

T H E S E

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENE D'ALGER

10 sep. 1988
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES



Par

Ghania BOUCEKKINE - YAKER

**Introduction de fonctions de base excentrées
dans la détermination de fonctions d'onde
moléculaire " ab initio " et application
au calcul de grandeurs magnétiques
et électriques**

09/1/88

Soutenue le 25 Juin 1988 devant la commission d'examen

MM. B. Y. MEKLATI : Professeur

Président

H. P. GERVAIS : Professeur

B. MAUCHE : Professeur

Examinateurs

R. OUAHES : Professeur

Rapporteur

G. BERTHIER

05/1/88
A 27
NRS
Directeur de Recherche

AVANT- PROPOS

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique de l'U.S.T.H.B., sous la direction de Monsieur G. BERTHIER, Directeur de Recherches au C.N.R.S. (Paris).

Monsieur G. BERTHIER a guidé nos premiers pas dans ce vaste univers du calcul "ab initio", avec une disponibilité permanente. Nous avons eu la chance de pouvoir bénéficier de sa très grande expérience en la matière; nous sommes aujourd'hui très heureux de pouvoir lui exprimer notre profonde gratitude.

Monsieur B-Y. MEKLATI, Professeur à l'U.S.T.H.B. nous fait le grand honneur de présider notre jury. Nous lui adressons ici nos plus sincères remerciements.

Monsieur H.P. GERVAIS, Professeur à l'École Polytechnique de Paris a bien voulu effectuer le déplacement à Alger pour juger notre travail. Nous en sommes très honorés.

Malgré ses nombreuses occupations, Monsieur R. OUAHES, Professeur à l'U.S.T.H.B., a bien voulu examiner notre travail; nous lui exprimons nos plus vifs remerciements.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur B. MAOUCHE Professeur à l'U.S.T.H.B., pour sa participation à ce Jury.

L'ambiance régnant au sein du Laboratoire de Chimie Théorique dirigé par Monsieur A. BOUCEKKINE, Professeur, a été pour nous, un stimulant permanent tout au long de ce travail.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur A. BOUCEKKINE pour sa collaboration et pour les encouragements qu'il nous a, sans cesse, prodigués.

Nous ne saurions oublier les membres du Laboratoire, Madame S. DJENNANE, Monsieur H. MEGHEZZI et Monsieur M. NAJIT ACHOUR, Chargés de cours, dont nous avons pu apprécier l'amicale collaboration.

Nos calculs ont été effectués essentiellement au centre de calcul de l'École Nationale Polytechnique d'Alger (VAX 750) et au centre de calcul de l'U.S.T.H.B. (VAX 785). Nous remercions les responsables de ces centres, pour nous en avoir facilité l'accès.

Les calculs CJPSI ont été effectués sur NAS 9080 du Centre Inter-Régional de Calcul Electronique (CIRCE) du CNRS, au moyen de la chaîne CJPSI-ON mise au point par J.P.FLAMANT, Chargé de recherches au Laboratoire de Chimie Théorique, dirigé par le Professeur H.P. GERVAIS ; nous tenons à les remercier pour leur aimable accueil.

Nous exprimons également notre reconnaissance à tous ceux qui nous ont toujours bien accueilli dans leur laboratoire:

- Madame J. SERRE, Directrice de l'École Normale Supérieure de Montrouge.
- Monsieur R. LISSILLOUR, Directeur du Laboratoire de Chimie Théorique à l'Université de Rennes 1, où nous avons séjourné durant l'année 1986-87.

Nous remercions les autorités universitaires de l'U.S.T.H.B. de nous avoir donné tous les moyens nécessaires à la mise en oeuvre de ce travail.

La compétence et l'efficacité de Madame M.L. MEKEBEL et de Monsieur M. BELKATEB ont permis la réalisation matérielle de ce mémoire; nous leur adressons nos vifs remerciements.

T H E S E

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENE D'ALGER

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

Par

Ghania BOUCEKKINE - YAKER

*Introduction de fonctions de base excentrées
dans la détermination de fonctions d'onde
moléculaire " ab initio " et application
au calcul de grandeurs magnétiques
et électriques*

Soutenue le 25 Juin 1988 devant la commission d'examen

| | | |
|-------------------|-----------------------------|--------------|
| MM. B. Y. MEKLATI | : Professeur | Président |
| H. P. GERVAIS | : Professeur | } Examineurs |
| B. MAOUCHE | : Professeur | |
| R. OUAHES | : Professeur | |
| G. BERTHIER | Directeur de Recherche CNRS | Rapporteur |

S O M M A I R E

| | <u>Pages</u> |
|---|--------------|
| I - INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| II - LE CALCUL AB INITIO | 4 |
| 1 - Introduction | 4 |
| 2 - Le cadre de HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (HFR) | 4 |
| 2.1 - Les équations de HARTREE-FOCK | 4 |
| 2.2 - Equations de ROOTHAAN | 7 |
| 3 - La corrélation et l'algorithme CIPSI | 8 |
| 3.1 - L'interaction de configuration | 8 |
| 3.2 - La méthode CIPSI | 9 |
| 3.2.1 - Principe | 9 |
| 3.2.2 - Choix de l'hamiltonien d'ordre zéro | 11 |
| 3.2.3 - Sélection des déterminants par perturbation | 13 |
| 3.2.4 - Convergence de la méthode | 14 |
| 4 - Les orbitales naturelles | 14 |
| 4.1 - Introduction | 14 |
| 4.2 - Matrice densité | 15 |
| 4.3 - Matrice densité d'une fonction d'IC et orbitales naturelles | 16 |
| Bibliographie | 18 |
| III - LES BASES | 19 |
| 1 - Introduction | 19 |
| 2 - Fonctions atomiques | 20 |
| 2.1 - Fonctions de SLATER (STO) | 20 |
| 2.2 - Fonctions gaussiennes (GTO) | 21 |
| 3 - Bases de fonctions contractées | 24 |
| 3.1 - Contraction donnant lieu à des fonctions disjointes | 25 |
| 3.2 - Schéma général de contraction | 30 |
| 4 - Fonctions de polarisation (F.P) | 35 |
| 5 - Les fonctions diffuses | 40 |
| 6 - Conclusion | 43 |
| Bibliographie | 44 |

| | |
|--|----|
| IV - FONCTIONS DE POLARISATION (FP), FONCTIONS DE LIAISONS (FL) ET DE DOUBLET NON LIANT (FD) | 48 |
| 1 - Introduction | 48 |
| 2 - Etat de la question | 49 |
| 3 - Détermination des exposants et positions des FL-FD de la molécule BH | 52 |
| 3.1 - Choix de la contraction | 52 |
| 3.2 - Détermination des exposants et positions des FL-FD de BH _x | 53 |
| 3.3 - Signification physique des fonctions excentrées | 54 |
| 3.4 - Détermination des paramètres des FL-FD de BeH ⁻ et CH ⁺ . Détermination des F.P. | 57 |
| 4 - Calculs CIPSI | 59 |
| 4.1 - Convergence et énergie totale | 61 |
| 4.1.1 - Analyse de la convergence | 61 |
| 4.1.2 - Energie totale | 65 |
| 4.2 - Orbitales naturelles (O.N) | 67 |
| 4.3 - Densités électroniques | 71 |
| 4.4 - Moments dipolaires | 71 |
| 5 - Conclusions | 72 |
| ANNEXES | 74 |
| Bibliographie | 83 |
| V - LE CALCUL DES OBSERVABLES DU SECOND ORDRE ET D'ORDRE SUPERIEUR PAR LA TECHNIQUE DES PERTURBATIONS FINIES | 85 |
| 1 - Introduction. Opérateur hamiltonien et énergie | 85 |
| 2 - Méthode des perturbations | 87 |
| 3 - La méthode des perturbations finies (MPF) | 89 |
| 3.1 - Evaluation numérique des dérivées | 89 |
| 3.2 - Estimation des erreurs | 92 |
| 3.3 - Exemple pratique : le calcul de la susceptibilité diamagnétique de LiH | 94 |
| 4 - Comparaison MPF-MHFC | 96 |

