'équation séculaire $|\mathcal{F} - F\mathbf{I}| = 0$ correspondant à l'équation (36), on obtient ensuite les N valeurs propres $F_n = 2\cos K_n$ et donc N valeurs de K_n , $0 \leq K_n \leq \pi$, d'où l'on déduit les valeurs propres de l'énergie:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mD^2} K_n^2 = E_D K_n^2.$$

Les vecteurs propres normalisés ϕ_n sont alors obtenus par (36) et l'on peut ensuite calculer la forme analytique des fonctions d'onde $\phi_n(x)$ décrivant le mouvement des électrons π du réseau, grâce aux équations (29) et (25), qui permettent de déduire les vecteurs propres ϕ_n , puis les phases δ_{Bn} et les amplitudes a_{Bn} sur chaque branche.

- La molécule comportant N électrons π , la moitié des N niveaux E_n les plus bas est doublement occupée à l'état fondamental; si N est impair, le dernier niveau est à demi rempli.

Les excitations des électrons des plus hauts niveaux occupés aux plus bas niveaux vides donnent le spectre des électrons π du réseau conjugué de la molécule.

L'énergie d'excitation ΔE correspondant à la transition électronique entre deux niveaux E_m et E_n est donnée par:

$$\Delta E = E_m - E_n = E_D \Delta(K^2) \quad (38)$$

avec $\Delta(K^2) = K_m^2 - K_n^2$ et le nombre d'onde correspondant à cette transition par:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c D^2} \Delta(K^2) = \frac{1}{\lambda_D} \Delta(K^2) \quad (39)$$

$$\text{avec } \lambda_D = \frac{8\pi^2 m c D^2}{h}$$

b) Forces oscillatrices (oscillator strengths)

Les intensités des transitions électroniques entre des états d'énergie différents étant proportionnelles aux forces oscillatrices correspondant à ces transitions, il est d'intérêt d'obtenir leurs valeurs pour avoir l'allure approximative du spectre.

Le nombre d'électrons π du réseau électron-libre étudié étant supposé pair et égal à $2M$, l'état fondamental est alors décrit pour sa partie spatiale, par un seul produit antisymétrique des M orbitales moléculaires (5) $\Phi_n(x,y,z) = f(y,z)\phi(x)$ les plus basses en énergie, toutes doublement occupées:

$$\psi = A\{(\Phi_1)^2(\Phi_2)^2 \dots (\Phi_M)^2\} \quad (40)$$

où A est l'antisymétriseur.

Les états singulets excités correspondant à l'excitation d'un seul électron d'une des orbitales Φ_n à une des orbitales excitées Φ_v seront de même décrits par un seul produit antisymétrique:

$$\psi_s = \psi_{nv} = A\{(\Phi_1)^2(\Phi_2)^2 \dots (\Phi_n)^1 \dots (\Phi_M)^2 (\Phi_v)^1\} \quad (41)$$

en négligeant toute interaction de configuration.

- La force oscillatrice f_s [22,34] associée à la transition entre ces deux niveaux est alors:

$$f_s = \frac{8\pi^2 mcG}{3 h} \quad \nu D_s = 1.085 \times 10^{-5} \nu D_s \quad (42)$$

où ν est la fréquence de la bande d'absorption exprimée en cm^{-1} et D_s la force du dipôle exprimée en \AA^2 .

- La force du dipôle D_s est reliée au moment de transition Q_s par:

$$D_s = Q_s^2 \quad \text{avec} \quad Q_s = (\psi_0 | \sum_i \mathbf{R}_i | \psi_s) \quad (43)$$

où \mathbf{R}_i est le vecteur position du $i^{\text{ème}}$ électron mesuré à partir d'une origine arbitraire. Pour les états singulets on a:

$$Q_s(n, \nu) = \sqrt{2} \times q(n, \nu) \quad (44)$$

$$\text{où} \quad q(n, \nu) = \int \phi_n \left[\sum_i \mathbf{R}_i \right] \phi_\nu \, dV$$

est le moment de transition orbitale [35].

- Par une méthode d'intégration numérique dérivée par Ham et Rudenberg [35], on obtient:

$$q(n, \nu) = \sum L_P \phi_n(P) \phi_\nu(P) \mathbf{R}_P$$

où $L_P = \frac{m}{2}$ pour un atome P relié à m autres atomes du réseau et \mathbf{R}_P est le vecteur position du $P^{\text{ième}}$ atome.

En passant du vecteur propre électron-libre ϕ au vecteur propre électron-libre normalisé Φ par la relation (29):

$$\phi_P = D^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \Phi(P),$$

on obtient

$$q(n,v) = \sum_P \phi_{nP} \phi_{vP} R_P \quad (45)$$

Donc une fois les différents vecteurs électron-libre normalisés déterminés, on peut calculer les forces oscillatrices f des diverses transitions du spectre pourvu que l'on connaisse la géométrie du réseau électron-libre.

c) Populations atomiques et populations de liaisons

Soient M_+ et M_- les points situés à mi-distance sur les liaisons d'un atome P , on définit [29] la population atomique $a(P)$ autour de P par:

$$a(P) = \sum_{n=0}^{\text{occ.}} g_n \int_{M_-}^{M_+} \phi^2(x) dx \quad (46)$$

avec $g_n = 0, 1, 2$ suivant le nombre d'électrons occupant l'orbitale $\phi_n(x)$.

Pour un atome J joint à trois autres, on a de même:

$$a(J) = \sum_{n=0}^{\text{occ.}} g_n \sum_{B=1}^3 \int_J^{M_B} \phi_{Bn}^2(x_B) dx_B \quad (47)$$

où M_B est situé à mi-liaison sur la branche B.

En intégrant (46), on obtient [31,36]:

$$a(P) = D \sum_{n=0}^{\text{occ}} g_n \phi_n^2(P) + \delta a(P) \quad (48)$$

avec

$$\delta a(P) = \sum_{n=0}^{\text{occ}} g_n \left[1 - \frac{\sin k_{nD}}{k_{nD}} \right] \left[\frac{a_{Bn}^2}{2} - \phi_n^2(x_P) \right] \quad (49)$$

En négligeant le terme $\delta a(P)$ qui en pratique se révèle être très petit par rapport à $a(P)$ [31,36], on a:

$$a(P) \approx D \sum_{n=0}^{\text{occ}} g_n \phi_n^2(P). \quad (50)$$

En procédant de la même manière pour l'équation (47), on obtient:

$$a(J) \approx \frac{3}{2} D \sum_{n=0}^{\text{occ}} g_n \phi_n^2(J) \quad (51)$$

En tenant compte de l'équation (29) permettant de passer du vecteur propre électron-libre au vecteur propre électron-libre normalisé, (50) et (51) donnent:

$$a(P) \approx \sum_{n=0}^{\text{occ}} g_n \phi_{nP}^2 \quad (52)$$

quel que soit P , et pour la population totale en électron π , par (30) on a alors:

$$N = \sum_P a(P) \quad (53)$$

D'une façon identique, la population de liaison $b(P,Q)$ entre les atomes P et Q peut être définie par:

$$b(P,Q) = \sum_{n=0}^{\text{occ}} g_n \int_P^Q \phi_n^2(x) dx \quad (54)$$

d'où l'on obtient par intégration:

$$b(P,Q) \approx D \sum_n g_n (1 + \cos K_n)^{-1} \times \frac{1}{2} [\phi_n(P) + \phi_n(Q)]^2 \quad (55)$$

en négligeant un terme $\delta b(P,Q)$ très petit [36].

IV- APPLICATION DU MODELE ELECTRON-LIBRE
A LA CHLOROPHYLLE a ET AUX COMPLEXES
CHLOROPHYLLE/DIOXANE ET CHLOROPHYLLE/BENZOQUINONE

IV- APPLICATION DU MODELE ELECTRON-LIBRE A LA CHLOROPHYLLE a ET AUX COMPLEXES CHLOROPHYLLE/DIOXANE ET CHLOROPHYLLE/BENZOQUINONE

Dans ce chapitre, on présente les calculs effectués et les résultats obtenus dans le cadre de ce travail à partir de la théorie des orbitales moléculaires électron-libre exposée au chapitre précédent.

Notre approche du problème a été menée comme suit:

- 1- A partir de la structure de la chlorophylle a et de son spectre d'absorption expérimental, on étudie la validité de la méthode FEMO et sa sensibilité à des changements de structure moléculaire.
- 2- La méthode FEMO ayant été positivement testée pour la chlorophylle a, on se propose de confirmer théoriquement un modèle d'interaction chlorophylle/dioxane mis de l'avant à la suite de constatations expérimentales. Le critère de validité du modèle étant, comme pour la chlorophylle a, que le spectre d'absorption calculé soit en accord avec le spectre expérimental existant.

- 3- En supposant un modèle d'interaction analogue à celui confirmé précédemment, on utilise la méthode FEMO pour prédire le spectre d'absorption d'un complexe hypothétique chlorophylle/benzoquinone, le spectre d'absorption d'un tel complexe n'ayant pas encore pu être déterminé expérimentalement. Un bref résumé du programme de calcul employé précède ces divers développements.

A - CALCUL FEMO

Lorsqu'on suppose que le potentiel créé par le squelette des liaisons σ demeure constant tout le long du réseau électron-libre d'une molécule donnée, les calculs FEMO permettant entre autres de déduire son spectre d'absorption se ramènent aux étapes qui suivent:

1 - Détermination de la matrice topologique F symétrique de l'équation (36) qui représente le réseau.

Si l'on numérote les N atomes du réseau de 1 à N , on obtient les termes F_{ij} suivant les règles (37), ou plus explicitement, en dénommant par "ordinaire", "joint" et "croix" les atomes reliés respectivement à 2, 3 et 4 atomes réels ou fictifs, on a:

$F_{ij} = 0$ si les atomes i et j ne sont pas reliés.

Autrement: $F_{ij} = 1$ atome i et j "ordinaires".

$F_{ij} = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$ atome i "ordinaire", j "joint".

$F_{ij} = \frac{2}{3}$ atome i et j "joints".

$F_{ij} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$ atome i "ordinaire", j "croix".

$F_{ij} = \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$ atome i "joint", j "croix".

$F_{ii} = 0$ quels que soient les atomes.

- 2 - Calcul des valeurs propres $F_n = 2\cos K_n$ de l'équation (36). Ceci est effectué en deux étapes lors du traitement par l'ordinateur:
 - a) Tridiagonalisation de la matrice F par la méthode de Householder [37].
 - b) Détermination des valeurs propres par la méthode de bisection de Wilkinson [38]. Lors des premiers calculs, on a d'abord utilisé la méthode de factorisation LL^T [38] dans cette étape; les résultats étaient identiques, mais la convergence bien plus lente.
- 3 - Obtention des niveaux d'énergie E_n à partir des N valeurs propres F_n par (23). La distance $D = 1,40 \text{ \AA}$ entre atomes voisins a été choisie vu que c'est la distance moyenne généralement admise dans les cycles conjugués et que cela correspond approximativement à la moyenne des distances entre atomes dans les cycles porphyriques.
- 4 - Calcul des longueurs d'onde du spectre d'absorption par (38), (39), les résultats étant donnés en cm^{-1} et nm qui sont parmi les unités les plus employées par les spectroscopistes.
- 5 - Calcul des vecteurs propres électron-libre normalisés Φ_n de (36). Cette étape est accomplie par la méthode de triangulation de Gauss [39] pour un système d'équations linéaires. Le système étant homogène, la condition de normalisation (30) permet de lever l'indétermination.

6 - Calcul des forces oscillatrices f des diverses transitions par (42), (43), (44), (45); pour cette partie il faut connaître les coordonnées des atomes du réseau électron-libre.

7 - Calcul des vecteurs propres électron-libre ϕ_n de (24) donnant la valeur de la fonction d'onde au niveau de chaque atome par (29) où:

$$\phi_{(P)} = D^{-\frac{1}{2}} \phi_P \quad \text{atome P "ordinaire"}$$

$$\phi_{(P)} = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} D^{-\frac{1}{2}} \phi_P \quad \text{atome P "joint"}$$

$$\phi_{(P)} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} D^{-\frac{1}{2}} \phi_P \quad \text{atome P "croix".}$$

8 - Détermination des amplitudes a_{Bn} et des phases δ_{Bn} par les relations (25). Ce calcul nécessite que l'on indique le choix arbitraire des atomes des coordonnées $x_B = 0$ et $x_B = D$ sur chaque branche.

9 - Calcul des populations atomiques et des populations de liaison par les équations (52) et (55) respectivement.

L'organigramme des calculs FEMO en 9 étapes est présenté au tableau 1 qui suit, le programme complet est donné en appendice.

Avant de passer à la chlorophylle, le programme fut vérifié pour l'anthracène. Les valeurs propres ainsi que les longueurs d'onde des principales transitions furent calculées sans tenir compte des simplifications possibles pour raisons de symétrie, et trouvées en accord avec les calculs de Scherr [40].

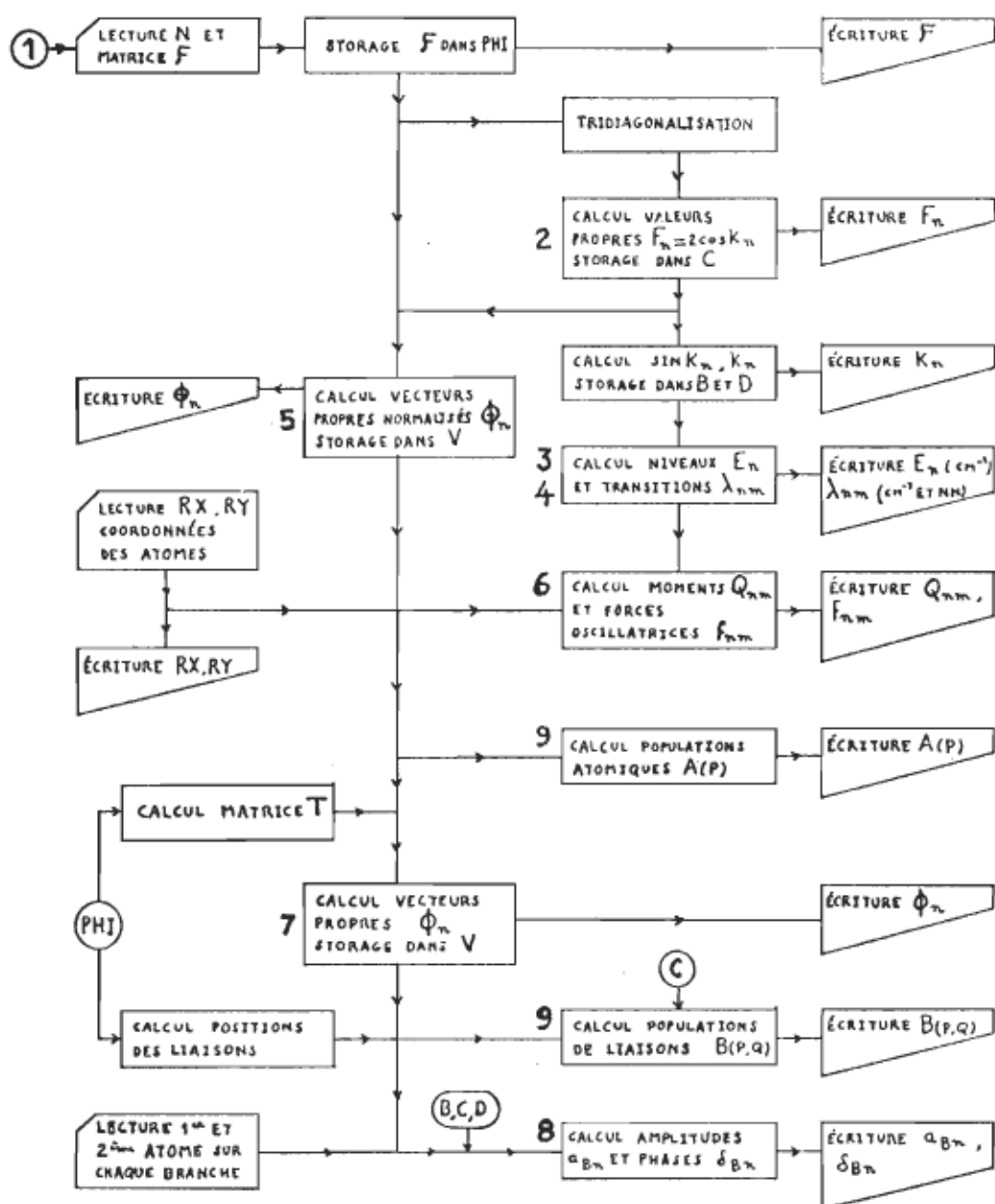


Tableau - 1 Organigramme des calculs FEMO.
Les chiffres 1,2,...,9 correspondent aux 9 étapes de calcul; les lettres B,C,D, PHI se réfèrent aux quantités mises en mémoire aux adresses B,C,D, PHI.

B - SPECTRE D'ABSORPTION DE LA CHLOROPHYLLE a

1 - Structure de la chlorophylle a.

La structure de la chlorophylle a est en général représentée à l'aide de la formule développée de la figure 3 [41], mais, par suite des possibilités de résonnance dues au système conjugué formé par les électrons π de cette molécule, et aussi à cause de la présence d'un magnésium chélaté au centre du cycle porphyrique, on rencontre très souvent d'autres formules [42,43,44,45,46,47,48].

On peut ainsi considérer que la chlorophylle a résonne entre les neuf formules mésomères présentées à figure 7, la position des liaisons reliant le magnésium au cycle porphyrique constituant la principale modification d'une formule à l'autre. En conséquence de cette résonnance, les électrons π sont pratiquement libres de se déplacer sur tout le coeur porphyrique central de la chlorophylle a, et une telle délocalisation justifie une approche de la chlorophylle par le modèle électron-libre.

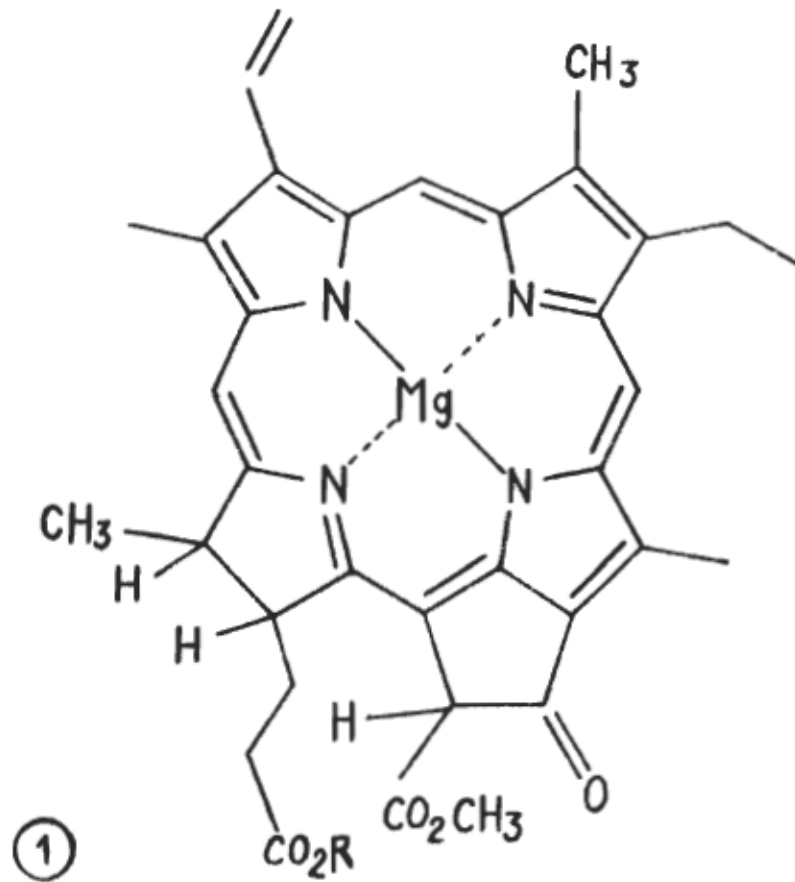


Figure 7. Formules mésomères de la chlorophylle a.
(R: groupement phytyle)

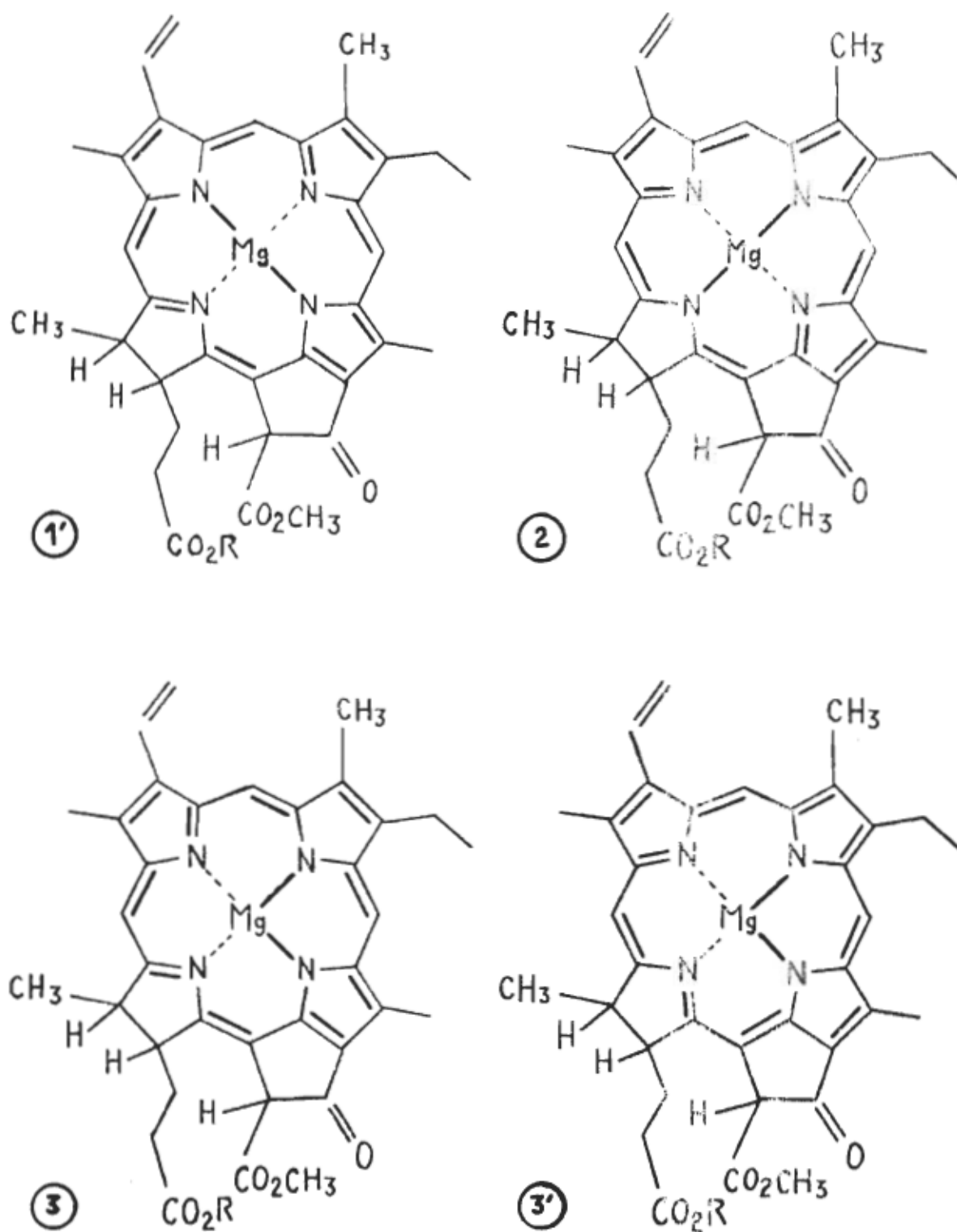


Figure 7. Formules mésomères de la chlorophylle a.

(R: groupement phytyle)

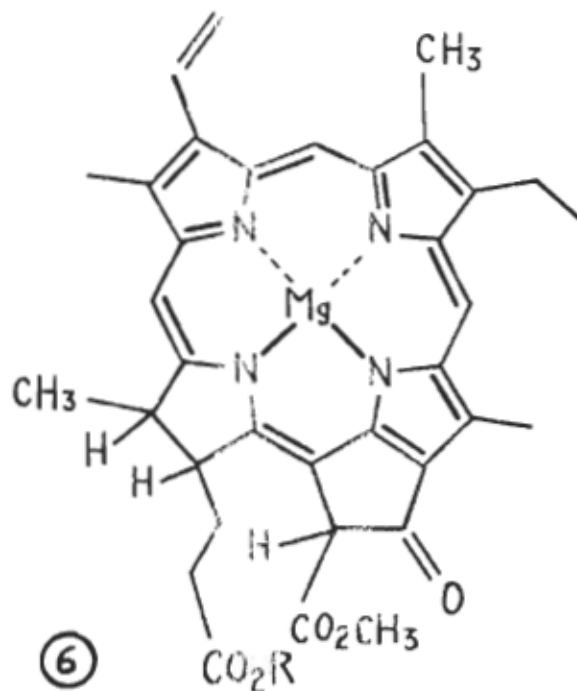
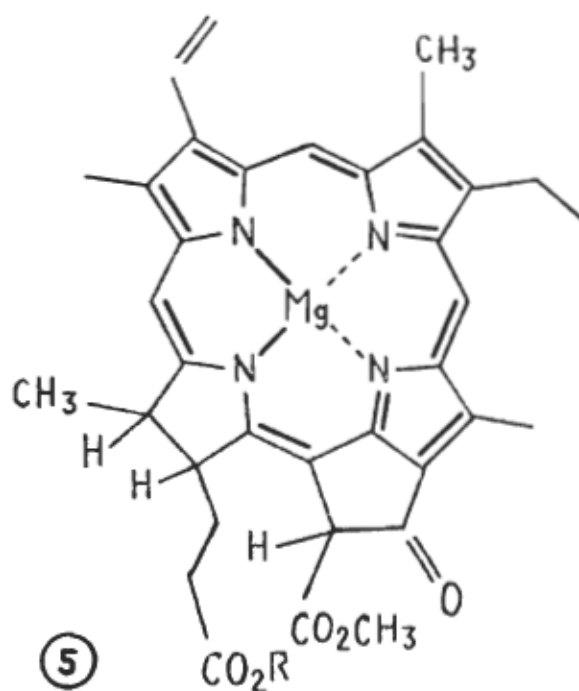
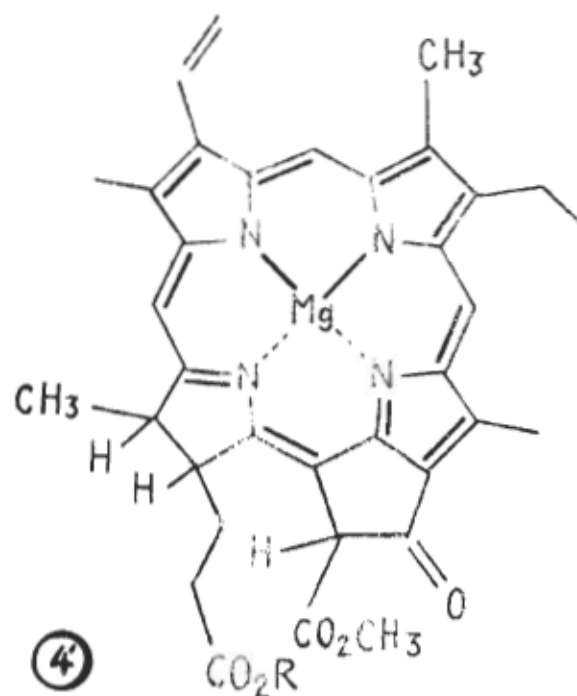
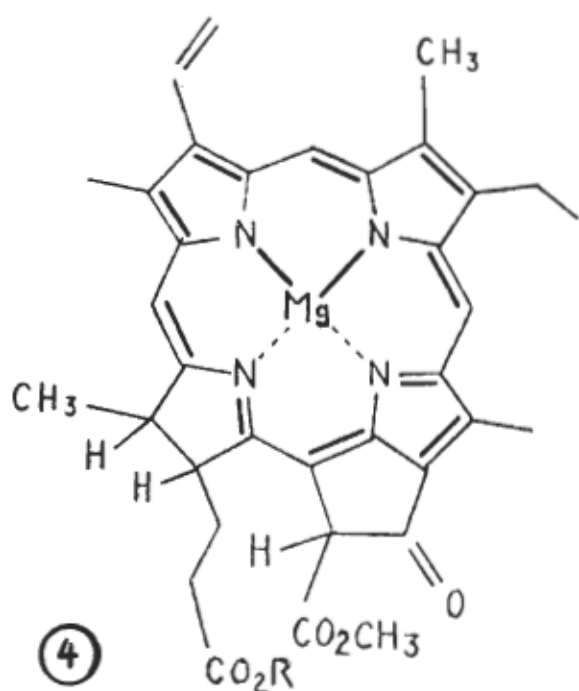


Figure 7. Formules mésomères de la chlorophylle a.
(R. groupement phytyle)

2 - Rôle du magnésium central.

L'importance primordiale du magnésium dans la chlorophylle provient du fait que la formation de complexes de la chlorophylle est liée aux propriétés de coordination de cet atome [45].

Les chlorophylles sont des chélates magnésiens dans lesquels le magnésium a un nombre de coordinance de quatre. La formule la plus généralement admise est celle représentée à la figure 8a où deux des azotes pyrroliques situés diagonalement sont liés par covalence au magnésium et les deux autres lui sont liés par coordinance. Dans notre traitement FEMO, ce dernier type de liaison est supposé trop faible dans la chlorophylle pour produire une interaction suffisante qui permette au nuage des électrons π de s'étendre le long de ces liaisons; par contre, les diverses possibilités de résonnance mésomériques illustrées précédemment, et le fait que le coeur prophyrique enserrant le magnésium soit pratiquement plan [12], favorisent l'extension du nuage des électrons π de la chlorophylle qui peut alors englober le magnésium central. Le réseau électron-libre de la figure (8b) décrit une telle situation.

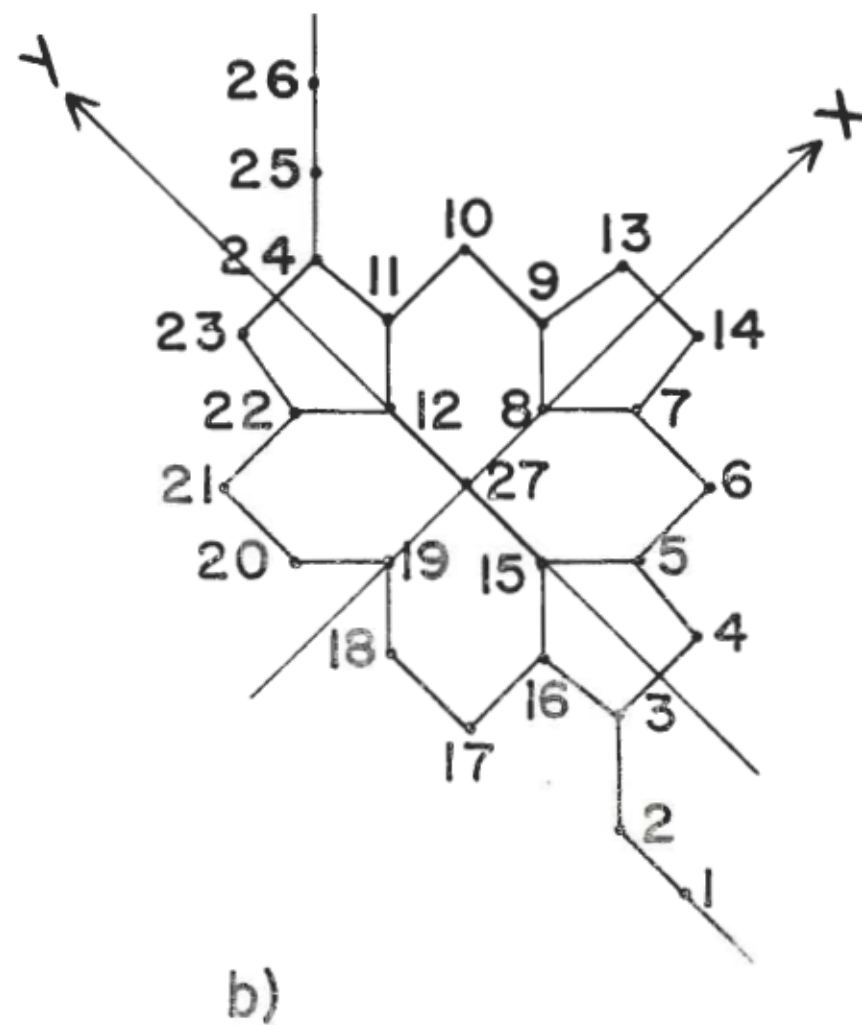
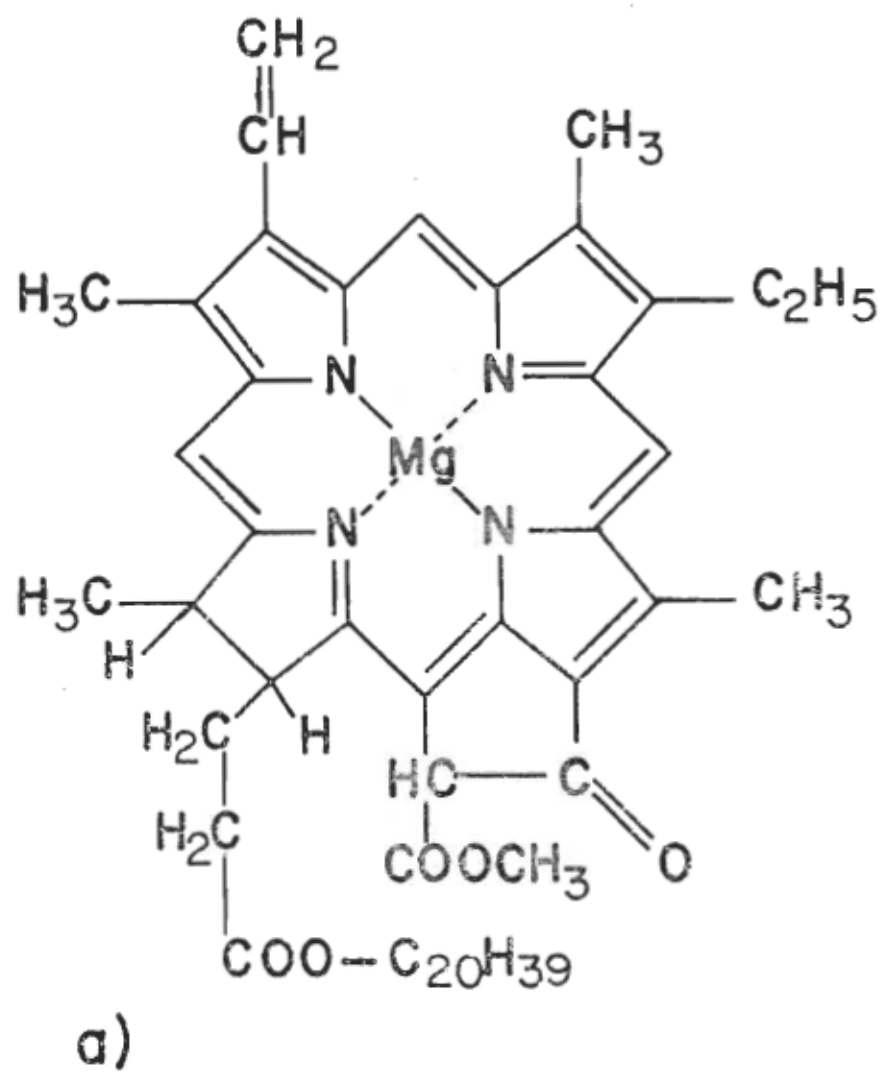


Figure 8. Chlorophyll a

a) Structure

b) Réseau électron-libre

3 - Nombre d'électrons π du réseau électron-libre.