| | |
|---|-----|
| 5 - Une application originale de la MPF : le calcul direct du déplacement chimique de RMN et des effets d'ordre supérieur | 97 |
| 5.1 - Introduction | 97 |
| 5.2 - Méthode de calcul | 98 |
| 5.3 - Exemple d'application | 100 |
| Bibliographie | 102 |
| VI - BASES DE FONCTIONS DE LIAISON (FL) ET DE DOUBLET NON LIANT (FD) : CALCUL DE GRANDEURS MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES | 103 |
| 1 - Introduction | 103 |
| 2 - Bases utilisées | 103 |
| 3 - Grandeurs magnétiques | 103 |
| 4 - Grandeurs électriques | 109 |
| 5 - Conclusions | 111 |
| Bibliographie | 112 |
| ANNEXE : Le calcul des grandeurs magnétiques du second ordre | 113 |
| 1 - Le potentiel vecteur du champ magnétique | 113 |
| 2 - L'équation de SCHRODINGER et son invariance de jauge | 114 |
| 3 - Théorie de VAN VLECK du diamagnétisme moléculaire | 114 |
| 4 - Les fonctions des LONDON | 117 |
| Bibliographie | 118 |
| VII - CONCLUSIONS | 119 |

I - INTRODUCTION GENERALE

L'équation de SCHRODINGER pour les états stationnaires d'un système moléculaire $H\psi = E\psi$ ne peut être résolue exactement dans la plupart des cas. La résolution approchée d'une telle équation, peut donner lieu à différents types de calculs : empiriques, semi-empiriques, non empiriques ou *ab initio*, selon la nature des approximations introduites.

Le développement sans cesse croissant de la technologie des ordinateurs, l'avènement des ordinateurs vectoriels et bientôt, celui des ordinateurs parallèles, fait du calcul *ab initio* un moyen d'investigation courant pour le quantochimiste. L'utilisation du modèle de HARTREE-FOCK (HF), modèle à particules indépendantes, est, en général, à la base de ce type de calcul. A ce niveau d'approximation, les mouvements des électrons ne sont pas corrélés et l'énergie HF obtenue est toujours supérieure à l'énergie exacte. Des méthodes plus poussées, interaction de configuration (IC), techniques de perturbations, peuvent être appliquées à la suite du calcul HF, pour améliorer la description du système étudié.

Au niveau HF, l'idée couramment admise d'écrire les fonctions monoélectroniques comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques (O.A) a donné naissance aux équations de HARTREE-FOCK-ROOTHAAN, que l'on résoud suivant la méthode dite du champ moléculaire autocohérent (Self Consistent Field : SCF). Il existe actuellement une multitude de bases d'O.A dans la littérature. Leur choix reste très lié à la nature de la propriété que l'on désire décrire. Il est désormais bien établi que, dans un calcul *ab initio* standard, la base utilisée doit être relativement étendue et comporter des fonctions de polarisation (F.P). De telles fonctions atomiques, dont le nombre quantique secondaire l est supérieur à celui des fonctions de valence, permettent la prise en compte de la déformation des orbitales des atomes lors de la formation de la molécule. Cependant, la dimension de la base utilisée devient vite un facteur limitatif dans l'étude des systèmes moléculaires. En effet, lorsque la taille de la molécule augmente, les calculs deviennent vite très longs et très coûteux.

Aussi, de nombreux auteurs ont pensé remplacer ces F.P par de nouvelles fonctions, dites fonctions de liaison (FL). Ces dernières, placées généralement entre deux atomes liés, et de même symétrie que les orbitales de valence des atomes impliqués dans la liaison, permettent, de même que les F.P, une meilleure description de l'espace internucléaire. Des fonctions de même type, dites de "doublets non liants" (FD) sont aussi utilisées lorsque des atomes sont porteurs de doublets (dans la représentation de LEWIS); ces dernières ne sont pas, non plus, centrées sur l'atome en question. De nombreux travaux ont mis en évidence le rôle de ces FL-FD; ce type de fonction, qui permet généralement un gain de temps calcul appréciable, semble constituer une bonne alternative aux F.P traditionnelles, notamment pour le calcul SCF des énergies de formation et de dissociation.

Ce travail est une contribution à l'étude comparative des performances des FL-FD d'une part, et des F.P d'autre part, une des questions étant de savoir dans quelle mesure l'utilisation des FL-FD permet une évaluation précise et plus rapide des différentes observables moléculaires. Nous accorderons une attention particulière aux grandeurs magnétiques et électriques du second ordre.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à un rappel théorique sur le calcul *ab initio* : cadre de HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (HFR), interaction de configuration (IC) et orbitales naturelles (O.N). Nous présenterons notamment l'algorithme CIPSI (Configuration Interaction by Perturbation of a multiconfigurational wave function Selected Iteratively) que nous avons utilisé dans nos calculs.

Dans un second chapitre, nous exposerons une mise au point bibliographique sur les diverses catégories de bases existantes : bases de HUZINAGA, de POPLÉ, bases "even-tempered", "well-tempered", etc...

Les conditions et modes d'utilisation des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses ainsi que les différents procédés d'obtention de ces fonctions seront également présentés.

Dans un troisième chapitre, après un état de la question sur les FL-FD, nous présenterons notre propre détermination, au niveau SCF, des FL-FD (exposants et positions) pour les molécules isoélectroniques BH, CH⁺ et BeH⁻. Nous vérifierons que l'introduction de ces fonctions ne constitue pas une extension de la base des O.A de valence ni un simple pavage de l'espace moléculaire. A des fins de comparaison avec les FL-FD, nous avons également déterminé les exposants des F.P de ces trois molécules. Nous ferons une analyse des résultats (énergie, orbitales naturelles, densités électroniques, moments dipolaires) obtenus au moyen de ces deux types de fonctions, au niveau SCF, puis SCF + CI.

Dans un quatrième chapitre, nous exposerons la méthode de perturbations finies qui sera utilisée pour le calcul de grandeurs magnétiques et électriques. Cette technique nécessite deux calculs d'énergie, l'un en l'absence de champ, l'autre en présence de champ et conduit à des expressions simples de grandeurs calculées. Nous présenterons une application originale de cette méthode : le calcul des constantes d'écran nucléaire et des effets d'ordre supérieur. Sur l'exemple de l'ion hydrure, nous étudierons la variation du déplacement chimique de RMN d'un noyau soumis à un champ magnétique intense.

Dans un cinquième chapitre, nous appliquerons cette même méthode des différences finies au calcul de grandeurs magnétiques et électriques du second ordre sur une base de gaussiennes incluant des FL-FD. Nous présenterons les résultats obtenus pour BeH⁻, BH et CH⁺ et les comparerons à ceux de la littérature, lorsqu'ils existent.

Des conclusions seront enfin tirées quant à l'intérêt de l'introduction des FL-FD dans les calculs *ab initio*.

II - LE CALCUL AB INITIO

1 - INTRODUCTION

L'équation de SCHRODINGER pour les états stationnaires d'un système moléculaire comportant M noyaux et N électrons s'écrit :

$$H\psi = E\psi \quad [II.1]$$

H, ψ et E représentant respectivement l'opérateur hamiltonien, la fonction d'état et l'énergie de ce système. La résolution exacte de cette équation ne peut se faire que pour quelques problèmes simples. Dans la plupart des cas, on se contente de solutions approchées.