Après avoir déterminé le réseau électron-libre le plus plausible pour la chlorophylle a, à partir de la structure expérimentale de cette molécule, il importe de dénombrer les électrons π qui se déplacent le long de ce réseau pour effectuer les calculs FEMO menant à son spectre d'absorption. Chacune des douze double-liaisons apporte une contribution de deux électrons et en plus chacun des azotes qui sont reliés au magnésium peuvent aussi contribuer pour deux électrons. Ainsi, nous pourrions attendre un total de 28 électrons π dans le réseau. Mais, d'autre part, la chlorophylle a montre des caractéristiques aromatiques et donc nous devrions nous attendre à ce que la règle des $4m - 2$ électrons de Hückel s'applique pour un total de 26 électrons. Ceci impliquerait que chacun des atomes d'azote ne contribue que pour un électron. Nos résultats semblent supporter la règle de Hückel puisque les bandes d'absorption qui seraient dues aux deux électrons π supplémentaires ne sont pas observées expérimentalement. Néanmoins nous avons effectué nos calculs sur la base de 28 électrons π et en présentant nos résultats nous indiquons par une astérisque chaque bande d'absorption qui serait absente si le réseau ne contenait que 26 électrons π . Ce nombre de 26 électrons π se trouve d'ailleurs corroboré par les calculs SCMO.PPP de Song [49] et Weiss [18], dans lesquels l'ion central Mg^{2+} n'est pas considéré explicitement. Comme ils donnent une densité de charge totale égale à 28 électrons π , ceci ferait un total net de 26 électrons π pour la chlorophylle a.

Tableau - 2

Spectre d'absorption de la chlorophylle a calculé par la méthode FEMO pour le modèle de la figure 8b; longueurs d'onde λ (nm) des diverses transitions, forces oscillatrices correspondantes f , ϵ coefficient d'extinction molaire.

Chlorophylle <u>a</u> (expérimental) [50]		Chlorophylle <u>a</u> (calculé)	
λ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ (nm)	f
-	-	754*	0.44
661	86.2	659	0.34
-	-	-	-
615	12.6	612*	0.20
575	6.8	607	0.13
530	3.4	548	0.06
-	-	512	0.32
-	-	-	-
428	113.	434	0.35
-	-	415	0.12
409	71.	411	0.33

* Cette bande disparaît si le réseau de la chlorophylle a ne comporte que 26 électrons π au lieu de 28.

4 - Résultats: spectre d'absorption de la chlorophylle a.

Les longueurs d'onde et les forces oscillatrices des principales transitions du spectre d'absorption de la chlorophylle, calculées à partir de la méthode FEMO en utilisant le réseau de la figure 8b sont présentées dans la deuxième colonne du tableau 2. Les valeurs calculées sont en assez bon accord avec le spectre d'absorption expérimental présenté dans la première colonne de la même table. L'accord est particulièrement bon pour les bandes intenses et expérimentalement bien déterminées Q_y et B à 661 et 428 nm respectivement. Cependant, la transition calculée à 512 nm, avec une force oscillatrice de 0.32, n'a pas de contrepartie expérimentale et doit être considérée comme une imperfection de la méthode FEMO. La bande calculée à 754 nm avec une force oscillatrice de 0.44 est due à une transition électronique du 14ème au 15ème niveau d'énergie. Ainsi cette bande sera absente du spectre si le 14ème niveau est vide à l'état fondamental, ce qui est le cas si le réseau ne comporte que 26 électrons π . L'absence de cette bande dans le spectre expérimental pourrait provenir du manque de sensibilité de photo-multiplificateurs conventionnels dans ce domaine de longueur d'onde. Ou cette bande existe et elle devrait être trouvée, ou plus probablement le réseau électron-libre de la chlorophylle ne comprend que 26 électrons π .

Pour les bandes les plus importantes, nos résultats sont comparables à ceux de Weiss [18] avec le modèle à quatre orbitales de Gouterman, ainsi qu'aux résultats donnés par Song [49] et cités par Weiss; le tableau 3 présente cette comparaison.

Tableau -3

Comparaison des méthodes LCAO et FEMO dans leur application à la chlorophylle a. Energies d'excitation E, forces oscillatrices f, et angles de polarisation θ mesurés à partir de l'axe des X, pour les principales bandes Q_X , Q_Y et B de la Chlorophylle a.

Méthode	CI	$E_{Q_Y}(\text{cm}^{-1})$	f_{Q_Y}	θ_{Q_Y}	$E_{Q_X}(\text{cm}^{-1})$	f_{Q_X}	θ_{Q_X}	$E_B(\text{cm}^{-1})$	f_B	θ_B
SCMO-PPP. ^{a)}	4 orb.	16820	0.26	91°	18400	0.051	24°	28660	2.59	85°
	CI to 150	15990	0.21	90°	17760	0.046	24°	27440	1.78	-65°
	CI to 155	15980	0.22	91°	17760	0.052	27°	27330	1.92	-83°
	Song calc.	15720	0.33		18210	0.08	\perp	24760	3.07	
FEMO.	-	15170	0.33	-75°	18240	0.06	17°	^{b)} 23740	0.79	78°
Exptl ^{a)}	-	15100	0.23		17300	-	\perp	23260	1.1	\perp

a) Tiré de la référence [18]

b) centre de gravité calculé, voir remarque page suivante.

a) Remarque à propos du centre de gravité calculé du tableau 3.

Soient deux transitions voisines calculées à x_1 et x_2 cm^{-1} , de polarisations voisines, avec des forces oscillatrices f_1 et f_2 , leur centre de gravité est défini ici comme étant:

$$X = \frac{f_1 x_1 + f_2 x_2}{f_1 + f_2} (\text{cm}^{-1})$$

avec une force oscillatrice $f = f_1 + f_2$.

Ainsi, la bande B donnée à 23740 cm^{-1} , avec une force de 0.79 et un angle de polarisation de 78° dans le tableau 3, est obtenue des bandes calculées à 23042 cm^{-1} (434 nm), 24079 cm^{-1} (415 nm) et 24348 cm^{-1} (411 nm), avec des forces oscillatrices de 0.35, 0.12 et 0.33 et des angles de polarisation de 69° , 81° et 88° respectivement. Les angles de polarisation ont été calculés à partir des composantes Q_x et Q_y des moments de transition Q de l'équation 45.

b) Remarque sur la géométrie du réseau électron-libre.

Le calcul des moments de transition (eq.: 45) et donc des forces oscillatrices (eq.: 42) nécessite la connaissance des coordonnées des atomes du réseau électron-libre étudié dans un système d'axes conventionnels.

Pour la chlorophylle-a, la géométrie du réseau étudié est identique à celle de Weiss et de Song [18,49]. Les coordonnées des atomes ont été dérivées de celles des porphyrines [51] et figurent au tableau 4.

Les carbones vinyliques, N° 25 et 26 de la figure 8b, ont été assumées dans le prolongement de liaison CH de la porphine, à des intervalles de 1.4 Å.

La position de l'atome de carbone de l'anneau isocyclique à 5 membres, N° 2 de la figure 2b a été obtenue en supposant que ce cycle était construit sur les atomes de carbones porphyriques N° 3 et 17 avec des longueurs de liaisons identiques de 1.4 Å.

La position de l'oxygène, N° 1 de la figure 8b, a été supposée suivant la bissectrice de l'angle fait par les liaisons du cycle isocyclique et située à une distance de 1.25 Å qui correspond approximativement à la distance C = O dans les molécules conjuguées. Des erreurs survenues dans les cartes de lecture du programme pour les coordonnées de ces deux derniers atomes nous ont permis de constater que les forces oscillatrices étaient peu sensibles à des variations de coordonnées de ces atomes.

Tableau -4

Géométrie des réseaux électron-libre de la chlorophylle a; la numérotation des atomes et les axes de coordonnées correspondent à la figure 8b.

Atome	X	Y	Atome	X	Y
1	-2.28	-6.00	12	0.00	2.054
2	-2.00	-4.78	13	4.217	0.681
8	-2.054	0.000	24	0.681	4.217
9	2.839	1.098	25	1.53	5.35
10	2.444	2.444	26	2.40	6.47
11	1.098	2.839	27	0.00	0.00

5 - Sensibilité de la méthode FEMO aux différents types de liaisons azotes-magnésium .

Dans le but de vérifier le type de liaison existant entre le magnésium central et les quatre azotes pyrroliques, nous avons recommencé le calcul du spectre d'absorption de la chlorophylle a, en supposant différents modèles de liaisons azote-magnésium.

D'abord nous avons testé les cinq autres réseaux électron-libre correspondant aux autres formes mésomères possibles de la chlorophylle a telles que présentées à la figure 7. Les réseaux utilisés sont montrés à la figure 9 et les spectres obtenus sont donnés au tableau 5. On voit dans ce tableau que le spectre obtenu pour le modèle que nous avons retenu précédemment est celui qui s'accorde le mieux avec le spectre expérimental, et l'on peut admettre que le poids des autres formes résonnantes est négligeable.

Puis nous avons simulé trois autres types de liaisons entre le magnésium et les azotes: en premier quatre liaisons très fortes, puis deux liaisons fortes et deux faibles, et finalement quatre liaisons faibles. Les liaisons faibles étaient représentées par un bout libre attaché à l'atome d'azote; dans le contexte du modèle électron-libre ceci implique une mobilité partielle des électrons libres vers le magnésium central. Le dernier modèle envisagé impliquerait donc que le nuage électron-libre

serait également réparti sur les azotes et n'engloberait pas le magnésium. Les résultats de ces autres modèles de liaison présentés au tableau 6 montrent que la méthode FEMO peut faire la distribution entre les différents types de liaisons, et que seul le spectre d'absorption correspondant au modèle physique (colonne 2), tableau 5a) concorde avec l'expérience.

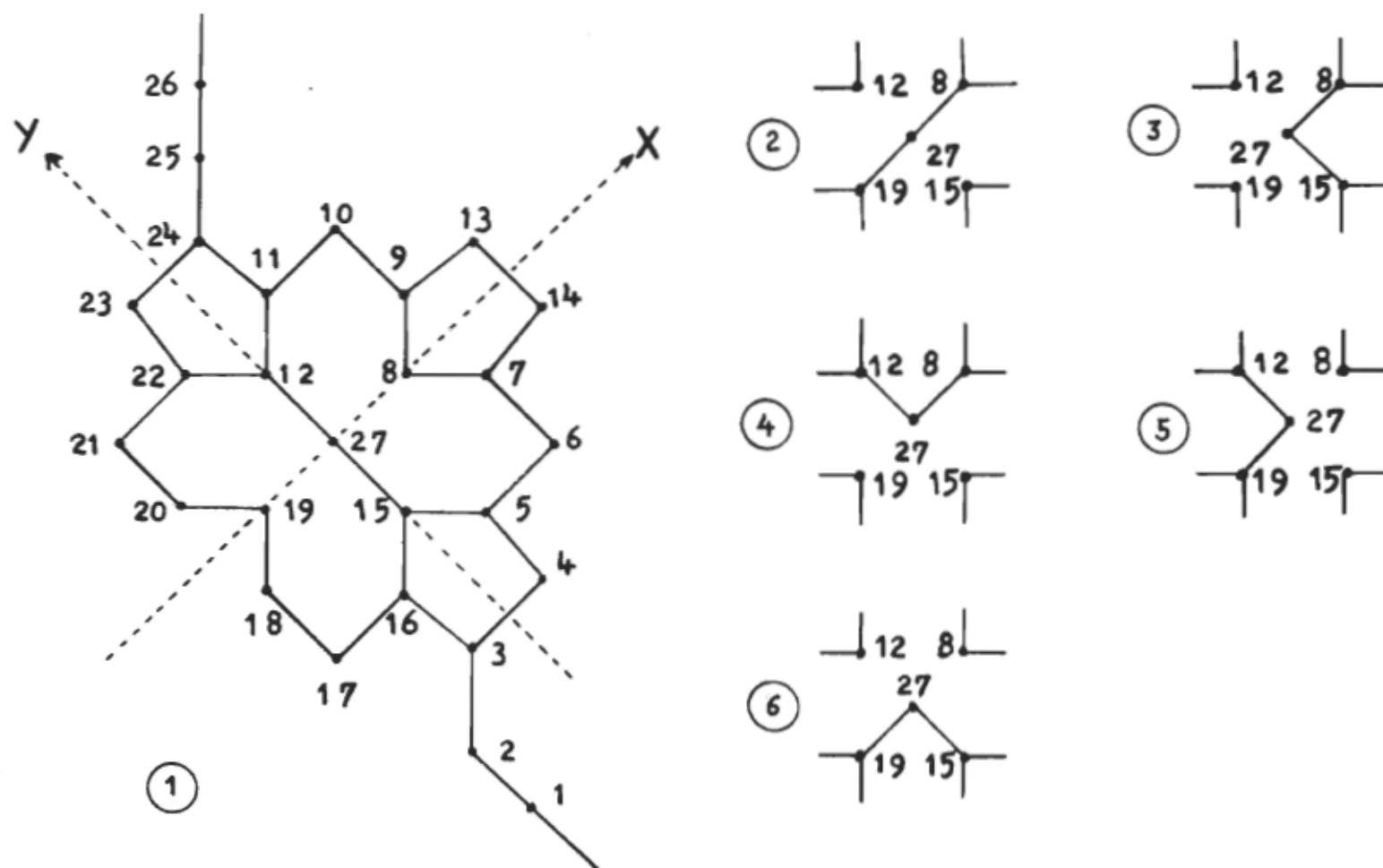


Figure 9. Réseaux électron-libre correspondant aux formes mésomères de la chlorophylle a (1,2,...,6 de la Fig. 7). Les parties non représentées sont identiques à celles du réseau 1.

Tableau 5a

Spectre d'absorption de la chlorophylle a par calcul FEMO pour les modèles de la figure 9; longueurs d'onde λ (nm), forces oscillatrices f , ϵ coefficient molaire.

Chl. <u>a</u> exptl. [50]		Chl. <u>a</u> (1)		Chl.a. (2)		Chl. <u>a</u> (3)	
λ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ (nm)	f	λ (nm)	f	λ (nm)	f
-	-	754*	0.44	721*	0.27	776*	0.23
661	86.2	659	0.34	680	0.36	719	0.49
615	12.6	612*	0.20	-	-	630	0.05
-	-	607	0.13	-	-	609*	0.16
575	6.8	-	-	550*	0.12	574	0.27
530	3.4	548	0.06	531	0.17	571	0.10
-	-	512	0.32	526	0.21	516	0.06
-	-	-	-	477	0.15	475	0.20
-	-	-	-	452	0.13	-	-
428	113.	434	0.35	432	0.14	427*	0.08
-	-	-	-	429	0.05	424	0.07
409	71.	415	0.12	-	-	409	0.10
-	-	411	0.33	-	-	-	-

*Cette bande disparaît si le réseau de la chlorophylle a ne comporte que 26 électrons π au lieu de 28.

Tableau 5b

Spectre d'absorption de la chlorophylle a par calcul FEMO pour les modèles de la figure 9; longueur d'onde λ (nm), forces oscillatrices f , ϵ coefficient d'extinction molaire.

Chl. <u>a</u>	exptl. [50]	Chl. <u>a</u> (4)	Chl. <u>a</u> (5)	Chl. <u>a</u> (6)
λ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f
-	-	850* 0.38	801* 0.21	819* 0.09
-	-	726 0.35	- -	752 0.43
661	86.2	- -	684 0.28	- -
615	12.6	629* 0.22	627* 0.26	- -
-	-	- -	597 0.10	597* 0.08
575	6.8	576 0.15	- -	591 0.08
530	3.4	558 0.37	553 0.26	560 0.30
-	-	483 0.38	461 0.14	- -
428	113.	- -	455 0.06	429 0.12
-	-	- -	- -	- -
409	71.	397* 0.14	414* 0.14	412* 0.32

*Cette bande disparaît si le réseau de la chlorophylle a ne comporte que 26 électrons π au lieu de 28.

Tableau 6

Spectre d'absorption de la chlorophylle a. Spectres calculés par la méthode FEMO pour les 4 modèles d'interaction Magnésium-Azote figurés ci-dessous; le reste des réseaux électron-libre est comme celui de la figure 8b. Longueurs d'onde λ (nm) et forces oscillatrices f des diverses transitions, ϵ coefficient d'extinction molaire.

Chl_a Exptl. [50]				
λ (nm) $\epsilon \times 10^{-3}$	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f
- -	754* 0.44	715* 0.52	824* 0.35	713 0.50
- -	- -	- -	691 0.36	- -
661 86.2	659 0.34	- -	- -	- -
- -	- -	645 0.05	633* 0.17	- -
- -	- -	- -	631 0.12	- -
615 12.6	612 0.20	- -	- -	- -
- -	607 0.13	587 0.23	- -	- -
575 6.8	- -	566* 0.14	- -	579 0.12
- -	548 0.06	549 0.06	553 0.07	- -
530 3.4	- -	- -	- -	527 0.06
- -	512 0.32	520 0.10	513 0.32	520 0.11
- -	- -	483 0.19	- -	477 0.11
- -	- -	457 0.24	453 0.28	- -
- -	- -	- -	443 0.15	411 0.16
428 113.	434 0.35	430 0.05	426 0.36	- -
- -	415 0.12	- -	- -	- -
409 71.	411 0.33	- -	- -	- -

*Cette bande disparaît si le réseau de la chlorophylle a ne comporte que 26 électrons π au lieu de 28.