Généralement, on se place :

- dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER : il y a séparation des mouvements des électrons et des noyaux; on peut donc considérer les M noyaux fixes lorsqu'on étudie le mouvement des électrons;
- dans l'approximation non relativiste : les principaux termes négligés sont la variation de masse due à la vitesse des différentes particules considérées ainsi que les couplages spin-orbite et spin-spin.

La résolution de l'équation de SCHRODINGER s'effectue alors, soit dans le cadre de la méthode de HARTREE-FOCK basée sur un modèle à particules indépendantes (1), soit de manière plus précise en tenant compte de la corrélation instantanée existant entre les mouvements des électrons.

2 - LE CADRE DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN (HFR)

2.1 - Les équations de HARTREE-FOCK

On suppose possible la définition de fonctions monoélectroniques, les orbitales moléculaires (O.M) ϕ_i ; la fonction d'onde polyélectronique Φ est prise sous la forme d'un produit antisymétrisé (déterminant de SLATER (2)) de spin-orbitales $\phi_i\alpha$ et $\phi_i\beta$ notées respectivement ϕ_i et $\bar{\phi}_i$.

Pour un système à couches complètes (non radicalaire), on a :

$$\Phi = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \cdots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2}| \quad [II.2]$$

L'opérateur hamiltonien s'écrit (en unités atomiques, u.a) :

$$H = \sum_{\nu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\nu} - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{K\nu}} \right) + \sum_{\nu < \mu} \frac{1}{r_{\nu\mu}} + \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad \text{[II.3]}$$

Z_K , R_{KL} représentant la charge nucléaire du noyau K et la distance internucléaire séparant les noyaux K et L, $r_{K\nu}$ la distance entre l'électron ν et le noyau K et $r_{\nu\mu}$ la distance interélectronique. Le dernier terme de H est constant (il représente l'énergie des répulsions nucléaires de la molécule). Il sera donc omis dans les développements ultérieurs pour être ajouté à l'énergie électronique obtenue en fin de calcul.

En notant h (opérateur de coeur), l'opérateur monoélectronique décrivant un électron évoluant dans le champ des noyaux :

$$h(\nu) = \frac{1}{2} \Delta_{\nu} + \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{K\nu}} \quad \text{[II.4]}$$

on obtient :

$$H = \sum_{\nu=1}^N h(\nu) + \sum_{\nu < \mu} \frac{1}{r_{\nu\mu}} \quad \text{[II.5]}$$

L'énergie du système est approchée par $\mathcal{E} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$; Φ est supposée normée. \mathcal{E} s'exprime en fonction des O.M par :

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^{N/2} \left[2 h_{ii} + \sum_{j=1}^{N/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad \text{[II.6]}$$

h_{ii} , J_{ij} et K_{ij} étant respectivement des intégrales moléculaires de coeur, coulombienne et d'échange données par :

$$h_{ii} = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle \quad \text{[II.7a]}$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle \quad \text{[II.7b]}$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle \quad \text{[II.7c]}$$

J_j et K_j représentent les opérateurs de COULOMB et d'échange définis par :

$$J_j(1) = \int |\phi_j(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \quad \text{[II.8a]}$$

$$K_j(1) = \phi_j(1) \int \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 P_{12} \quad [II.8b]$$

P_{12} étant l'opérateur de permutation des électrons 1 et 2.

Le jeu optimum des ϕ_j peut être obtenu en appliquant le principe variationnel; on minimise \mathcal{E} par rapport aux variations des O.M. On écrit donc $\delta \mathcal{E} = 0$, en imposant la condition d'orthonormalité

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\delta_{ij} = \text{symbole de KRONECKER}) \quad [II.9]$$

Il s'agit d'une recherche d'extrémum avec contrainte, que l'introduction des multiplicateurs de LAGRANGE ϵ_{ij} permet de résoudre simplement. On aboutit aux équations satisfaites par les O.M ϕ_i minimisant \mathcal{E} . Ces équations s'écrivent :

$$F \phi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j \quad [II.10]$$

Une transformation unitaire laissant $\bar{\phi}$ et $\bar{\epsilon}$ inchangés peut être appliquée afin de diagonaliser la matrice des multiplicateurs de LAGRANGE; on obtient alors l'expression classique des équations de HARTREE-FOCK (HF) :

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad [II.11]$$

avec
$$F = h + \sum_j (2 J_j - K_j) \quad [II.12]$$

ou
$$F = h + G \quad [II.13]$$

L'opérateur de FOCK F est la somme de deux opérateurs, où G décrit les répulsions électroniques.

F dépend de toutes les O.M occupées, qui sont elles, à déterminer. La résolution des équations HF ne peut s'effectuer qu'en utilisant un processus itératif appelé méthode SCF (Self Consistent Field, ou méthode du champ moléculaire autocohérent). Le multiplicateur de LAGRANGE ϵ_i associé à l'O.M ϕ_i peut être assimilé à l'énergie de cette O.M, le théorème de KOOPMANS

indiquant que l'énergie nécessaire pour arracher à la molécule un électron décrit par ϕ_i est approximativement égale à $-\epsilon_i$.

2.2 - Equations de ROOTHAAN

Il est toujours possible de décomposer ϕ_i sur une base complète de fonctions connues. Le problème de la détermination des ϕ_i se ramène à celui du calcul des coefficients numériques du développement de ϕ_i sur la base. On appelle énergie de HARTREE-FOCK (ou limite HARTREE-FOCK) l'énergie totale du système calculée sur une telle base complète. Dans la pratique, les O.M sont prises sous la forme d'une combinaison linéaire d'un nombre fini n d'orbitales atomiques (O.A) φ_r .

$$\phi_i = \sum_r^n \varphi_r c_{ri} \quad \text{[II.14]}$$

Dans ces conditions, les équations HF prennent la forme matricielle suivante, constituant les équations de ROOTHAAN (3)

$$F c_i = \epsilon_i S c_i \quad \text{[II.15]}$$

où F et S représentent respectivement les matrices de FOCK et des recouvrements dont les éléments s'écrivent :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad \text{[II.16]}$$

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_p^n \sum_q^n P_{pq} \left[(sr|pq) - \frac{1}{2} (sp|rq) \right] \quad \text{[II.17]}$$

$N/2$

$$\text{avec } h_{rs} = \langle \varphi_r | h | \varphi_s \rangle ; P_{pq} = 2 \sum_{i=1}^N c_{pi} c_{qi} \quad \text{[II.18]}$$

$$(sr | pq) = \langle \varphi_s(1) \varphi_p(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_r(1) \varphi_q(2) \rangle \quad \text{[II.19]}$$

La résolution des équations de ROOTHAAN, pseudo-problème aux valeurs propres, conduit à n ϵ_i et n ϕ_i , les matrices F et S étant de dimension n . On obtient autant d'O.M ϕ_i qu'il y a d'O.A φ_r dans la base. En général,

pour un système non radicalaire contenant N électrons, seules les $N/2$ O.M de plus basse énergie sont occupées à l'état fondamental. Les O.M restantes, inoccupées, sont les O.M virtuelles, susceptibles d'être utilisées pour la définition d'états excités de la molécule.