6 - Contribution des différentes parties de la chlorophylle.

Pour estimer l'importance relative des diverses sections de la molécule de chlorophylle a dans le spectre d'absorption, nous présentons dans la table 7 les spectres d'absorption calculés selon la méthode FEMO de la chlorophylle a (fig. 10a), de la chlorophylle a sans le magnésium central (fig. 10b), du cycle porphyrique de la chlorophylle (fig. 10d) et finalement de la porphine (fig. 10 c). La différence entre les colonnes 2 et 3 est une mesure de l'importance du magnésium central, celle entre les colonnes 3 et 4 est due aux deux chaînes terminales conjuguées de la molécule de chlorophylle et finalement la différence entre les colonnes 4 et 5 mesure les effets de l'imperfection dans le cycle porphyrique de la chlorophylle.

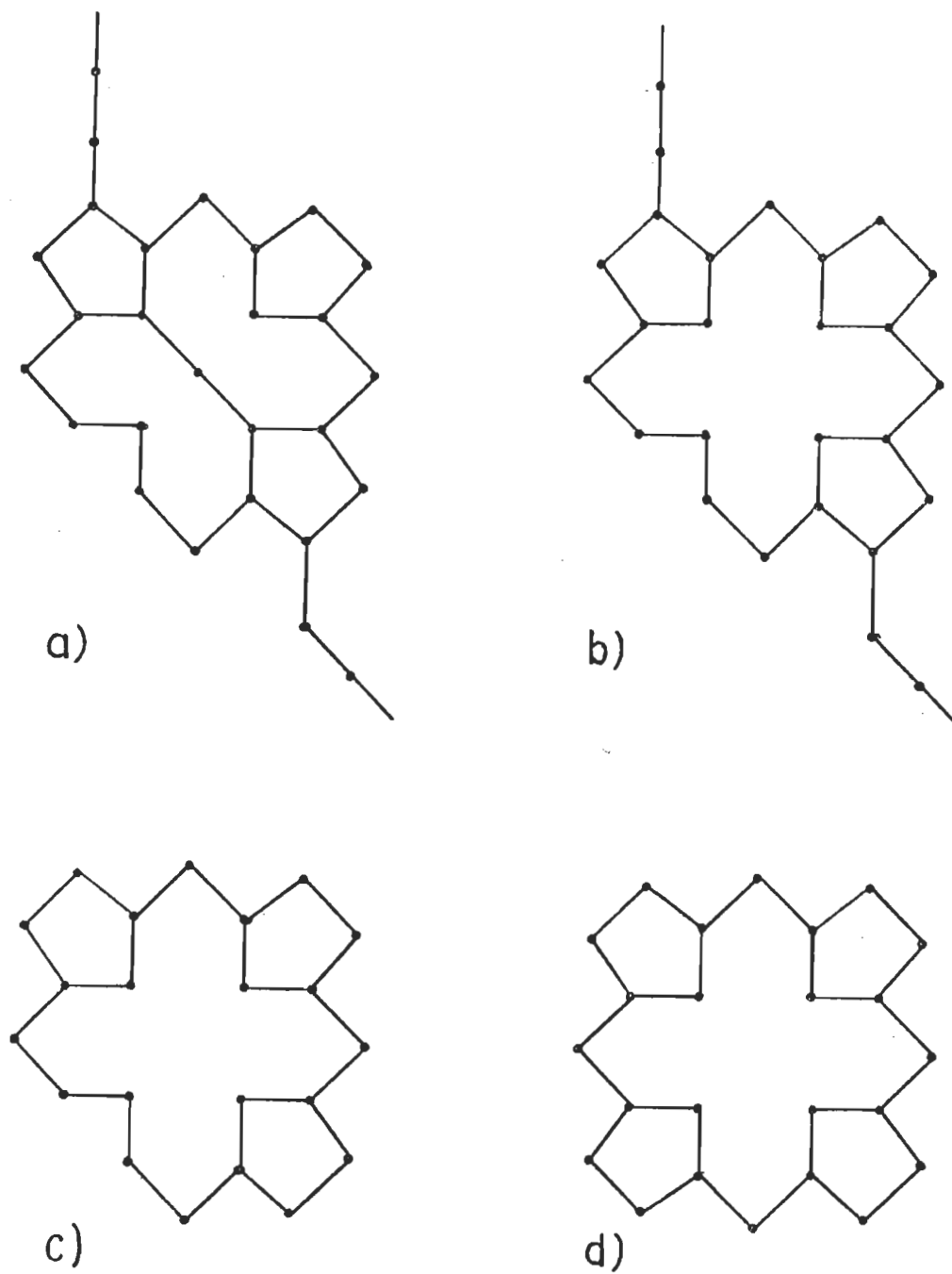


Figure 10. Réseaux électron-libre restreints
 a). Chlorophylle a, b) Chlorophylle sans magnésium central
 c) Partie porphyrique du réseau de la chlorophylle
 d) Porphine.

Tableau - 7

Spectre d'absorption de la chlorophylle a. Spectres dus aux principales sections du réseau électron-libre de la chlorophylle a, calculés par la méthode FEMO. Longueurs d'onde λ (nm) et forces oscillatrices f des diverses transitions, ϵ coefficient molaire.

Chl-a Exptl. [50]	Chl-a ^{a)}	Chl-a sans Mg ^{b)}	Cycle porphyrrique ^{c)}	Porphine ^{d)}
λ (nm) $\epsilon \times 10^{-3}$	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f
- -	- -	- -	1149 0.08	950 0.13
- -	754* 0.44	- -	782 0.08	744 0.48
661 86.2	659 0.34	674 0.60	- -	- -
615 12.6	612* 0.20	- -	- -	- -
- -	607 0.13	- -	- -	596 0.51
575 6.8	- -	- -	576 0.50	- -
- -	548 0.06	539 0.17	- -	- -
530 3.4	- -	531 0.13	- -	- -
- -	512 0.32	- -	- -	- -
- -	- -	479 0.11	487 0.49	465 0.13
428 113.	434 0.35	443 0.09	- -	450 0.83
- -	415 0.12	- -	416 0.10	- -
409 71.	411 0.33	402 0.13	- -	391 0.28

a),b),c),d) Calculé selon les modèles de la figure 10 a),b),c),d) respectivement.

*Cette bande disparaît si le réseau de la chlorophylle a ne comporte que 26 électrons au lieu de 28.

7 - Populations atomiques et populations de liaisons.

Les populations atomiques et les populations de liaison obtenues pour la chlorophylle a sont présentées à la figure 11a en comparaison avec les calculs de Weiss fig. 11b. Nos résultats pour les populations atomiques sont peu en accord avec les calculs de Weiss [18], mais l'accord relatif est assez bon pour les populations de liaison, surtout pour les liaisons les plus peuplées. Cet accord peu satisfaisant dans l'ensemble provient de la différence des modèles et des méthodes employées. L'approximation d'équivalence de tous les atomes employés dans la méthode FEMO se retrouve bien entendu dans les populations atomiques calculées.

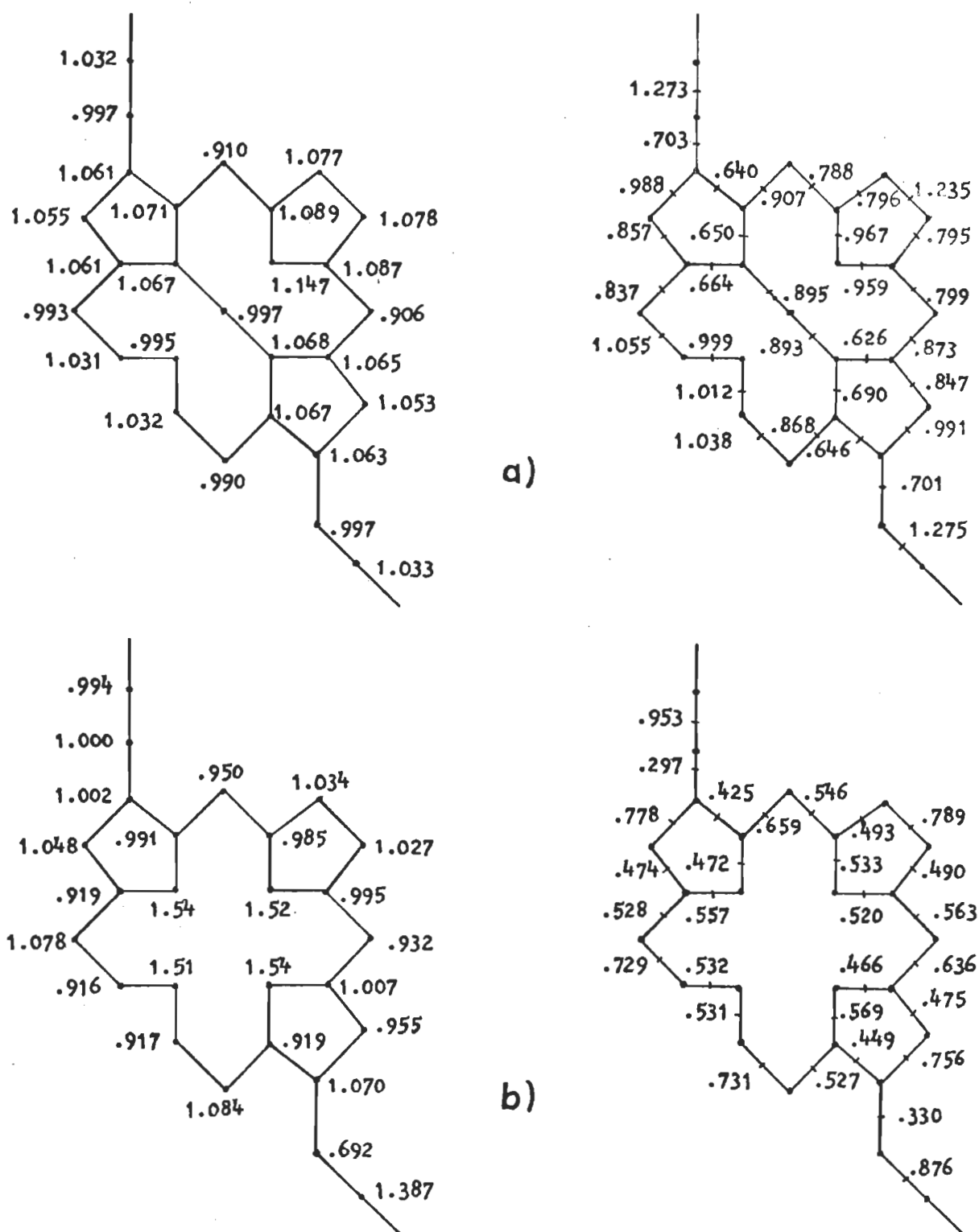


Figure 11.

- a) Populations atomiques et populations de liaisons pour la chlorophylle a selon les calculs FEMO.
- b) Densité de charges et ordre des liaisons pour la chlorophylle a selon les calculs SCMO-PPP [18].

8 - Vérification du programme de calcul.

Pour vérifier nos calculs FEMO sur la chlorophylle a avec le modèle électron-libre retenu (fig. 8), nous avons modifié complètement la numération du réseau électron-libre de la figure 8 b, dans trois essais différents. Les résultats ont été identiques à ceux obtenus avec la numération précédente; ceci était prévisible étant donné que mathématiquement cela revient à faire un nombre pair de changements de lignes ou de colonnes dans le déterminant de l'équation 36, cependant cette concordance prouve la stabilité de la méthode de traitement utilisée lors des calculs.

C - SPECTRES D'ABSORPTION DE COMPLEXES DE LA CHLOROPHYLLE

1 - Extension de la méthode électron-libre à des réseaux tridimensionnels

La plupart des applications de la théorie électron-libre ont été effectuées sur des systèmes conjugués plan, néanmoins les électrons de liaisons de divers réseaux tridimensionnels sont aussi délocalisés. Avec les complexes de la chlorophylle, on est amené à appliquer la méthode FEMO à de telles structures moléculaires tridimensionnelles.

Une telle extension n'est pas difficile à justifier; il suffit de remarquer que le réseau électron-libre est un espace de configuration unidimensionnel multiconnexe qui dépend des longueurs et surtout de la topologie des différentes branches du réseau, mais est indépendant des angles entre ces branches. Ainsi le nombre de branches qui se rencontrent en un point donnent le même réseau, qu'elles soient coplanaires ou non. Ceci découle de la preuve de Ruedenberg et Scherr [29] que la présence des angles le long du squelette des liaisons n'implique aucune conséquence particulière, du moment que le potentiel dans lequel se déplacent les électrons π demeure continu.

Des applications de la méthode FEMO à des structures moléculaires tridimensionnelles ont déjà été effectuées dans le passé, par Czikkely, Försterling et Kuhn [52] au cours de leurs études de l'absorption de la lumière par des agrégats de molécules de colorants, et aussi par Duffey et ses collaborateurs [53,54,55] lors d'une étude électron-libre des réseaux tridimensionnels de bore. Cette étude constitue d'ailleurs la seule application détaillée du modèle électron-libre de Ruedenberg que nous ayons vu.

2 - Complexe chlorophylle a / p-dioxane: modèle.

Dans la seconde partie de nos calculs sur la chlorophylle a, nous avons étendu la méthode électron-libre de Ruedenberg au cas du complexe chlorophylle/p-dioxane en vue de confirmer un modèle d'interaction entre ces molécules. Le modèle proposé est représenté à la figure 12; les caractéristiques de ce modèle sont:

- a) les molécules de p-dioxane sont reliées aux molécules de chlorophylle a par le magnésium central de celles-ci;
- b) l'interaction entre molécules se fait par formation d'agrégats, plutôt qu'entre molécules individuelles;
- c) le magnésium de la chlorophylle a possède un nombre de coordination de 6 dans cet état complexé.

Dans les sections suivantes, nous allons justifier ces trois points.

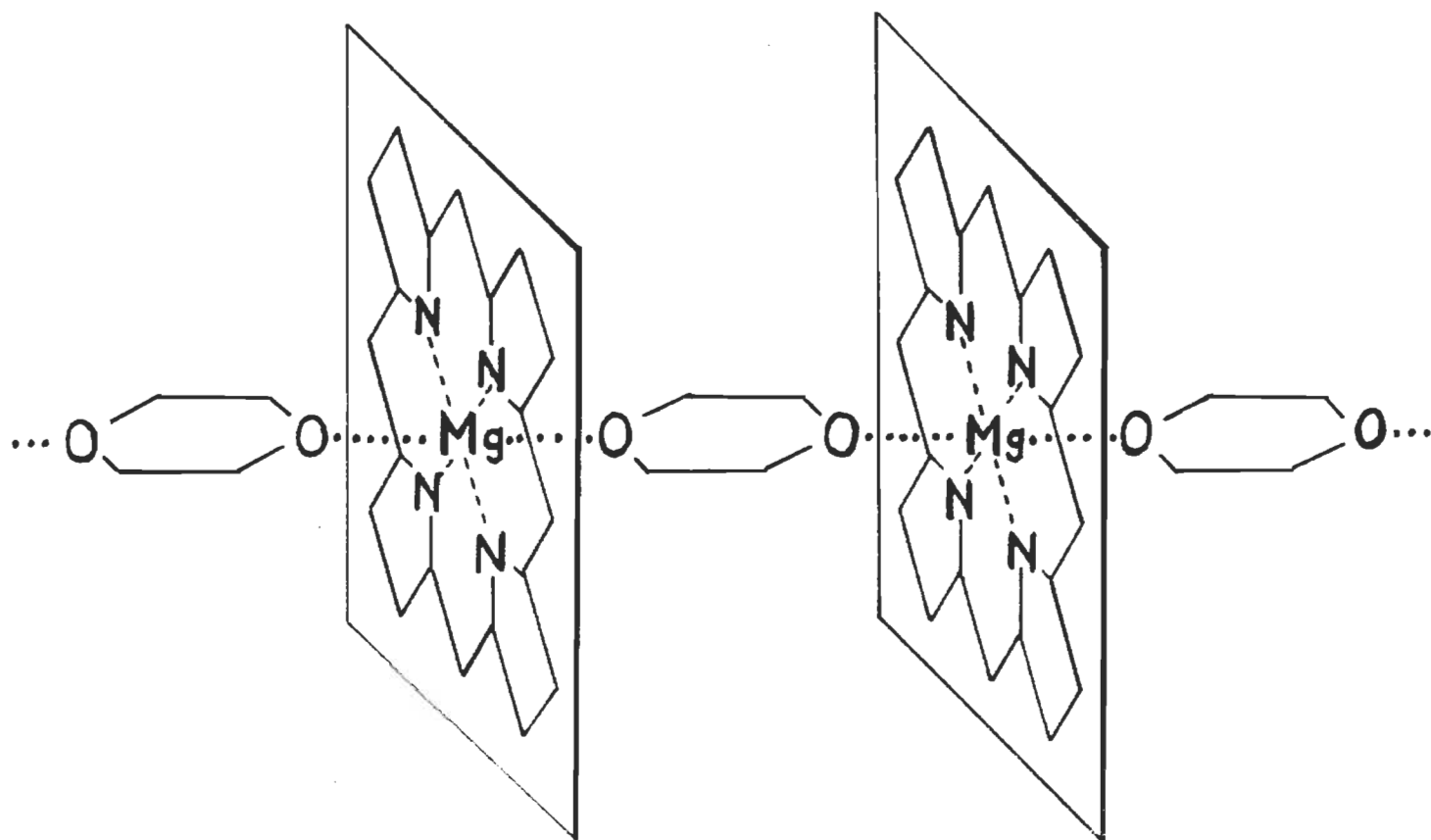


Figure 12. Modèle de complexe chlorophylle *a*/p-dioxane.