L'énergie totale SCF obtenue sera d'autant plus proche de la limite HARTREE-FOCK que la base d'O.A utilisée sera étendue, cette même limite n'étant atteinte qu'au moyen d'une base complète. Au niveau SCF, à l'aide d'une base judicieusement choisie, on peut obtenir une description satisfaisante des propriétés moléculaires. On sait que les grandeurs physiques telles que les barrières de rotation et d'inversion, la géométrie, le moment dipolaire, la polarisabilité sont correctement reproduites : une erreur d'environ 1 à 3 % est couramment admise pour les longueurs de liaison alors qu'elle varie de 5 à 20 % pour les constantes de force (4). Seules les grandeurs caractérisant un phénomène physique accompagné de la formation ou de la rupture de paires d'électrons, telles que les énergies de réaction, sont mal décrites. Dans ce dernier cas, les écarts importants par rapport aux valeurs expérimentales sont imputables au modèle sur lequel est basé la méthode de HARTREE-FOCK.

3 - LA CORRELATION ET L'ALGORITHME CIPSI

3.1 - L'interaction de configuration

Basée sur le modèle à particules indépendantes, la méthode de HF conduit, même à la limite HF, à une fonction d'onde et une énergie qui ne sont pas complètement satisfaisantes. On appelle énergie de corrélation, la différence entre l'énergie exacte et l'énergie HARTREE-FOCK de la molécule. L'origine de cet écart réside dans la structure de la fonction d'onde, qui, prise sous la forme d'un déterminant, ne s'annule pas lorsque deux électrons de spin opposés sont situés au même point de l'espace. De ce fait, les répulsions électroniques sont surestimées.

On peut améliorer les résultats obtenus si l'on tient compte du fait que les mouvements des électrons sont corrélés. Différentes approches existent pour cela : la méthode des fonctions corrélées, l'interaction de configuration (qui peut utiliser la méthode des perturbations et/ou la méthode des variations). Cette dernière technique est actuellement une des plus employées.

Dans ce cadre, la fonction d'onde exacte Ψ peut être prise sous forme d'une combinaison linéaire de déterminants Φ_K

$$\Psi = \sum_K c_K \Phi_K \quad [II.20]$$

Un tel développement est rigoureux si l'ensemble des Φ_K constitue une base complète. Si le problème de HF a été résolu, disposant d'une base complète d'O.M, nous pouvons construire une base complète de fonctions polyélectroniques obtenues en répartissant différemment les N électrons sur les O.M ϕ_i . Le nombre de déterminants Φ_K intervenant dans Ψ est théoriquement infini, mais, dans la pratique, le développement est limité.

L'application du principe variationnel permet de déterminer les c_K et l'énergie totale E du système, solutions de l'équation séculaire.

$$\sum_K c_K (H_{KL} - E S_{KL}) = 0 \quad [II.21]$$

les intégrales H_{KL} et S_{KL} ayant la signification usuelle.

$$H_{KL} = \langle \Phi_K | H | \Phi_L \rangle ; S_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle \quad [II.22]$$

Le problème essentiel dans une méthode d'IC est la sélection des déterminants à inclure dans Ψ . La technique que nous avons utilisée, dans le cadre de notre travail, est la méthode CIPSI (5, 6) (Interaction de configurations sélectionnées itérativement par perturbation).

3.2 - La méthode CIPSI

3.2.1 - Principe

La méthode CIPSI permet l'évaluation de l'énergie de corrélation, en utilisant conjointement les deux méthodes d'approximation traditionnelles de variation et de perturbation, à partir d'un état de référence à couches complètes Φ_0 .

Les interactions importantes (déterminants de plus grand poids dans la fonction d'onde) seront traitées variationnellement, alors que les plus faibles le seront par perturbation. Si N est le nombre d'électrons du système, on a :

$$\Phi_0 = \left| \phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2} \right| \quad \text{[II.23]_7}$$

Les O.M ϕ_i ne sont pas nécessairement les O.M canoniques issues d'un calcul SCF, mais peuvent être de différents types (orbitales moléculaires localisées (7), orbitales atomiques polarisées (8)).

Des déterminants excités $\bar{\Phi}_K$ par rapport à cette référence seront obtenus en remplaçant une ou plusieurs spin-orbitales occupées par un même nombre de spin-orbitales virtuelles, en respectant la symétrie d'espace et de spin considérée.

Pour un état M donné, du système moléculaire, l'espace total des configurations est divisé en deux sous-espaces notés S et T :

- le sous-espace variationnel S, qui contient les déterminants les plus importants $\bar{\Phi}_K$; on effectue dans S, une diagonalisation de l'hamiltonien H qui conduit, pour un état M, à une fonction d'onde multiconfigurationnelle Ψ_M^0 d'énergie E_M^0 telles que :

$$\Psi_M^0 = \sum_{K \in S} c_{MK}^0 \bar{\Phi}_K \quad \text{[II.24]_7}$$

$$(P_S H P_S) |\Psi_M^0\rangle = E_M^0 |\Psi_M^0\rangle \quad \text{[II.25]_7}$$

P_S étant le projecteur sur S tel que : $P_S = \sum_{K \in S} \bar{\Phi}_K \langle \bar{\Phi}_K |$

- le sous-espace T de perturbation, qui comprend tous les autres déterminants $\bar{\Phi}_L$; on calcule, dans T, à l'aide de la méthode de RAYLEIGH-SCHRODINGER, Ψ_M^1 et E_M^2 respectivement fonction de perturbation d'ordre un et énergie de perturbation d'ordre deux. Ainsi, on a :

$$\Psi_M^1 = \sum_{L \in T} c_{ML}^1 \bar{\Phi}_L = \sum_{\substack{L \in T \\ L \notin S}} \frac{\langle \Psi_M^0 | H^{(1)} | \bar{\Phi}_L \rangle}{E_M^0 - E_L^0} \bar{\Phi}_L \quad \text{[II.26]_7}$$

$$E_M^2 = \sum_{L \in T} \frac{\langle \Psi_M^0 | H^{(1)} | \bar{\Phi}_L \rangle \langle \bar{\Phi}_L | H^{(1)} | \Psi_M^0 \rangle}{E_M^0 - E_L^0} \quad \text{[II.27]_7}$$

E_M^0 et E_L^0 étant respectivement l'énergie d'ordre zéro de l'état M et celle du déterminant Φ_L , telles que :

$$H^0 \Psi_M^0 = E_M^0 \Psi_M^0 \quad \text{[II.28]}$$

$$H^0 \Phi_L = E_L^0 \Phi_L \quad L \in T \quad \text{[II.29]}$$

La fonction d'onde totale Ψ_M et l'énergie E_M s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \Psi_M &= \Psi_M^0 + \Psi_M^1 \\ &= \sum_{K \in S} c_{MK}^0 \Phi_K + \sum_{L \in T} c_{ML}^1 \Phi_L \end{aligned} \quad \text{[II.30]}$$

et

$$E_M = E_M^0 + \sum_{L \in T} E_L^{(2)} \quad \text{[II.31]}$$

Le choix des énergies d'ordre zéro E_M^0 de l'état M, et E_L^0 associé au déterminant $\Phi_L \notin S$ définit la partition de l'hamiltonien.

3.2.2 - Choix de l'hamiltonien d'ordre zéro

L'hamiltonien H du système peut s'écrire :

$$H = H^0 + H^1 \quad \text{[II.32]}$$

H^0 étant l'hamiltonien d'ordre zéro dont l'expression générale est :

$$H^0 = E_M^0 |\Psi_M^0\rangle \langle \Psi_M^0| + \sum_{L \notin S} E_L^0 |\Phi_L\rangle \langle \Phi_L| \quad \text{[II.33]}$$

et $H^{(1)}$, l'opérateur de perturbation.