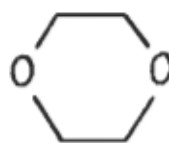
a) Liaison avec le magnésium.

Expérimentalement, il n'existe pas de complexe porphyrine-dioxane [56]. Ceci suggère fortement que la molécule de dioxane n'est pas reliée à la chlorophylle par le cycle porphyrique de cette dernière. D'autre part, dans le cas des complexes chlorophylle/dioxane, Sherman et Fujimori [57,58] ont trouvé que la chlorophylle à l'état solide ne montre aucune coordination par son groupement carbonyle $C=O$, comme c'est le cas pour les complexes chlorophylle- H_2O [59,60], et d'après les spectres I.R., ils ont conclu que les molécules de dioxane étaient prises en sandwich entre les molécules de chlorophylle, en se coordonnant aux magnésiums de celles-ci.

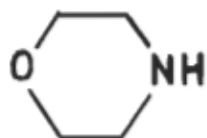
b) Formation d'agrégats.

Le spectre d'absorption de la chlorophylle n'est pratiquement pas modifié quand la chlorophylle est dissoute dans une solution de dioxane [61]. Ceci implique l'absence d'interaction entre molécules individuelles de dioxane et de chlorophylle, par formation de monomères non solvatés comme cela se passe avec des solvants qui ne comportent qu'un groupe donneur d'électrons [45]. D'autre part, on observe expérimentalement que lorsque des vapeurs de dioxane viennent en contact avec la chlorophylle à l'état solide [57] ou à l'état monomoléculaire [62] dans les monocouches, le spectre d'absorption du pigment subit un déplacement bathochrome, ce qui implique une interaction chlorophylle-dioxane. Ainsi le dioxane entre en interaction avec des agrégats de chlorophylles plutôt qu'avec des molécules individuelles.

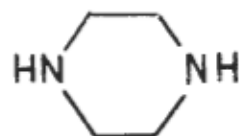
D'autres évidences supportent cette hypothèse. Des résultats obtenus par la chromatographie en phase gazeuse indiquent que le complexe chlorophylle-dioxane a une stoechiométrie de un pour un, si bien que le complexe doit former un grand polymère [45].



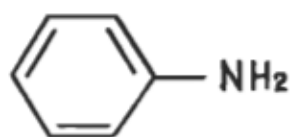
p-dioxane



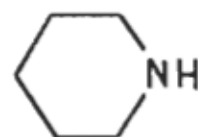
morpholine



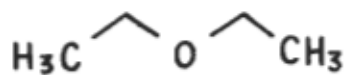
pipérazine



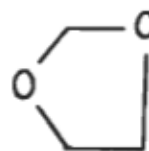
aniline



pipéridine



éther



1,3-dioxolane



p-benzoquinone

Figure 13. Formules structurales de composés expérimentés pour former des complexes avec la chlorophylle a.

Des études par R.X. des complexes chlorophylle-dioxane et chlorophylle-pyrazine indiquent que le dioxane et la pyrazine produisent un arrangement ordonné de chlorophylle qui est sans doute responsable du déplacement vers le rouge observé dans les spectres visibles [45]. Des expériences menées avec des vapeurs de ^{pe}pyrazine, de morpholine et de pipéridine [62] renforcent ces conclusions. Si ce modèle est adéquat, la substitution de deux oxygènes terminaux du dioxane par deux autres atomes donneurs d'électrons devrait produire une interaction du même genre. Expérimentalement, ceci est vérifié par la pipérazine et la morpholine où les deux oxygènes terminaux sont remplacés par deux azotes et par un azote et un oxygène respectivement (fig. 13). D'autre part, si l'hypothèse qu'il ne peut y avoir d'interaction que par formation d'agrégats est exacte, alors si on enlève l'un des oxygènes terminaux, on détruit la possibilité d'interaction avec la chlorophylle. Expérimentalement les vapeurs de pipéridine, d'aniline ou d'1-3 dioxolane ne produisent aucun changement dans le spectre d'absorption de la chlorophylle [62] et ne formeraient donc pas de complexes suivant le modèle proposé.

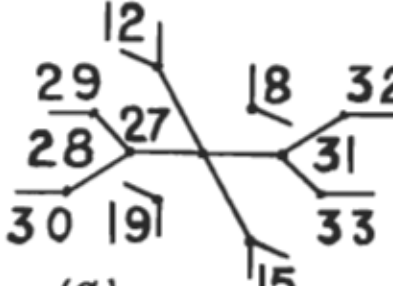
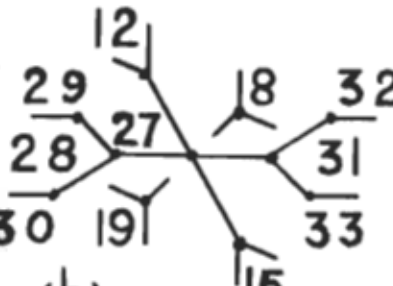
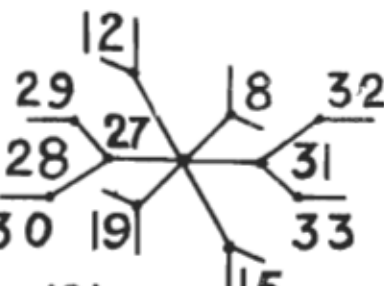
c) Nombre de coordination du magnésium.

Des mesures de spectroscopie I.R. et N.M.R. mènent à la conclusion que le magnésium de la chlorophylle avec un nombre de coordination de 4 est insaturé au point de vue coordinance, et que une ou deux des positions axiales doivent toujours être occupées par un groupe donneur d'électrons [63,64]. Lors de l'interaction avec des ligandes bifonctionnels comme c'est le cas pour le dioxane, en conséquence des constatations expérimentales énumérées au paragraphe précédent, le magnésium se trouverait donc probablement avec un nombre de coordination de 6 quand la chlorophylle se trouve dans cet état complexé. Ceci impliquerait un type de liaison plus étendu entre le magnésium et les quatre azotes des anneaux pyrolles, en plus de ses liaisons avec les deux molécules de dioxane adjacentes.

Pour clarifier la situation, nous avons testé les trois types de liaisons présentés dans la table 8. Le modèle (a) suppose un nombre de coordination de 4 pour le magnésium, les modèles (b) et (c) un nombre de coordination de 6, avec 2 liaisons fortes et 2 faibles entre le magnésium et les azotes pour le modèle (b) et 4 liaisons fortes pour le modèle (c).

Tableau -8

Spectre d'absorption du complexe chlorophylle a/p-dioxane. Spectres calculés par la méthode FEMO pour les trois modèles d'interaction figurés ci-dessous; le reste des réseaux électron-libre est comme celui de la figure 8b. Longueurs d'onde λ (nm) et forces oscillatrices f des diverses transitions.

 <p>(a)</p> <p>Nb.coordination Mg:4</p> <p>λ (nm) f</p>	 <p>(b)</p> <p>Nb.coordination Mg:6 2 liaisons Mg-N fortes.</p> <p>λ (nm) f</p>	 <p>(c)</p> <p>Nb. coordination Mg: 6 4 liaisons Mg-M fortes</p> <p>λ (nm) f</p>
<p>718 0.13</p> <p>- -</p> <p>- -</p> <p>659 0.14</p> <p>656 0.27</p> <p>- -</p> <p>606 0.15</p> <p>544 0.07</p> <p>509 0.26</p> <p>- -</p> <p>- -</p> <p>- -</p> <p>414 0.13</p>	<p>743 0.14</p> <p>688 0.28</p> <p>676 0.14</p> <p>- -</p> <p>- -</p> <p>630 0.15</p> <p>- -</p> <p>548 0.13</p> <p>511 0.21</p> <p>- -</p> <p>- -</p> <p>442 0.12</p> <p>- -</p>	<p>- -</p> <p>- -</p> <p>- -</p> <p>- -</p> <p>645 0.05</p> <p>- -</p> <p>585 0.20</p> <p>545 0.09</p> <p>- -</p> <p>481 0.17</p> <p>480 0.09</p> <p>453 0.23</p> <p>422 0.10</p>

3 - Réseau électron-libre pour le complexe chlorophylle a/p-dioxane

Suivant le modèle du complexe exposé précédemment, l'interaction entre les électrons π des réseaux électron-libre des molécules de chlorophylle et les électrons p des oxygènes des molécules de dioxane permettrait au nuage électronique de s'étendre tout le long de la "chaîne" de molécules complexées. Si l'on considère le complexe chlorophylle a/dioxane comme un seul réseau électron-libre, on chercherait donc à appliquer le modèle FEMO à une chaîne infinie. Comme dans cette structure on voit que c'est toujours le même motif qui se répète, la fonction d'onde globale peut être supposée périodique d'un motif à l'autre. Pour obtenir le spectre d'absorption d'une telle structure, il suffit donc de ne retenir qu'un réseau électron-libre étendu ne comportant qu'une molécule de dioxane et une de chlorophylle, ou encore une demi-molécule de dioxane de part et d'autre du plan de chlorophylle (fig. 14), avec la condition limite que les atomes N° 29 et 30 sont reliés à des atomes N° 33 et 32 respectivement pour rendre compte de la périodicité.

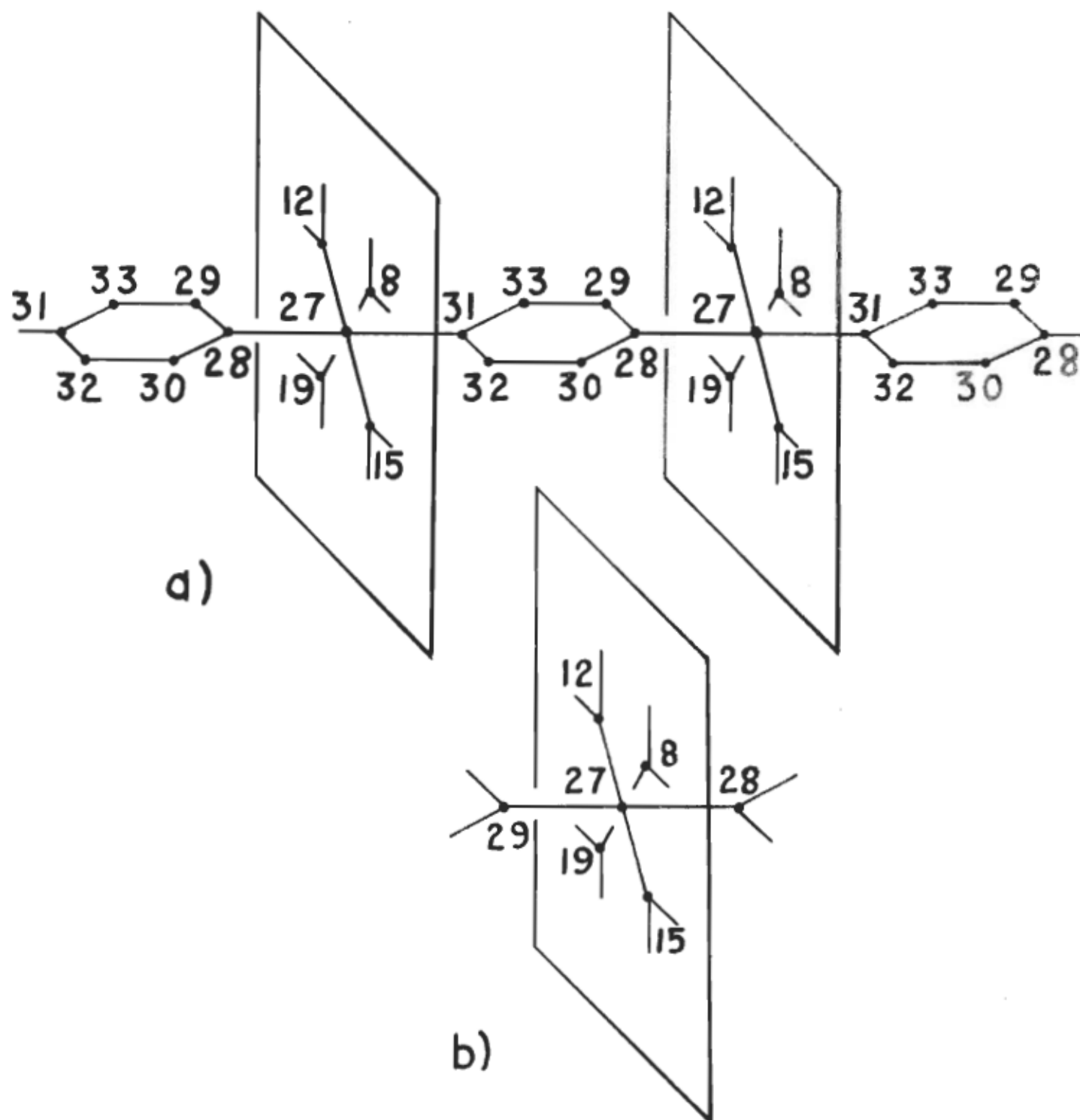


Figure 14. a) Réseau électron-libre pour le modèle de complexe chlorophylle *a*/dioxane de la figure 12.
 b) Conjugaison limitée aux oxygènes du dioxane.

4 - Résultats

Les spectres d'absorption correspondant aux trois modèles testés sont présentés dans le tableau 8. La comparaison avec les résultats expérimentaux ^{*} indique clairement que dans le complexe chlorophylle/dioxane, le nombre de coordinance du magnésium central est de 6, avec deux liaisons fortes et deux faibles entre le magnésium et les azotes pyrroliques. Comme on le voit dans le tableau 8, ce modèle donne un déplacement de tout le spectre de la chlorophylle a vers le rouge; plus spécialement la bande Q_y calculée précédemment à 659 nm est déplacée à 688 nm. Expérimentalement on observe que la vapeur de dioxane en contact avec la chlorophylle à l'état solide [57] ou à l'état monomoléculaire [62] déplace la bande d'absorption du pigment à 688 - 690 nm. Un déplacement identique est obtenu lorsque des monocouches de chlorophylle a sont exposées aux vapeurs de pipérazine ou de morpholine. Ceci est en agrément avec les prédictions du modèle électron-libre étant donné que ce modèle ne fait pas de distinction entre le dioxane, la pipérazine et la morpholine.

* Voir tableau 2 page 68.

Dans un but de contrôle, on a effectué des calculs FMO pour le modèle présenté à la figure 14b qui correspondrait au cas où la délocalisation des électrons π ne s'étendrait pas au-delà des oxygènes des dioxanes coordonnés au magnésium de la chlorophylle. Le spectre d'absorption obtenu dans ce cas (tableau 9) ne donne pas le déplacement observé expérimentalement et perd toute ressemblance avec le spectre de la chlorophylle. Cette constatation confirme donc que le système conjugué couvre tout l'agrégat formé par les molécules de dioxane et de chlorophylle complexées.

Tableau -9

Spectre d'absorption du complexe chlorophylle a/p-dioxane. Spectres calculés par la méthode FEMO pour les réseaux électron-libre de la figure 14 en comparaison avec le spectre calculé pour la chlorophylle a. Longueurs d'ondes λ (nm) et forces oscillatrices f des diverses transitions.

Chlorophylle <u>a</u>		Chl/dioxane ^{a)}		Chl/dioxane ^{b)}	
λ (nm)	f	λ (nm)	f	λ (nm)	f
754*	0.44	743	0.14	724	0.49
-	-	688	0.28	-	-
659	0.34	676	0.14	-	-
612*	0.20	630	0.15	615	0.17
607	0.13	-	-	-	-
548	0.06	548	0.13	571	0.12
512	0.32	511	0.21	528	0.05
-	-	-	-	501	0.26
434	0.35	442	0.12	442	0.16
415	0.12	-	-	-	-
411	0.33	-	-	-	-

a), b) Calculé d'après les modèles de la figure 14 a), b) respectivement.

* Cette bande disparaît si le réseau de la chlorophylle a n'a que 26 électrons ∇ au lieu de 28.

5 - Effet de l'interaction au niveau de la chlorophylle complexée

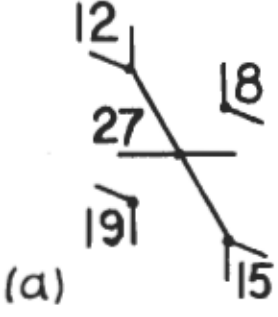
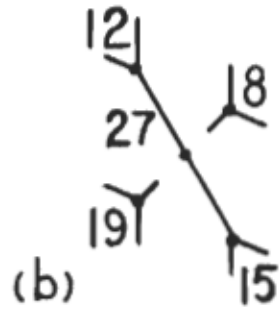
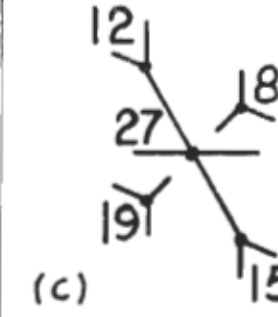
Comme des déplacements bathochromes à peu près équivalents du spectre d'absorption de la chlorophylle peuvent être observés avec différentes sortes de composés bifonctionnels, il nous a semblé que l'une des causes principales de cet effet était à rechercher dans un changement structural de la chlorophylle, c'est-à-dire dans une extension du réseau électron-libre de la molécule de chlorophylle complexée qui lève l'insaturation du magnésium en coordinance [63].

Le modèle électron-libre présenté précédemment pour l'interaction chlorophylle/p-dioxane à la figure 14 nous donne tout de suite les deux points d'intérêt: - les liaisons du magnésium avec les azotes pyrroliques
- et l'allongement du réseau électron-libre au niveau du magnésium.

Les trois modèles présentés dans le tableau 10 essaient d'évaluer l'importance de ces deux caractéristiques. (Le modèle (b) a déjà été envisagé comme type de liaisons Mg-N dans la chlorophylle non complexée).

Tableau -10

Spectre d'absorption du complexe chlorophylle a/p-dioxane. Spectres calculés par la méthode FEMO pour les modèles de chlorophylle a complexée lors de l'interaction Chl/dioxane figurés ci-dessous; le reste des réseaux électron-libre est comme celui de la figure 8b. Longueurs d'onde λ (nm) et forces oscillatrices f des diverses transitions.

 (a)		 (b)		 (c)	
λ (nm)	f	λ (nm)	f	λ (nm)	f
770*	0.39	824*	0.35	841*	0.32
663	0.38	691	0.36	694	0.39
625*	0.19	633*	0.17	649*	0.14
609	0.12	631	0.12	633	0.11
553	0.06	553	0.07	558	0.13
514	0.34	513	0.32	519	0.19
503	0.23	-	-	517	0.37
471	0.23	453	0.28	484	0.20
-	-	443	0.15	446	0.10
416	0.10	426	0.36	421	0.10

* Cette bande disparaît si le réseau de la chlorophylle a n'a que 26 électrons π au lieu de 28.

Le premier modèle, dans lequel on ne fait pas intervenir une extension du réseau électron-libre au niveau des deux azotes non reliés au magnésium, ne rend pas compte d'un déplacement bathochrome; par contre, les deux autres modèles le reproduisent assez bien (2ème et 3ème colonne, tableau 10). Le trait commun de ces deux derniers étant une extension du réseau électron-libre au niveau des azotes, il semblerait donc que pour une molécule de chlorophylle complexée l'effet d'interaction se traduirait par une conjugaison accentuée autour du magnésium, les atomes d'azote ayant tendance à être plus coordonnés au magnésium lors de l'agrégation des molécules de chlorophylle et de solvant. Ceci confirmerait l'hypothèse que le principal effet de l'agrégation chlorophylle/p-dioxane résulte en une interaction entre cycles porphyriques [57], cette interaction se traduisant par une délocalisation plus élevée des électrons π de la chlorophylle.

6 - Complexe chlorophylle a/p-benzoquinone

On ne dispose guère de résultats expérimentaux positifs sur le complexe chlorophylle/benzoquinone. En exposant des monocouches de chlorophylle à des vapeurs de benzoquinone suivant la même technique utilisée pour la dioxane, on n'observe pas de déplacement du spectre d'absorption, la faible tension de vapeur de la p-benzoquinone pourrait expliquer ce résultat [62]. Mais en raison de la similitude entre le dioxane et la benzoquinone (fig. 13), on peut supposer que le modèle d'interaction est le même dans les deux cas. Ceci impliquerait la structure moléculaire et le réseau électron-libre qui en découle à la figure 15.

La méthode FEMO appliquée à ce réseau donne le spectre d'absorption de la table 11 d qui prédit un déplacement bathochrome important du spectre d'absorption, le pic d'absorption de la bande Q_y étant maintenant calculé à 713 nm. Cependant, comme des calculs FEMO effectués sur ce modèle, sans extension du réseau électron-libre au niveau des azotes non reliés au magnésium donnent déjà un déplacement de la bande Q_y à 684 nm, on peut supposer que dans un tel complexe le rôle joué par la benzoquinone est plus important que celui du dioxane dans le complexe chlorophylle/dioxane. On pourrait attribuer ceci à la plus grande possibilité de délocalisation des électrons π présentée par la molécule de benzoquinone, fait qui interviendrait approximativement pour moitié du déplacement calculé, l'autre partie provenant de l'interaction accrue au niveau des azotes porphyriques, comme pour le complexe chlorophylle/dioxane.

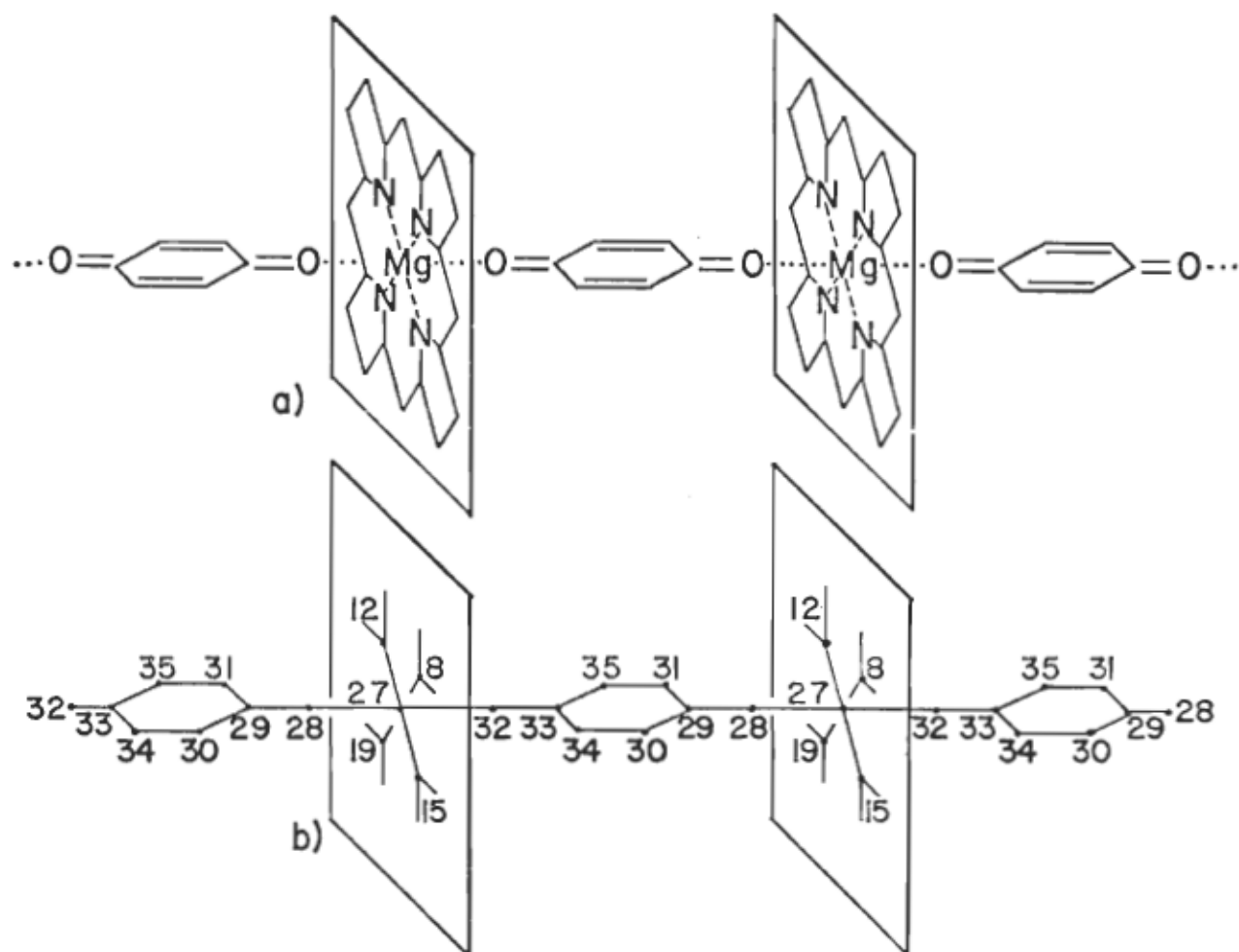


Figure 15. Modèle de complexe chlorophylle a/benzoquinone (a) et réseau électron-libre associé (b).

Tableau -11

Spectres d'absorption de la chlorophylle a et des complexes Chl/dioxane et Chl/benzoquinone calculés par la méthode FEMO. Longueurs d'onde λ (nm) et forces oscillatrices des diverses transitions, f coefficient d'extinction molaire.

Chl. <u>a</u> Exptl. a) λ (nm) $\epsilon \times 10^{-3}$		Chl. <u>a</u> Calc. b) λ (nm) f		Chl/dioxane c) λ (nm) f		Chl/benzoquinone d) λ (nm) f	
-	-	754*	0.44	743	0.14	832	0.14
661	86.2	659	0.34	688	0.28	713	0.50
-	-	-	-	676	0.14	-	-
615	12.6	612*	0.20	630	0.15	-	-
575	6.8	607	0.13	-	-	594	0.14
530	3.4	548	0.06	548	0.13	565	0.12
-	-	512	0.32	511	0.21	522	0.10
-	-	-	-	-	-	488	0.15
428	113.	434	0.35	442	0.12	442	0.15
-	-	415	0.12	-	-	-	-
409	71.	411	0.33	-	-	416	0.26

a) Pris de la référence [50]

b) c), d) Calculés selon les modèles des figures 8b, 14a, 15b respectivement.

* Cette bande disparaît si le réseau de la chlorophylle a n'a que 26 électrons π au lieu de 28.

V- DISCUSSION

V - DISCUSSION

L'emploi du modèle électron-libre dans sa forme brute n'est totalement justifiée que dans le cas de molécules conjuguées pour lesquelles on peut raisonnablement faire l'approximation d'équivalence entre tous les atomes du réseau conjugué.

Parmi les chlorophylles, la chlorophylle a est celle qui possède le réseau conjugué ayant le moins d'hétérogénéité (hétéroatomes, branches substituées ou saturées). Ainsi, quoique les réseaux électron-libre des diverses chlorophylles ne diffèrent pas tellement, on devrait s'attendre à ce que les spectres d'absorption qui en résultent présentent des caractéristiques générales très proches de celles du spectre de la chlorophylle a, mais aussi à ce que cette ressemblance s'estompe avec l'hétérogénéité croissante de leur structure moléculaire conjuguée. Le traitement des autres chlorophylles par la méthode FEMO en exigerait une version plus sophistiquée qui tiendrait compte explicitement des hétéroatomes.

D'autre part, nous pensons que l'on doit attacher une importance moindre aux résultats obtenus pour les forces oscillatrices des diverses transitions, ainsi que pour les populations atomiques et les populations de liaison (figure 11). Ceci vient du fait que si les longueurs d'onde des transitions résultent directement du calcul FEMO avec les seules hypothèses de départ comme approximation, les autres quantités, précédemment citées, sont calculées par la suite à l'aide d'une méthode d'intégration numérique approximative [35].

Cette partie nous semble constituer un point faible de la méthode FEMO et une dérivation plus rigoureuse de la formule FEMO des moments dipolaires de transition constituerait une amélioration importante du modèle. Il n'en reste pas moins que même si ces approximations successives diminuent le crédit que l'on peut alors porter aux résultats qu'elles fournissent, ces résultats donnent de bonnes indications quantitatives sur les intensités des transitions et sur leurs polarisations.

Lorsqu'on a considéré le complexe formé par la chlorophylle a avec le dioxane ou la benzoquinone comme un seul réseau électron-libre, la symétrie de la structure moléculaire ainsi formée nous a permis, dans la mesure où seuls les calculs FEMO sont concernés, de n'étendre ce réseau que d'une demi molécule de dioxane ou de benzoquinone de chaque côté de la molécule de chlorophylle. Le réseau résultant est identique à celui que l'on aurait obtenu dans la situation imaginaire d'une molécule de dioxane ou de benzoquinone et d'une molécule de chlorophylle interagissant l'une avec l'autre: la molécule de dioxane ou de benzoquinone étant pliée autour de la chlorophylle et attachée par les deux bouts au magnésium central, formant ainsi un réseau fermé. Ceci provient du caractère topologique du traitement FEMO et de ce que le modèle de complexe étudié est un modèle purement théorique et idéal qui permet ces simplifications.

Nos calculs basés sur la méthode FEMO donnent un déplacement vers le rouge, or, d'après la théorie excitonique, si l'on fixe deux molécules de chlorophylle dans une configuration parallèle, telles qu'elles soient complètement éclipsées, cela conduit à un déplacement vers le bleu.

D'où, dans les agrégats de chlorophylles déplaçant le spectre vers le rouge, les molécules doivent être décalées latéralement [45] un peu comme c'est le cas dans les monocouches de chlorophylle.

Un traitement plus étendu de tels complexes devrait donc inclure une étude portant sur la variation des angles formés par les molécules de dioxane ou de benzoquinone avec les molécules de chlorophylle.

VI- CONCLUSION

VI- CONCLUSION

Sauf pour les deux transitions importantes calculées à 754 et 512 nm, nos résultats, dans le cas de la chlorophylle a sont en bon accord avec le spectre d'absorption expérimental. Pour les bandes les plus importantes, les résultats obtenus sont comparables à ceux de Weiss [18] avec le modèle à quatre orbitales de Gouterman (tableau 3).

L'absence de la bande d'absorption à 754 nm dans le spectre expérimental suggère fortement que le réseau électron-libre de la chlorophylle a ne comporte que 26 électrons π plutôt que 28. De plus, nous trouvons deux bandes d'absorption importantes à 659 et 434 nm en accord avec les valeurs expérimentales de 661 et 428 nm.

Pour le complexe chlorophylle/p-dioxane, nous trouvons que le magnésium central a un nombre de coordination de six, avec deux liaisons Mg-N fortes et deux faibles dans le coeur porphyrique de la chlorophylle. Le complexe produit un déplacement bathochrome du spectre de la chlorophylle, avec la bande Q_x déplacée de 659 à 688 nm; expérimentalement cette bande est déplacée à 688-690 nm.

Le complexe chlorophylle/p-benzoquinone produit un déplacement encore plus grand du spectre vers le rouge, la bande Q_y étant maintenant calculée à 713 nm. Il est généralement admis que la chlorophylle "spéciale" du centre réactionnel photosynthétique possède un maximum d'absorption dans le rouge qui est déplacé vers le rouge de façon appréciable relativement à la chlorophylle monomère. [47]. Il semble donc approprié de considérer que le complexe chlorophylle/p-benzoquinone puisse fournir un modèle pour le piège d'énergie P700 "in vivo".

APPENDICE A

PROGRAMME DES CALCULS FEMO

A - PROGRAMME

L'étape numéro huit de l'organigramme (tableau 1) ne figure pas dans le programme qui suit, vu que, dans nos applications à la chlorophylle a et à ses complexes, nous n'avons jamais eu à utiliser la forme explicite des fonctions propres $\phi_{Bn}(x)$ (éq. 17) qui seules nécessitent le calcul des amplitudes a_{Bn} et des phases δ_{Bn} (éq. 25).

La masse et le format des résultats obtenus en sortie (output) ne permettant pas une reproduction totale de ceux-ci, nous ne donnons qu'un exemple partiel commenté des données (input) et des sorties (output). L'exemple choisi est celui de la chlorophylle a selon le réseau de la figure 8b.

```
PROGRAM MINCE (INPUT,CUTPUT,TAPE60=INPUT,TAPE61=OUTPUT)
```

```
C
C
C
```

```
DIMENSION F(35,35),PHI(35,35),B(35),C(35),D(35)
DIMENSION X(40),V(35,35)
DIMENSION ME(6),FME(6)
DIMENSION RX(35),RY(35)
DIMENSION KA(40),KB(40)
DIMENSION DW(10,35)
```

```
C
C
```

```
ENTREE DU NOMBRE D ATOME DU RESEAU
N=27
```

```
C
C
C
```

```
LECTURE ET ECRITURE COORDONNEES ATOMES DU RESEAU
```

```
C
```

```
STORAGE DANS LES VECTEURS RX ET RY
```

```
DO 10 I=1,35
```

```
RX(I)=0.
```

```
10 RY(I)=0.
```

```
DO 11 I=1,N
```

```
11 READ(60,90)RY(I),RX(I)
```

```
WRITE(61,95)
```

```
DO 12 I=1,N
```

```
12 WRITE(61,96)I,RX(I),I,RY(I)
```

```
C
C
```

```
DO 500 LK=1,3
```

```
C
C
C
```

```
TERMES DE LA MATRICE TOPOLOGIQUE F
```

```
A=2./3.
```

```
HA=SQRT(A)
```

```
HB=1./3.
```

```
HB=SQRT(HB)
```

```
HD=1./2.
```

```
HD=SQRT(HD)
```

```
C
C
```

```
MISE A ZERO DE LA MATRICE F
```

```
DO 30 I=1,35
```

```
DO 30 J=1,35
```

```
30 F(I,J)=0.
```

```
C
C
```

```
LECTURE DES TERMES DE LA MATRICE F
```

```
TERME F(IA,IB) DONNE PAR LE CODE IC
```

```
IC=1 F(IA,IB)=1 IC=2 F(IA,IB)=(2/3)**(1/2)
```

```
IC=3 F(IA,IB)=2/3 IC=4 F(IA,IB)=(1/3)**(1/2)
```

```
IC=5 F(IA,IB)=(1/2)**(1/2) IC=6 F(IA,IB)=0.
```

```
IC=7 LECTURE DES TERMES DE F TERMINEE
```

```
37 READ(60,92)IA,IB,IC
```

```
C
C
```

```

      GO TO (35,36,37,38,39,40,41),IC
35  F(IA,IB)=1.
      GO TO 33
36  F(IA,IB)=BA
      GO TO 33
37  F(IA,IB)=A
      GO TO 33
38  F(IA,IB)=BB
      GO TO 33
39  F(IA,IB)=BD
      GO TO 33
40  F(IA,IB)=0.
      GO TO 33
41  CONTINUE

```

```

      NK=N/2
      NK2=2*NK
      IF(NK2.EQ.N)NK=N/2-1
      NS2=NK+1
      NI=NK+2
      NIL=NI+9
      NJ=NI-7
      N1=NK-1
      N2=NK+4

```

```

      SYMETRISATION DE LA MATRICE F
      (ON NE LIT QUE LA MOITIE DES TERMES)
      DO 69 I=1,N
      DO 69 J=1,N
69  F(I,J)=F(J,I)
      ECRITURE EN-TETE ET TERMES ENTRANT DANS F
      WRITE(61,97)LK
      WRITE(61,98)A,BA,BB,BC