HURON et al. (6) définissent deux types de partition :

a - La partition MOLLER-PLESSET (MP) (9)

Dans ce cas, l'hamiltonien d'ordre zéro est l'opérateur de FOCK, le reste de l'hamiltonien H constituant la perturbation. On a alors :

$$H_{MP}^0 = \sum_{\nu} F(\nu) \quad [II.34]$$

Cette définition de la partition M.P est applicable au cas où la fonction d'onde est monoconfigurationnelle. Lorsque celle-ci est multiconfigurationnelle, on définit alors la partition de MOLLER-PLESSET Barycentrique (MPB). Dans ce cas, l'expression des énergies d'ordre zéro est :

$$E_M^0 = \sum_{K \in S} |C_{MK}^0|^2 E_K^0 \quad [II.35]$$

avec :

$$E_K^0 = \langle \Phi_K | H^0 | \Phi_K \rangle \quad K \in S$$

et

$$E_L^0 = \langle \Phi_L | H^0 | \Phi_L \rangle \quad L \notin S \quad [II.36]$$

b - La partition d'EPSTEIN-NESBET (10)

Dans ce cas, H^0 et H^1 sont définis respectivement à partir des éléments diagonaux et des éléments non diagonaux de l'hamiltonien exact H , dans les sous-espaces S et T ; on a alors :

$$\langle \Phi_t | H_{EN}^0 | \Phi_u \rangle = \langle \Phi_t | H | \Phi_u \rangle \cdot \delta_{tu} \quad t, u \in S \text{ et } T \quad [II.37]$$

Dans le sous-espace S , on a :

$$H^0 | \Psi_M^0 \rangle = E_M^0 | \Psi_M^0 \rangle \quad [II.38]$$

avec

$$E_M^0 = \langle \Psi_M^0 | P_S H P_S | \Psi_M^0 \rangle$$

et

$$\Psi_M^0 = \sum_{K \in S} C_{MK}^0 \Phi_K$$

Dans le sous-espace T , on a :

$$H^0 | \Phi_L \rangle = E_L^0 | \Phi_L \rangle \quad [II.39]$$

avec

$$E_L^0 = H_{LL} = \langle \Phi_L | H | \Phi_L \rangle$$

E_L^0 étant la valeur propre de H^0 , cette partition est appelée partition EPSTEIN-NESBET Valeurs Propres (ENVP).

De même que précédemment, on définit aussi la partition EPSTEIN-NESBET Barycentrique (ENB). Dans ce cas, la seule modification introduite réside dans la définition de E_M^0 , dans le sous-espace S .

$$E_M^0 = \sum_{K \in S} |c_{MK}^0|^2 \langle \Phi_K | H | \Phi_K \rangle \quad [II.40]$$

3.2.3 - Sélection des déterminants par perturbation

Pour un état M donné, le critère qui permet d'inclure un déterminant Φ_L dans la fonction d'onde Ψ_M , concerne la valeur du coefficient c_{ML}^1 dont est affecté ce déterminant dans la fonction de perturbation. On a :

$$\begin{aligned} \Psi_M &= \Psi_M^0 + \Psi_M^1 \\ &= \sum_{K \in S} c_{MK}^0 \Phi_K + \sum_{L \notin S} c_{ML}^1 \Phi_L \end{aligned} \quad [II.41]$$

avec

$$c_{ML}^1 = \frac{\langle \Psi_M^0 | H^1 | \Phi_L \rangle}{E_M^0 - E_L^0}$$

Lorsque c_{ML}^1 est supérieur ou égal à une valeur τ appelée seuil de sélection, choisie au préalable :

$$c_{ML}^1 \geq \tau \quad [II.42]$$

tous les déterminants satisfaisant cette condition sont alors inclus dans le sous-espace S , pour l'étape suivante.

A nouveau, l'espace S va engendrer de nouveaux déterminants par perturbation, qui seront, à leur tour, inclus dans S , pour l'itération suivante.

Ce processus itératif se poursuit ainsi jusqu'à convergence du seuil de sélection vers la valeur τ choisie.

3.2.4 - Convergence de la méthode

Dans le cas d'une IC limitée, la convergence sur l'énergie dépend non seulement de la nature de l'hamiltonien d'ordre zéro, mais surtout de la nature de la base d'orbitales permettant de construire les déterminants.

Pour une base d'orbitales donnée, la convergence est théoriquement atteinte lorsque, avec les deux partitions EN et MP, on obtient la même valeur de l'énergie, calculée avec une certaine précision ϵ . Dans la pratique, il n'en est généralement pas ainsi, car E_M (EN) et E_M (MP) convergent séparément. Par conséquent, on considère que la convergence est atteinte lorsque la variation d'énergie entre deux itérations consécutives n et $n+1$ est inférieure à ϵ .

$$\left| E_M^{(n+1)} - E_M^{(n)} \right| \ll \epsilon \quad \text{[II.43]7}$$

4 - LES ORBITALES NATURELLES

4.1 - Introduction

Dans la pratique, lors d'un calcul IC, les déterminants Φ_K intervenant dans l'écriture de la fonction d'onde Ψ , sont le plus généralement construits à partir des O.M canoniques issues du calcul HF. Il en résulte alors une convergence très lente. De plus, un grand nombre de configurations sont nécessaires. Aussi apparaît-il intéressant d'utiliser, pour la représentation polyélectronique d'une configuration, d'autres fonctions monoélectroniques qui permettent une accélération de la convergence et qui diminuent le nombre de configurations intervenant dans Ψ . Les orbitales naturelles (O.N) introduites par LOWDIN (11) en 1955, satisfont tout à fait à ces conditions.

Ces O.N s'obtiennent par diagonalisation de la matrice densité du premier ordre, calculée à partir de la fonction d'onde IC. Elles peuvent alors servir comme fonctions de base d'un calcul IC; les O.N obtenues à la fin d'une itération peuvent être utilisées pour l'itération suivante, et ce, jusqu'à atteindre la convergence de l'énergie : ceci est le principe de la méthode des Orbitales Naturelles Itératives (INO) de BENDER et DAVIDSON (12).

Ces O.N peuvent être également obtenues au moyen de méthodes de perturbation (13, 14) ou de méthodes utilisant des O.N approchées telles que les pseudo-orbitales naturelles (15) ou celles qui découlent de la prise en compte particulière de la corrélation (orbitales naturelles de paires, PNO) (16, 17).

4.2 - Matrice densité

Soit un système de N électrons décrit au moyen d'une fonction polyélectronique Ψ normalisée.

La probabilité dP de trouver un électron de coordonnée x_1 dans un élément de volume d'espace et de spin dx_1 , un deuxième électron de coordonnée x_2 dans dx_2 , l'électron i de coordonnée x_i dans dx_i , etc..., est donnée par la relation :

$$dP = \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N) \cdot \Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_i \dots dx_N \quad [II.44]$$

La probabilité $\rho(x_1)$ de trouver un électron dans dx_1 , indépendamment des mouvements des (N-1) autres électrons s'écrit :

$$\rho(x_1) = N \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \cdot \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad [II.45]$$

$\rho(x_1)$ est appelée fonction de densité réduite; on a alors :

$$\int \rho(x_1) dx_1 = N \quad [II.46]$$

La matrice densité du premier ordre est alors définie comme suit :

$$\delta(x_1 | x_1) = N \int \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \cdot \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad [II.47]$$

La matrice δ est continue et hermitique; ses éléments diagonaux sont tels que :

$$\begin{aligned} \delta(x_1 | x_1) &= N \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \cdot \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_N \\ &= \rho(x_1) \end{aligned} \quad [II.48]$$

$\delta(x_1' | x_1)$ est fonction des deux variables continues x_1 et x_1' ; elle peut donc s'exprimer en fonction de k O.A de base $\{\varphi_r\}$; on a la relation suivante :

$$\delta(x_1' | x_1) = \sum_{rs}^k D_{rs} \varphi_r(x_1') \varphi_s(x_1) \quad \text{[II.49]}$$

Si la fonction Ψ est issue d'un calcul SCF + CI, la matrice D de dimension $(k \times k)$ est telle que l'élément D_{rs} s'écrit en fonction des coefficients des O.M et de ceux des déterminants intervenant dans Ψ . D , dans les méthodes LCAO, est appelée matrice densité.