```

```

      ECRITURE DES TERMES NON NULS DE F
      ET STORAGE DE F DANS LA MATRICE PHI

```

```

      DO 73 I=1,N
      DO 70 IM=1,6
      ME(IM)=0
70  FME(IM)=0.
      IM=1
      DO 72 J=1,N
      IF(F(I,J).GT.0.)71,72
71  ME(IM)=J
      FME(IM)=F(I,J)
      IM=IM+1
72  PHI(I,J)=F(I,J)
73  WRITE(61,99)I,(ME(K),FME(K),K=1,6)

```

```

90  FORMAT(F6.3,2X,F6.3)
91  FORMAT(I2,3X,I2)
92  FORMAT(I2,1X,I2,1X,I1)
95  FORMAT(1H1,/,/,10X,22HCOORDONNEES DES ATOMES,/,/)
96  FORMAT(10X,2HX(,I2,4H) = ,F6.3,5X,2HY(,I2,4H) = ,F6.3,/,)
97  FORMAT(1H1,/,/,10X,7HESSAI ,I1,21H MATRICE F DE DEPART,/,/)
98  FORMAT(10X,4HA = ,F5.3,5X,5HBA = ,F5.3,5X,5HBB = ,F5.3,5X,
      5HBC = ,F5.3,/,)
99  FORMAT(10X,4HI = ,I2,5X,6(1H(,I2,4H) ,F5.3,3X),/,)

C
C
C  CALL TRIDIAG(F,N,C,B)
C  SOUS-ROUTINE TRI-DIAGONALISANT LA MATRICE F
C  INPUT MATRICE F ET DIMENSION N DE CETTE MATRICE
C  OUTPUT  DANS LE VECTEUR C LES ELEMENTS DIAGONAUX
C          DANS LE VECTEUR B LES ELEMENTS EXTRADIAGONAUX
C  (LA MATRICE F EST D TRUITE EN COUPS DE CALCUL
C
C
C  SH=2.
C  BC=4.
C  (SH-BC) INTERVALLE OU SONT SITUES LES VALEURS PROPRES
C  APRES UNE TRANSLATION DE SH. (ADDITION DE SH AUX TERMES DIAGONAUX)
C
C  CALL RISTURN(N,B,C,SH,BC)
C  SOUS-ROUTINE TROUVANT LES VALEURS PROPRES
C  INPUT  N CREDE DE L MATRICE, B VECTEUR DES TERMES EXTRADIAGONAUX
C          C VECTEUR DES ELEMENTS DIAGONAUX, SH TRANSLATION DE DEPART
C  OUTPUT  DANS C LES VALEURS PROPRES DE LA MATRICE TRI-DIAGONALE
C
C
C  ECRITURE DES VALEURS PROPRES
C  WRITE(61,190)
C  DO 110 I=1,N
110  WRITE(61,191) I,C(I)
C
C
C  STORAGE DE SINK DANS LE VECTEUR B
C  DE COSK DANS LE VECTEUR C
C  DE K DANS LE VECTEUR D
C
C  DO 114 I=1,N
C  IF(ABS(C(I)).LT.,1.0E-10)111,112
111  C(I)=1.5707963265
C  GO TO 114
112  A=C(I)/2.
C  H(I)=1.-A**2
C  H(I)=SQRT(H(I))
C  D(I)=ATAN(H(I)/A)
C  IF(D(I).LE.0.)113,114
113  D(I)=D(I)+3.1415926536
114  CONTINUE
C
C
C

```

```

C      ECRITURE DE K (VALEURS PROPRES=2COSK)
      WRITE(61,192) (D(I),I=1,N)
C
C
      SH=3.072835E+04
C      3.072835E+04=CONSTANTE DE LA FORMULE DES ENERGIES PROPRES
C      DONNEES EN CM-1 LORSQUE D EST DONNE EN ANGSTROM
C
      SC=1.4
C      1.4=D DISTANCE ENTRE ATOMES DU RESEAU (EXPRIMEE EN ANGSTROM)
      A=SH/(SC**2)
      GO 120 I=1,N
120   F(I,T)=A*(D(T)**2)
      WRITE(61,193) SC*(F(I,I),I=1,N)
C
C
C
C      CALCUL DES 10 PLUS BASSES TRANSITIONS POUR LES 6 PLUS HAUTS NIVEAUX
      CALCUL EN CM-1 ET STORAGE DANS LA MATRICE DW
      WRITE(61,194) (K,K=NI,NIL)
      GO 131 I=1,6
      II=NJ+I
      GO 130 J=1,N
131   DW(I,J)=F(I,J)-F(I,II)
131   WRITE(61,195) II*(DW(I,K),K=NI,NIL)
      WRITE(61,196) (K,K=NI,NIL)
C      CONVERSION EN NM ET RESTORAGE EN CM-1
      GO 141 I=1,6
      II=NJ+I
      GO 140 J=1,N
      IF(J.EQ.II) GO TO 146
      DW(I,J)=1.0E+07/DW(I,J)
141   CONTINUE
141   WRITE(61,195) II*(DW(I,K),K=NI,NIL)
      GO 145 I=1,6
      II=NJ+I
      GO 145 J=1,N
      IF(J.EQ.II) 142,143
142   DW(I,J)=0.
      GO TO 145
143   DW(I,J)=1.0E+07/DW(I,J)
145   CONTINUE
C
C
C      CALCUL DES VECTEURS PROPRES ELECTRON-LIBRE NORMALISES
C      ET ECRITURE POUR LES 6 VALEURS PROPRES AUTOUR DU NIVEAU FONDAMENTAL
C      STORAGE DES VECTEURS PROPRES NORMALISES EN COLONNE DANS LA MATRICE V
C
      GO 160 L=1,N
      GO 150 T=1,N
      GO 150 J=1,N
C
C

```

```

140 F(I,J)=PHI(I,J)
      A=C(L)
      DO 151 I=1,N
151 F(I,I)=F(I,I)-A
      IF(L.GE.N1.AND.L.LE.N2)WRITE(61,198)L*A
      CALL GALSTRI(N,F,X)
      IF(L.GE.N1.AND.L.LE.N2)WRITE(61,199)(I,X(I),I=1,N)
      DO 152 I=1,N
152 V(I,L)=X(I)
160 CONTINUE

      FORMAT(1H1,/,5X,15HVALEURS PROPRES,/)
141 FORMAT(10X,I2,5X,F12.5,/)
142 FORMAT(1H1,/,10X,9H F=2CCSK,/,2X,13F10.5,/,2X,13F10.5,/,2X,
+13F10.5)
143 FORMAT(1H1,/,10X,36HÉNERGIES PROPRES EN CM-1 POUR D = ,F12.5,
+9H ANGSTROM,/,3X,10F13.2,/,3X,10F13.2,/,3X,10F13.2,/,
+3X,10F13.2,/)
144 FORMAT(///,10X,24HTRANSITIONS EN CM-1 DE E(I) A E(J),/,1X,
+10(11X,I2),/)
145 FORMAT(1X,I2,10F13.2,/)
146 FORMAT(//,10X,17HTRANSITIONS EN NM,/,1X,10(11X,I2),/)
147 FORMAT(1H1,/,10X,49HVECTEUR PROPRE NORMALISE POUR LA VALEUR PROPRE
+F12.5,/,40X,4H F = ,E12.5,/)
148 FORMAT(4(10X,2H ,I2,4H = ,E12.5),/)

```

CALCUL DES POPULATIONS ATOMIQUES

```

      DO 210 I=1,N
21    F(I,1)=0.
      DO 211 I=1,N
      DO 211 J=1,NS2
211  F(I,1)=F(I,1)+2.*V(I,J)*#2
      WRITE(61,290)
      WRITE(61,291) (I,F(I,1),I=1,N)

```

CALCUL MOMENTS DE TRANSITION ET FORCES OSCILLATRICES
POUR LES TRANSITIONS DES 6 PLUS HAUTS NIVEAUX

```
DO 249 II=1,6
  I=NI+II
  WRITE(61,292)
  DO 237 JJ=1,NK
    J=NS2+JJ
    QX=0.
    QY=0.
```

```

DO 233 K=1,N
F(K,J)=V(K,I)*V(K,J)
GX=GX+F(K,J)*RX(K)
233 GY=GY+F(K,J)*RY(K)
Q2=GX**2+GY**2
X(J)=1.085E-05*DA*(II,J)*Q2
DW(II,J)=1.0E+07/DW(II,J)
WRITE(61,293) I,J,GX,GY,Q2,X(J),DW(II,J)
237 CONTINUE
240 CONTINUE
C
C
C CALCUL DES FACTEURS DE CONVERSION (MATRICE T)
C
C
C
DA=SQRT(SC)
DO 260 L=1,N
DO 251 I=1,N
V(I,L)=V(I,L)/DA
IK=0
DO 250 J=1,N
IF (PHI(I,J).GT.0.) IK=IK+1
25 CONTINUE
C
C CALCUL DES VECTEURS PROPRES ELECTRON-LIBRE
C ET STORAGE EN COLONNE DANS LA MATRICE V
C
IF (IK.EQ.3) V(I,L)=V(I,L)*BA
IF (IK.EQ.4) V(I,L)=V(I,L)*BR/BA
251 CONTINUE
IF (L.GE.N1.AND.L.LE.N2) WRITE(61,296) L
IF (L.GE.N1.AND.L.LE.N2) WRITE(61,199) (I,V(I,L),I=1,N)
26 CONTINUE
C
C
C CALCUL DES POSITIONS DES LIAISONS
C STORAGE DES ATOMES R LIES DANS LES VECTEURS KA ET KB
C
IK=0
DO 262 I=1,N
DO 262 J=1,N
IF (PHI(I,J).GT.0.) 261,262
261 IK=IK+1
KA(IK)=I
KB(IK)=J
262 CONTINUE
C
C CALCUL DES POPULATIONS DE LIAISONS
C
DO 270 I=1,40
27 X(I)=0.
C
C

```

```

DO 272 L=1,NS2
A=1.+C(L)/2.
DO 271 I=1,IK
IA=KA(I)
IH=KR(I)
271 X(I)=X(I)+((V(IA,L)+V(IP,L))*2)/A
272 CONTINUE
WRITE(61,297)
DO 273 I=1,IK
X(I)=X(I)*SC
273 WRITE(61,298)KA(I),KR(I),X(I)
C
C
C
29 FORMAT(1H1,/,/,10X,15HATOM POPULATION,/)
291 FORMAT(4(10X,2HAI(,I2,4H) = ,E12.5),/)
292 FORMAT(1H1,/,/,10X,19HTRANSITIONS MOMENTS,/)
293 FORMAT(/,5X,7HDE PHI(,I2,8H) A PHI(,I2,11H) 0x = ,E12.5,5X,
95H0Y = ,E12.5,5X,5H0Z = ,E12.5,5X,7H0.S. = ,E12.5,
95X,F7.2,3H AM)
294 FORMAT(/,/,10X,12H02 NORMALISE,/)
295 FORMAT(/,5X,3HDE ,I2,3H A ,I2,5X,5H02 = ,E12.5)
296 FORMAT(1H1,/,/,10X,30HVALEUR DE LA FONCTION PROPRE ,I2,16H A CHAQU
SUE ATOME,/)
297 FORMAT(1H1,/,/,10X,15HSECOND POPULATION,/)
298 FORMAT(10X,2HB(,I2,1H,,I2,6H) = ,E12.5,/)
C
C
END CONTINUE
C
STOP
END

```


SUBROUTINE TRIDIAG(A,N,C,R)

```

C
C SUBROUTINE TRIDIAG(F,N,C,B)
C TRIDIAGONALISE UNE MATRICE REELLE SYMETRIQUE
C PAR LA METHODE DE HOUSEHOLDER
C
C INPUT F MATRICE A TRIDIAGONALISER
C N ORDRE DE LA MATRICE
C
C OUTPUT DANS LE VECTEUR C LES ELEMENTS DIAGONAUX
C DANS LE VECTEUR R LES ELEMENTS EXTRA-DIAGONAUX
C DANS LA MATRICE F DANS LES COLONNES SUBDIAGONALES
C LES VECTEURS DES DIFFERENTES ROTATIONS
C SUR LA DIAGONALE LES DIFFERENTS SCALAIRES
C

```

```

DIMENSION A(35,35),R(35),C(35),P(35),Q(35),W(35)
NM1=N-1
NM2=N-2
IF(N.LE.2)GO TO 9
DO 1 I=1,NM2
IP1=I+1
SS=0.
DO 1 J=IP1,N
1 SS=SS+A(J,I)**2
S=SQRT(SS)
IF(A(IP1,I).LT.0.)S=-S
C(I)=A(I,I)
R(I)=-S
ALPHA=0.
IF(S.EQ.0.)GO TO 2
ALPHA=1./((SS+A(IP1,I))*S)
T=A(IP1,I)+S
A(IP1,I)=T
W(IP1)=T
IP2=I+2
DO 2 J=IP2,N
2 W(J)=A(J,I)
DO 4 J=IP1,N
T=0.0
DO 3 K=IP1,N
3 T=T+A(J,K)*W(K)
P(J)=T*ALPHA
AKA=0.0
DO 5 K=IP1,N
5 AKA=AKA+W(K)*P(K)
AKA=0.5*AKA*ALPHA
DO 6 K=IP1,N
6 Q(K)=P(K)-AKA*W(K)
DO 7 J=IP1,N
DO 7 K=J,N
7 A(J,K)=A(J,K)-(G(J)*W(K)+Q(K)*W(J))
7 A(K,J)=A(J,K)
4 A(I,I)=ALPHA

```

C

```
      C(NM1)=A(NM1,NM1)
      C(N)=A(N,N)
      A(NM1)=A(NM1,N)
      RETURN
      END
```

```

      SUBROUTINE HISTURM(N,E,C,SH,PC)
C
C   SUBROUTINE HISTURM(N,R,C,SH,HC)
C   CALCULE LES VALEURS PR PRES D UNE MATRICE TRIIDIAGONALE SYMETRIQUE
C   PAR LA METHODE DE BISSECTION DE WILKINSON
C   INPUT  N ORDRE DE LA MATRICE
C           B VECTEUR DES ELEMENTS SUBDIAGONAUX
C           C VECTEUR DES ELEMENTS DIAGONAUX
C           SH TRANSLATION DE DEPART POUR QUE LES VALEURS PROPRES
C             (ESTIMEES) SOIENT COMPRISES ENTRE 0 ET
C           HC VALEUR MAX. (ESTIMEES) DES VALEURS PROPRES + SH
C   OUTPUT DNS C LES VALEURS PROPRES DE LA MATRICE TRIIDIAGONALE
C
      DIMENSION B(35),C(35),X(35),P(35)
      NM=N-1
      DO 1 J=1,NM
        C(J)=C(J)+SH
1      B(J)=B(J)*2
        C(N)=C(N)+SH
      NR=0
      DO 1A J=1,N
        A=0.
        AC=0.
        NA=N
        K=0
2      IF(NA.EQ.NR)3,4
3      AC=A
        A=(A+AC)/2.
      GO TO 5
4      AC=A
        A=(AC+A)/2.
C   (AC-AC) INTERVALLE DE CONVERGENCE
5      IF(AC-AC.GT.1.E-10)6,17
6      P(1)=A-C(1)
      IF(P(1).GE.0.)7,8
7      NA=0
      GO TO 9
8      NA=1
9      DO 16 J=2,N
      IF(J.GT.2)10,12
10     J2=J-2
      IF(P(J2).EQ.0.)11,12
11     P(J)=A-C(J)
      GO TO 14
12     J1=J-1
      IF(P(J1).EQ.0.)15,13
13     P(J)=A-C(J)-B(J1)/P(J1)
14     IF(P(J).GE.0.)16,15
15     NA=NA+1
16     CONTINUE
      K=K+1
C
C

```

```
IF (K.GE.1000)19,2
17 X(I)=A
   PP=NR+1
18 HC=AC
19 DO 20 I=1,N
20 C(I)=X(I)-SP
   RETURN
END
```

```

      SUBROUTINE GAUSTRI(N,A,X)
C   SUBROUTINE GAUSTRI(N,F,X)
C   RESOUD UN SYSTEME D'EQ. AIGNS LINEAIRES DU TYPE FX=0.
C   PAR LA METHODE DE GAUSS (SANS PIVOTAGE)
C   INPUT  F MATRICE DES COEFFICIENTS
C          A ORDRE DE LA MATRICE
C   OUTPUT X VECTEUR SOLUTION NORMALISE (NORME EUCLIDIENNE)
C   UN MESSAGE "SYST INDETERMINE" EST DONNE POUR CAS INDETERMINE

```

```

      DIMENSION A(35,35),X(35)

```

```

      NN=N-1

```

```

      DO 11 K=1,NN

```

```

        KK=K+1

```

```

        LL=K

```

```

1      IF (ABS(A(K,K)).LT.1.E-10) 2,7

```

```

2      DO 4 J=K,N

```

```

        AZ=A(K,J)

```

```

        DO 3 I=KK,N

```

```

            II=I-1

```

```

3          A(II,J)=A(I,J)

```

```

4          A(N,J)=AZ

```

```

        LL=LL+1

```

```

        IF (LL.EQ.N+1) 5,1

```

```

5        WRITE(61,6)

```

```

6        FORMAT(//,10X,16#SYST. INDETERMINE)

```

```

        GO TO 15

```

```

7        DO 8 J=KK,N

```

```

8          A(K,J)=A(K,J)/A(K,K)

```

```

        DO 10 I=KK,N

```

```

            I=KK+N

```

```

9          A(I,J)=A(I,J)-A(K,J)*A(I,K)

```

```

10         CONTINUE

```

```

11         CONTINUE

```

```

        J=N

```

```

12        JJ=J-1

```

```

        DO 14 I=1,JJ

```

```

            K=J-I

```

```

            A(K,J)=-A(K,J)

```

```

            KK=K+1

```

```

            DO 13 L=KK,JJ

```

```

                D=ABS(A(K,L))

```

```

                IF (D.GT.1.E+04) GO TO 16

```

```

13          A(K,J)=A(K,J)-A(K,L)*A(L,J)

```

```

14          CONTINUE

```

```

            A(J,J)=1.