4.3 - Matrice densité d'une fonction d'IC et orbitales naturelles

Pour une fonction d'onde d'IC, $\Psi = \sum_K c_K \Phi_K$, la matrice densité

$\delta(x_1' | x_1)$ va s'écrire (11) en fonction des O.M ϕ_k sous la forme :

$$\delta(x_1' | x_1) = \sum_K \sum_L c_K^* c_L \sum_{k \in K} \sum_{l \in L} \phi_k^*(x_1') \phi_l(x_1) D_{KL}(k|l) \quad \text{[II.50]}$$

soit :

$$\delta(x_1' | x_1) = \sum_K \sum_L \phi_k^*(x_1') \phi_l(x_1) \sum_K \sum_L c_K^* c_L D_{KL}(k|l) \quad \text{[II.51]}$$

Dans [II.51], D_{KL} est le déterminant d'ordre n (dimension de la base d'O.M) dont les éléments sont les intégrales de type $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$ ($k \in K, l \in L$) d'orthonormalité des O.M utilisées pour définir les configurations Φ_K et Φ_L .

$D_{KL}(k|l)$ représente le mineur du déterminant D_{KL} dans lequel la k ième ligne et la l ième colonne ont été supprimées. $\delta(x_1' | x_1)$ se réécrit plus simplement comme suit :

$$\delta(x_1' | x_1) = \sum_K \sum_L \phi_k^*(x_1') \phi_l(x_1) \delta(l|k) \quad \text{[II.52]}$$

avec $\delta(l|k) = \sum_K \sum_L c_K^* c_L D_{KL}(k|l)$

Les éléments $\delta(l|k)$ constituent une matrice hermitique δ de dimension n , appelée matrice densité.

Soit U la matrice unitaire diagonalisant δ ; on a :

$$U^+ \delta U = \eta \quad [II.53]$$

Introduisons un nouveau jeu d'O.M, notées η_k définies par :

$$\eta_i = \sum_k \phi_k u_{ki} \quad [II.54]$$

les u_{ki} étant les éléments de la matrice unitaire U . La transformation inverse s'écrit :

$$\phi_k = \sum_i \eta_i u_{ki}^+ = \sum_i \eta_i u_{ik}^* \quad [II.55]$$

Sur la base des η_i , la matrice densité $\delta(x_1|x_1)$ prend la forme :

$$\delta(x_1|x_1) = \sum_i \eta_i \eta_i^*(x_1) \eta_i(x_1) \quad [II.56]$$

On constate que tous les termes rectangles de type $\phi_k(x_1) \cdot \phi_l(x_1)$ disparaissent de l'expression de $\delta(x_1|x_1)$. La densité se décompose en termes ne faisant intervenir que des O.M individuelles qui sont appelées orbitales naturelles (O.N).

L'élément n_i de la matrice diagonale η s'interprète comme étant le nombre d'électrons décrits par l'O.M η_i (n_i = nombre d'occupation de l'O.N). Ces n_i satisfont aux conditions :

$$0 \leq n_i \leq 2 \quad [II.57]$$

$$\sum n_i = N \quad N \text{ étant le nombre total d'électrons.}$$

Le nombre d'occupation de chaque O.N donne une évaluation directe de son importance dans la fonction d'onde de l'état considéré. n_i vaut 2 dans le seul cas où l'O.N intervient dans toutes les configurations. De façon générale, les O.N de l'espace virtuel possédant des nombres d'occupations élevés sont celles qui contribuent le plus à l'énergie de corrélation.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.R. HARTREE : Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89, 1928.
V. FOCK; Zeitz. Physik, 61, 126, 1930.
- (2) J.C. SLATER.- Phys. Rev., 34, 1 293, 1929; *ibid*, 38, 38, 1931.
- (3) C.C.J. ROOTHAAN; Rev. Mod. Phys., 23, 69, 1951.
- (4) P. CARSKY, M. URBAN; Lect. Notes Chem., 16, 135, Springer-Verlag,
New-York, 1980.
- (5) B. HURON; Thèse de Doctorat d'Etat, CNRS A.O., 12 503, 1976.
- (6) B. HURON, J.P. MALRIEU, P. RANCUREL; J. Chem. Phys., 58, 5 745, 1973.
- (7) A.D. MAC LEAN, Y. ELLINGER; Chem. Phys. Lett., 98, 450, 1983.
- (8) G. CHAMBAUD, M. GERARD-AIN, E. KESSAB, B. LEVY, P. PERNOD; Phys. Chem.,
90, 271, 1984.
- (9) C. M. MOLLER, M.S. PLESSET; Phys. Rev., 46, 618, 1934.
- (10) R.S. EPSTEIN; Phys. Rev. 28, 690, 1926
R.K. NESBET; Proc. Roy. Soc., A230, 312, 1955.
- (11) P.O. LOWDIN; Phys. Rev., 97, 1 474, 1955.
- (12) C.F. BENDER, E.R. DAVIDSON; J. Phys. Chem., 70, 2 675, 1966; J. Chem.
Phys., 47, 4 972, 1967; Phys. Rev., 183, 23, 1969.
- (13) E.R. DAVIDSON; J. Chem. Phys., 48, 3 169, 1968.
- (14) P.J. HAY; J. Chem. Phys., 59, 2 460, 1973.
- (15) W. MEYER; J. Chem. Phys., 58, 1 017, 1973.
- (16) R. AHLRICH, H. LISCHKA, W. STAEMMLER, W. KUTZELNIGG; J. Chem. Phys.,
62, 1 225, 1975.
- (17) R. AHLRICH, F. DRIESSLER; Theoret. Chim. Acta, 36, 275, 1975.

III - LES BASES

1 - INTRODUCTION

Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la résolution de l'équation de SCHRODINGER $H\Psi = E\Psi$ pour les états stationnaires d'un système atomique ou moléculaire peut se faire à plusieurs niveaux : au niveau SCF, en résolvant les équations de HARTREE-FOCK, ou au niveau IC, pour prendre en compte la corrélation. Elle peut être envisagée de différentes manières; nous citerons :

- la méthode de résolution numérique directe :

C'est essentiellement celle développée avant 1950, par HARTREE *et al.*, au niveau SCF (1, 2) et MCSCF (3) pour les atomes. Très peu de systèmes moléculaires ont été étudiés : la molécule H_2 (4) des molécules centrosymétriques AH_n ($n \leq 4$) (5, 6) et, plus récemment, des molécules diatomiques (7, 8, 9, 10, 11). La complexité des calculs avait limité le champ d'application de cette méthode aux molécules diatomiques. Récemment, BERTHIER *et al.* (12, 13) ont étudié des systèmes polyatomiques tels que H_3 et H_n ($n = \infty$) en résolvant numériquement au niveau IC, l'équation de SCHRODINGER dans l'espace des moments.

- la méthode de résolution traditionnelle qui utilise comme base des fonctions atomiques.

Pour un système moléculaire, l'idée, couramment admise, de ROOTHAAN (14) d'une fonction d'onde moléculaire dépendant de fonctions atomiques a donné naissance, à un très grand nombre de bases. Ces dernières sont classées en deux catégories :

- . Bases constituées d'orbitales atomiques de SLATER (STO : Slater type orbital),
- . bases constituées d'orbitales atomiques gaussiennes (GTO : Gaussian type orbital)

2 - FONCTIONS ATOMIQUES2.1 - Fonctions de SLATER (STO)

L'expression générale d'une orbitale de SLATER (15) est donnée par la relation suivante :

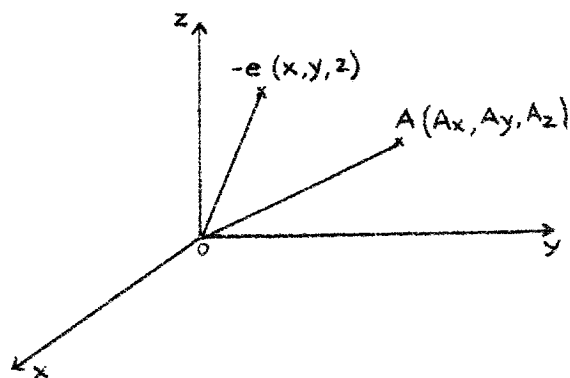
$$\chi_{\zeta, n_s, l, m}(r_A, \theta_A, \varphi_A) = \left[(2n_s)! \right]^{-1/2} \cdot 2\zeta^{\frac{n_s+1}{2}} \cdot r_A^{n_s-1} \cdot e^{-\zeta r_A} \cdot Y_{lm}(\theta_A, \varphi_A) \quad \text{[III.17]}$$

dans laquelle ζ est l'exposant de SLATER; c'est un nombre positif qui peut être déterminé soit à l'aide de règles empiriques, soit par optimisation. n_s , l , m , sont respectivement les nombres quantiques principal effectif, secondaire et magnétique; r_A , θ_A , et φ_A sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la STO et $Y_{lm}(\theta_A, \varphi_A)$ sont les harmoniques sphériques.

Exprimée en coordonnées cartésiennes, la relation [III.17] devient :

$$\chi(n_s, l, m, i, j, k, \zeta) = N(\zeta, n_s, i, j, k) \cdot r_A^{n_s-1-i-j-k} x_A^i y_A^j z_A^k \cdot e^{-\zeta r_A} \quad \text{[III.27]}$$

Dans [III.27], N est un coefficient de normalisation, i , j , k sont des nombres entiers positifs ou nuls dont la somme $l = i + j + k$ définit la symétrie de la STO ($l = 0$ donne une STO de symétrie s, $l = 1$ donne une STO de symétrie p, etc...); les coordonnées x_A , y_A et z_A de l'électron repéré par rapport au centre A, sont telles que :



$$x_A = x - A_x$$

$$y_A = y - A_y$$

$$z_A = z - A_z$$

De telles fonctions semblent bien appropriées pour la description d'un système atomique, car elles ont un bon comportement à très courte et très longue distance du noyau. Cependant, le calcul intégral qu'elles engendrent, est, en plus de sa complexité, excessivement long. Aussi, leur utilisation resta-t-elle limitée aux atomes (16, 17, 18), aux molécules linéaires (19, 20, 21) ou à de petites molécules (22). Les exposants des fonctions atomiques constituant la base STO utilisée dans un calcul *ab initio*, ont généralement été obtenus en minimisant l'énergie des atomes correspondants.

De petites molécules centrées symétriques, de type XY_n ont été étudiées sur des bases de fonctions à un centre (23) (méthode OCE : one center expansion). Dans ces calculs, les STO sont centrées sur l'atome X, centre de symétrie de la molécule. En exemple, nous pouvons citer les travaux de JOSHI (22) sur les molécules de type AH_n , A étant un atome de la deuxième période, et, plus particulièrement, le calcul de la barrière d'inversion de NH_3 .

La complexité du calcul des intégrales biélectroniques à quatre centres, sur une base de STO, a poussé les théoriciens à explorer d'autres voies. BOYS (24) fut le premier qui proposa d'utiliser des fonctions gaussiennes dans le domaine de la chimie quantique.

2.2 - Fonctions gaussiennes (GTO)

En coordonnées cartésiennes, une gaussienne portée par un centre A s'écrit comme suit :

$$g_A(\alpha, i, j, k) = N(\alpha, i, j, k) x_A^i y_A^j z_A^k \cdot e^{-\alpha r_A^2} \quad \text{[III.3.7]}$$

Dans cette relation, α , nombre positif, est l'exposant de la gaussienne; i, j, k et x_A, y_A et z_A ayant la même définition que dans une STO. Le coefficient de normalisation N est donné par :

$$N = \left[\left(\frac{\pi}{2\alpha} \right)^{3/2} \cdot \frac{(2i-1)!! (2j-1)!! (2k-1)!!}{2^{2(i+j+k)} \cdot \alpha^{(i+j+k)}} \right]^{-1/2} \quad \text{[III.4.7]}$$

$$\text{avec } (2i-1)!! = (2i-1) \cdot (2i-3) \cdot (2i-5) \dots ((2i-1) - (2i-3)) \quad \text{[III.5.7]}$$

De telles fonctions présentent une propriété essentielle : le produit $g_A \cdot g_B$ de deux gaussiennes $g_A(\alpha_A)$ et $g_B(\alpha_B)$ est aussi une gaussienne $g_C(\alpha_C)$, C étant un point situé entre A et B, dont les coordonnées sont données par la relation suivante :

$$C_i = \frac{\alpha_A A_i + \alpha_B B_i}{\alpha_A + \alpha_B} \quad i = x, y, z \quad \text{[III.6a]}$$

l'exposant α_C de g_C est donné par :

$$\alpha_C = \frac{\alpha_A \cdot \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} \quad \text{[III.6b]}$$

De ce fait, les intégrales biélectroniques à quatre centres $(g_A g_B | g_C g_D)$ se ramènent à des intégrales biélectroniques à deux centres $(g_E | g_F)$. Ainsi, le calcul intégral gagne donc en facilité et en rapidité. Cependant de telles fonctions n'ont pas un comportement physique tout à fait satisfaisant. En effet, contrairement aux STO, les GTO ont un mauvais comportement très près du noyau.

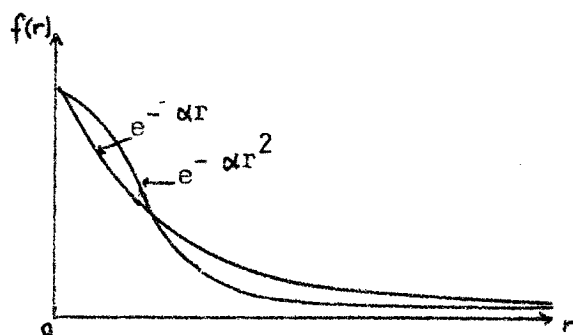


Figure 1

Comme le montre la figure 1, une GTO présente un maximum au point $r = 0$, au lieu d'un point de rebroussement. De plus, elle décroît rapidement. L'expression d'une orbitale atomique, au niveau HF se rapproche plus de celle d'une STO (les STO sont fonctions propres de l'hamiltonien dans un problème à champ central) que d'une GTO.