```

```

            DO 15 I=1,JJ

```

```

15          A(J,J)=A(J,J)+A(I,J)*A2

```

```

            IF (A(J,J).GT.1.E+08) 16,17

```

```

16          X(J)=0.

```

```

            J=J-1

```

```

        GO TO 12

```

```

C
C

```

```
17  X(J)=SGRT(1./A(J,J))  
18  DO 1A I=1,J  
19  X(I)=A(I,J)*X(J)  
20  RETURN  
21  END
```





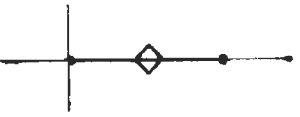
B - DONNEES

- 1- Dans le programme lui-même, le nombre d'atomes N du réseau électronique libre est introduit aussitôt après les énoncés de déclaration,
ici: $N = 27$.
- 2- Lecture des coordonnées des N atomes du réseau selon la numération du réseau présentée à la figure 8b. (Enoncé N° 11). Input : N cartes donnant X et Y .
- 3- Lecture des termes non nuls de la matrice topologique F (Enoncé N° 33) selon le code donné dans le programme avant cet énoncé.

Les valeurs transmises aux éléments de matrice F_{ij} satisfont la règle $F_{ij} = \frac{2}{(n \times n)^{\frac{1}{2}}}$ (eq. 37)

d'où le code IC:

$$F(IA, IB) = IC$$

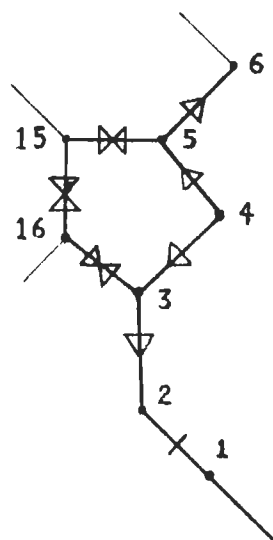
atome ordinaire		IC = 1	$F(IA, IB) = 1$
atome "joint"		IC = 2	$F(IA, IB) = .817$
"joint" - "joint"		IC = 3	$F(IA, IB) = .667$
"joint" - "croix"		IC = 4	$F(IA, IB) = .557$
"croix" - "ordinaire"		IC = 5	$F(IA, IB) = .707$
		IC = 6	$F(IA, IB) = 0$

Ce dernier code permet de détruire certaines parties de la matrice pour un nouvel essai commandé par la boucle LK (Enoncé N° 12 - 1) relié à la fin du programme (Enoncé N° 500).

Le code IC = 7 indique la fin de la lecture des éléments de \mathcal{F} .

EXEMPLE de lecture pour la partie du réseau figurée ici en gras.

IA	IB	IC
2	1	1
3	2	2
4	3	2
5	4	2
6	5	2
15	5	3
16	3	3
16	15	3



C - SORTIES

1 - COORDONNEES DES ATOMES

$X(1) = -2.280$ $Y(1) = -6.000$
 $X(2) = -2.000$ $Y(2) = -4.780 \rightarrow N$ lignes.
 $X(3) = -.681$ $Y(3) = -4.217$
 $X(4) = .681$ $Y(4) = -4.217$
 $X(5) = 1.098$ $Y(5) = -2.839$
 $X(6) = 2.444$ $Y(6) = -2.444$

2 - ESSAI 1 MATRICE F DE DEPART

$A = .667$ $BA = .816$ $BB = .577$ $BD = .707$
 $I = 1$ (2) 1.000 (0) 0.000 (0) 0.000
 $I = 2$ (1) 1.000 (3) .816 (0) 0.000
 $I = 3$ (2) .816 (4) .816 (16) .667
 $I = 4$ (3) .816 (5) .816 (0) 0.000
 $I = 5$ (4) .816 (6) .816 (15) .667
 $I = 6$ (5) .816 (7) .816 (0) 0.000

- Le numéro de l'essai, lorsqu'il y en a plusieurs est donné par la valeur de l'indice LK.
- Les valeurs $\neq 1$ que peuvent prendre les termes de la matrice sont donnés en premier pour contrôle.
- La matrice se lit : $F(1,2) = 1.000$, $F(2,3) = .816$
 $F(3,4) = .816$, $F(16,3) = .667$
 $\rightarrow N$ lignes.

3- VALEURS PROPRES

1	1.98141E+00	→ N valeurs propres E_n en colonne.
2	1.86589E+00	
3	1.79754E+00	
4	1.67181E+00	
5	1.37231E+00	
6	1.29479E+00	

4- $K = 2 \cos K$

.13446	.36828	.45385	.58102
1.44575	1.71305	1.76923	1.85386
2.79726			

 K_n de $F_n = 2 \cos K_n$ → N valeurs
13 par ligne.

5- ENERGIES PROPRES EN CM-1 FOUR C = 1.40 ANGSTROM

291.95	2126.41	3229.23	5292.52
25000.82	29532.58	30839.37	32751.16
87192.78	89886.35	93759.59	99733.78

- D distance entre atomes, seul paramètre ajustable, est entré dans le programme en Å à l'énoncé N° 114 - 3 dans la variable SC.

→ N valeurs de l'énergie E_n , 10 par ligne.

TRANSITIONS EN CM-1 DE F(I) A E(J)

6 -

I	J →	15	16	17
↓				
9		25299.46	28372.14	33173.19
10		24577.32	27650.00	32451.04
11		21006.34	24079.02	28880.07
12		16474.18	19546.86	24347.90
13		15167.79	18240.47	23041.52
14		13256.00	16328.68	21129.73

- Ecriture des 10 plus basses transitions pour les 6 plus hauts niveaux I occupés → 6 lignes, 10 transitions par ligne.

TRANSITIONS EN NM

7 -

I	J →	15	16	17
↓				
9		395.27	352.46	<u>301.45</u>
10		406.88	361.66	308.16
11		476.05	415.30	346.26
12		607.01	511.59	<u>410.71</u>
13		659.29	548.23	434.00
14		754.38	612.42	473.27

- Ecriture des 10 plus basses transitions en $m\mu$, (nm) pour les 6 plus hauts niveaux I occupés → 6 lignes, 10 transitions par ligne.

8 - VECTEUR PROPRE NORMALISE POUR LA VALEUR PROPRE 12

$$F = 3.94000E-01$$

$$X_1 = 3.17095E-01$$

$$X_2 = 1.24737E-01$$

$$X_3 = 2.50702E-01$$

$$X_6 = 1.74597E-02$$

$$X_4 = 2.49092E-01$$

$$X_{10} = -3.32358E-02$$

$$X_{13} = 1.39311E-01$$

$$X_{14} = -1.48494E-01$$

- Ecriture des N composantes des 6 vecteurs propres associés
aux 6 valeurs propres autour des niveaux les plus haut occupés.
→ 6 pages de N composantes écrits 4 par ligne.

9 - ATOM POPULATION

$$A(1) = 1.03281E+00$$

$$A(2) = 9.96502E-01$$

$$A(3) = 1.06448E+00$$

$$A(6) = 9.05932E-01$$

$$A(9) = 1.08924E+00$$

$$A(10) = 9.10460E-01$$

$$A(13) = 1.07684E+00$$

$$A(14) = 1.07797E+00$$

- N populations atomiques, 4 par ligne.

10 - TRANSITIONS MOMENTS



DE PHI(9) A PHI(15) QX = -6.74324E-02 QY = -1.59644E-02
 DE PHI(9) A PHI(16) QX = -1.73391E-01 QY = 3.74714E-02
 DE PHI(9) A PHI(17) QX = -7.69548E-02 QY = 9.55055E-02



Q2 = 4.80199E-02 O.S. = 1.31914E-03 395.27 NM
 Q2 = 1.70475E-01 O.S. = 5.24787E-02 352.46 NM
 Q2 = 1.50433E-02 O.S. = 5.41454E-03 301.45 NM

- Sont écrit en ligne (ici coupée en deux) : les numéros des niveaux entre lesquels la transition a lieu, les composantes QX et QY du moment de transition, le carré du module du moment de transition Q2, la valeur de la force oscillatrice O.S. et la grandeur de la transition en nanomètre.

Ecriture pour les 6 niveaux les plus hauts occupés → 6 pages.

11 - VALEUR DE LA FONCTION PROPRE 12 A CHAQUE ATOME

X 1 = 2.67998E-01 X 2 = 1.05591E-01
 X 3 = 1.73001E-01 X 6 = 1.47562E-02
 X 9 = 1.71890E-01 X 10 = -2.80894E-02

- Ecriture du vecteur propre électron-libre pour les 6 niveaux autour des niveaux les plus hauts occupés. → 6 pages de N composantes écrites 4 par ligne.

12- RCNE POPULATION

$R(1, 2) = 1.27484E+00$
 $R(2, 3) = 7.00702E-01$
 $R(3, 4) = 9.91062E-01$
 $R(3, 15) = 6.46435E-01$
 $R(4, 5) = 8.46876E-01$
 $R(5, 6) = 8.72611E-01$
 $R(5, 15) = 6.26236E-01$
 $R(6, 7) = 7.99380E-01$

Populations de liaisons écrites
 sur une colonne. On doit avoir
 autant de termes qu'on a d'élé-
 ments de matrice F non nuls.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. FISCHER-HJALMARS (1969). Quarterly reviews of Biophysics, 1 : 311.
- [2] H. H. SELIGER and W.D. McELROY (1965). Light : Physical and Biological Action, Academic Press, New York : 225.
- [3] M. GOUTERMAN (1961), J. Mol. Spectry., 6 : 138.
- [4] H. C. LONGUET-HIGGINS, C.W. RECTOR and J.R. PLATT (1950).
J. Chem. Phys., 18 : 1174.
- [5] J. R. PLATT (1964), Systematic of the Electron Spectra of Conjugated Molecules, J. R. Platt ed., Wiley, New-York.
-paper 19. réimprimé de : (1953). J. Opt. Soc. Am., 43 : 252
- [6] -paper 20. réimprimé de : (1956) Radiation Biology. A. Hollaender ed., Vol III, ch 2. Mc Graw-Hill, New-York.
- [7] J. R. PLATT (1950). J. Chem. Phys., 18 : 1168.
- [8] M. GOUTERMAN (1959) J. Chem. Phys., 30 : 1139.
- [9] M. ZERNER and M. GOUTERMAN (1966). Theor. Chim. Acta, 4 : 44.
- [10] M. ZERNER and M. GOUTERMAN (1966). Inorganic Chem., 5 : 1696.
- [11] M. ZERNER, M. GOUTERMAN and H. KOBAYASHI (1966). Theor. Chim. Acta, 6 : 363.
- [12] M. ZERNER and M. GOUTERMAN (1967). Theor. Chim. Acta, 8 : 26.
- [13] M. SCHAEFFER and M. GOUTERMAN (1970). Theor. Chim. Acta, 18 : 1.
- [14] J. A. POPLÉ and D. L. BEVERIDGE (1970). Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill, New-York.
- [15] C. WEISS Jr., H. KOBAYASHI and M. GOUTERMAN (1965). J. Mol. Spectry., 16 : 415.

- [16] A. Mc HUGH, M. GOUTERMAN and C. WEISS Jr (1972). *Theor. Chim. Acta*, 24 : 346.
- [17] M. SUNDBOM (1968). *Acta Chem. Scand.*, 22 : 1317.
- [18] C. WEISS Jr. (1972). *J. Mol. Spectry* ., 44 : 37.
- [19] N. S. BAYLISS (1948). *J. Chem. Phys.*, 16 : 287.
- [20] H. KUHN (1948). *J. Chem. Phys.*, 16 : 840.
- [21] W. T. SIMPSON (1948). *J. Chem. Phys.*, 16 : 1124.
- [22] C. SANDORFY (1959). Les spectres électroniques en Chimie théorique.,
Masson, Paris : 165-193, 36-41.
- [23] W. T. SIMPSON (1949). *J. Chem. Phys.*, 17 : 1218.
- [24] H. KUHN (1949). *J. Chem. Phys.*, 17 : 1198.
- [25] H. KUHN (1949). *Z. Elektrochem.*, 53 : 165.
- [26] T. NAKAJIMA and H. KON (1952). *J. Chem. Phys.*, 20 : 750.
- [27] H. KUHN and W. HUBER (1959). *Helv. Chim. Acta*, 42 : 363.
- [28] H. D. FORSTERLING and H. KUHN (1968). *Int. J. Quant. Chem.*, 2 : 413
- [29] K. RUEDENBERG and C. W. SCHERR (1953). *J. Chem. Phys.*, 21 : 1565.
- [30] Free-electron Theory of Conjugated Molecules, a Source Book.,
J. R. Platt ed. (1964). Wiley, New York
- [31] K. RUEDENBERG (1954). *J. Chem. Phys.*, 22 : 1878.
- [32] F. L. PILAR (1968). Elementary Quantum Chemistry, Mc Graw-Hill,
New-York.
- [33] A. MESSIAH (1969). Mécanique Quantique, Dunod, Paris, tome 1 ; 102.
- [34] H.H. GREENWOOD (1972). Computing Methods in Quantum Chemistry,
Wiley-Interscience, New-York : 82-83.
- [35] N. S. HAM and K. RUEDENBERG (1956). *J. Chem. Phys.*, 25 : 1
- [36] N. S. HAM and K. RUEDENBERG (1958). *J. Chem. Phys.*, 29 : 1199.

- [37] A. RALSTON and H. S. WILF (1967). Mathematical Methods for Digital Computers., Vol. 1 J. Wiley, New-York.
- [38] J. H. WILKINSON (1965). The algebraic eigenvalue Problem, Oxford Univ. Press: 299-312, 485-567.
- [39] B. W. ARDEN and K. N. ASTILL (1970). Numerical Algorithms Origins and Applications, Addison-Wesley, Reading, Mass.
- [40] C. W. SCHERR (1953). J. Chem. Phys., 21 : 1582.
- [41] E. RABINOVITCH, GOVINDJEE (1969). Photosynthesis, J. Wiley, New-York : 111.
- [42] R. M. DEVLIN, A. V. BARKER (1971). Photosynthesis, Van Nostrand Reinhold Co., New-York : 29.
- [43] A. H. CORWIN (1966). The Encyclopedia of Chemistry, G. L. CLARK and G. G. HAWLEY ed., Reinhold Pub. Co. New-York : 6.
- [44] F. H. MOSER, A. L. THOMAS (1963). Phtalocyanine Compounds, Reinhold Pub. Co., New-York : 6.
- [45] J. J. KATZ (1972). The Chemistry of Plant Pigments, C. O. CHICHESTER ed., Academic Press, New-York : 104.
- [46] P. M. RAY (1963). The Living Plant, Holt Rinehart and Winston Inc., New-York : 31.
- [47] J. B. THOMAS (1965). Primary Photoprocesses in Biology, North-Holland, Amsterdam; John Wiley, Interscience, New-York : 66, 80-89.
- [48] G. W. HODGSON, F. J. STEVENSON, G. T. FAUST (1972).
The Encyclopedia of Geochemistry and Environnemental Sciences, R. W. FAIRBRIDGE ed., Van Nostrand Reinhold, New-York : 73,152,153.

- [49] P. S. SONG, T. A. MOORE and M. SUN (1972). The Chemistry of Plant Pigments, C. O. CHICHESTER ed., Academic Press : 35-37.
- [50] C. HOUSIER and K. SAUER (1970). J. Am. Chem. Soc., 92 : 779.
- [51] J. L. HOARD, M. J. HAMOR and T. A. HAMOR (1963). J. Am. Chem. Soc., 85 : 2334.
- [52] V. CZIKELY, H. D. FORSTERLING and H. KUHN (1970). Chem. Phys. Letters, 6 : 11.
- [53] W. P. RAHILY, G. H. DUFFEY and J. A. SCHMIDT (1965). J. Chem. Phys., 42 : 1330.
- [54] G. H. DUFFEY, J. A. HOUTMAN and J. RIASHY (1968). J. Chem. Phys., 48 : 273.
- [55] J. A. HOUTMAN and G. H. DUFFEY (1971). Advances in Chemical Physics, I. PRIGOGINE and S. RICE Eds., Wiley, Interscience, New-York, Vol. 21 : 7-25.
- [56] B. B. LOVE and T. T. BANNISTER (1963) Biophys. J., 3 : 99.
- [57] G. SHERMAN and E. FUJIMORI (1969). Arch. Biochem. Biophys., 130 : 624.
- [58] G. SHERMAN (1969) Nature (London), 224 : 1108.
- [59] K. BALLSCHMITTER and J. J. KATZ (1969). J. Am. Chem. Soc., 91 : 2661.
- [60] K. BALLSCHMITTER, T. M. COTTON, H. H. STRAIN and J. J. KATZ (1969). Biochem. Biophys. Acta, 180 : 347.
- [61] G. R. SEELY and R. G. JENSEN (1965). Spectrochim. Acta, 21 : 1835.
- [62] R. M. LEBLANC and C. CHAPADOS, à paraître.
- [63] J. J. KATZ, R. C. DOUGHERTY and L. J. BOUCHER (1966) The Chlorophylls, L. P. VERMOM and G. R. SEELY Eds., Academic Press, New-York : 185-251.
- [64] J. J. KATZ, T. R. JANSON, A. G. KOSTKA R. A. UPHAM and G. L. CLOSS (1972). J. Am. Chem. Soc., 94 : 2883.