HUZINAGA (25) a donné une impulsion déterminante aux calculs sur des bases de gaussiennes. En considérant une STO χ_S comme une combinaison linéaire de GTO g_i

$$\chi_S(n, l, m, \xi) = \sum_{i=1}^N c_i g_i(\alpha_i) \quad \text{[III.7]}$$

il a déterminé l'ensemble des exposants α_i et coefficients c_i des GTO qui permettent une bonne description de la STO. Il a considéré qu'une STO de symétrie donnée est une combinaison linéaire de GTO de même symétrie. Il a proposé pour les STO 1s, 2s, 2p, 3s et 3p des jeux d'exposants α_i et de coefficients c_i des N gaussiennes (N variant de 1 à 10 par la fonction s, et de 2 à 6 pour la fonction p). Il a ainsi mis au point des bases de GTO (9s, 5p) et (10s, 6p) pour les atomes de la deuxième période.

Dans le tableau III.1 tiré de la référence (20), figurent les énergies calculées sur des bases de STO et de GTO pour les atomes de la deuxième période. Nous constatons que la base GTO (9s, 5p) donne des résultats proches de la limite HF et conduit, pour Ne à une erreur maximale sur l'énergie de l'ordre de 0,2 u.a (par rapport à l'énergie HF) alors qu'avec la base STO (4s, 2p) l'erreur obtenue est de $2 \cdot 10^{-2}$ u.a.

Tableau III.1 : Comparaison de bases de GTO et de STO
(énergies en u.a) (20)

| Elément | GTO (9s, 5p) | STO (4s, 2p) | STO (5s, 4p) (limite HF) |
|----------------------|--------------|--------------|-----------------------------|
| Li (² S) | - 7.432279 | - 7.432718 | - 7.432726 |
| Be (¹ S) | - 14.57207 | - 14.57237 | - 14.57301 |
| B (² P) | - 24.52713 | - 24.52789 | - 24.52905 |
| C (³ P) | - 37.68525 | - 37.68668 | - 37.68858 |
| N (¹ S) | - 54.39534 | - 54.39787 | - 54.40090 |
| O (³ P) | - 74.80029 | - 74.80476 | - 74.80935 |
| F (² P) | - 99.39559 | - 99.40116 | - 99.40921 |
| Ne (¹ S) | -128.5267 | -128.5348 | -128.5470 |

HUZINAGA *et al.* (26) ont repris et étendu ce travail. Ils suggèrent de considérer une STO (\mathfrak{f}) de type ns, n'p ou n'd respectivement comme combinaison linéaire de GTO de type 1s, 2p ou 3d. Ils donnent pour une STO d'exposant \mathfrak{f} égal à 1, un ensemble de paramètres α_i et c_i définissant la suite de gaussiennes. Dans le cas d'un exposant \mathfrak{f} quelconque,

le théorème d'échelle permet de déterminer le nouveau jeu d'exposant α'_i , les coefficients c_i restant inchangés; en effet, nous avons la relation

$$\alpha'_i = \beta^2 \cdot \alpha_i \quad [III.8]$$

Ce même auteur a également proposé une base plus étendue (11s, 7p) pour les atomes des trois premières périodes (27a) et (11s, 6 p) pour les atomes (Li à Ne) (27b). De nombreux travaux relatifs à la détermination de bases de gaussiennes sont à relever : VAN DUIJNEVELDT (28) a établi une série de bases allant de (4s, 2p) à (14s, 9p) pour les atomes de la deuxième période. WHITMAN *et al.* (29) ont également mis au point des bases de fonctions gaussiennes optimisées pour les atomes de la deuxième période. Ces derniers ont précisé que l'énergie des atomes est très peu sensible à la variation des exposants. Parmi les nombreux autres travaux effectués dans ce domaine, nous citerons essentiellement ceux de WHITTEN (30), ceux de SALEZ et VEILLARD (31), ainsi que ceux de ROOS et SIEGBAHN (32) et ceux de MAC LEAN *et al.* (33).

Le nombre de fonctions nécessaires pour atteindre l'énergie HF sur une base GTO est beaucoup plus élevé que sur une base STO (25). Pour une molécule de taille moyenne, ce nombre, devenant très important conduit à un calcul intégral, qui, bien que simplifié, reste très long. De plus, le temps calcul SCF (diagonalisation de la matrice de FOCK) est non négligeable. Deux solutions sont alors envisageables pour diminuer le temps de calcul :

- introduire un procédé d'accélération de convergence
- utiliser des fonctions de base contractées.

La seconde technique a été largement développée par de nombreux auteurs à partir de l'année 1966 (30, 34, 35).

3 - BASES DE FONCTIONS CONTRACTÉES

Dans une base de fonctions gaussiennes contractées (CGTO : contracted gaussian type orbital), chaque fonction φ_k est une combinaison linéaire de gaussiennes g_ν

$$\varphi_k = \sum_{\nu} g_{\nu} \cdot a_{\nu k} \quad [III.9]$$

$a_{\nu k}$ est le coefficient de contraction de la gaussienne g_{ν} dans la fonction φ_k . Les fonctions $\{g_{\nu}\}$ sont appelées gaussiennes primitives et $\{\varphi_k\}$ gaussiennes contractées.

Ainsi, si l'on dispose de N primitives, la contraction aura pour effet de diminuer la dimension de la base, et par là-même, celle de la matrice F à diagonaliser. Le nombre d'intégrales à calculer n'est pas modifié, mais le nombre d'intégrales à stocker varie considérablement, ce qui permet également un gain en temps calcul non négligeable.

Il existe essentiellement deux schémas de contraction :

- l'un, conduisant à des fonctions contractées disjointes, c'est-à-dire dans lequel une primitive ne peut appartenir qu'à une seule fonction contractée,
- l'autre, appelé schéma général de contraction dans lequel toutes les primitives peuvent contribuer à chaque fonction contractée.

3.1 - Contraction donnant lieu à des fonctions disjointes

C'est, initialement ce schéma de contraction qui a été le plus utilisé. Nous citerons par exemple, les travaux de CLEMENTI et DAVIS (35) sur l'atome de néon et la molécule N_2 . Ces auteurs ont effectué une série de calculs utilisant différentes contractions de la base (11s, 7p) de HUZINAGA (27).

Pour l'atome N, cette dernière est contractée en une base $[4s, 2p]$, c'est-à-dire que les onze fonctions s sont contractées pour donner quatre fonctions s, et les sept fonctions p sont contractées pour donner deux fonctions p (par convention, la notation entre crochets fait toujours référence à une base contractée).

Ce type de contraction conduit à une énergie totale de la molécule N_2 égale à -108.81163 u.a, plus stable que celle obtenue au moyen d'une base de STO de même type ($E = -108.79508$ u.a). Nous signalerons également les travaux de SALEZ et VEILLARD (31) sur une série de molécules impliquant des atomes de la deuxième période : LiH, BH, CH_2^- , H_2O et HF. Ces auteurs ont étudié l'effet des différentes contractions possibles d'une base (11s, 7p) de HUZINAGA (27) pour l'atome lourd et (6s) pour l'hydrogène (la notation entre parenthèses fait toujours référence à des fonctions non contractées). Ces auteurs estiment qu'une contraction jugée

bonne pour un calcul atomique ne conduit pas nécessairement au meilleur résultat, du point de vue de l'énergie, pour un calcul moléculaire. Mais, de façon générale, si la contraction est bien choisie, elle ne détériore pas la valeur de l'énergie, par rapport au calcul sur la même base non contractée. Ultérieurement, DUNNING (36) a traité les molécules N_2 et H_2O en utilisant les bases de HUZINAGA (25) (9s, 5p) et (4s) respectivement pour l'atome lourd et l'hydrogène. Son but était d'examiner l'effet des différentes contractions sur l'énergie et les propriétés monoélectroniques de ces molécules.

Nous présentons dans le tableau III.2 les résultats obtenus pour H_2O par cet auteur. Il apparaît que la contraction optimale est de type [4s, 3p] pour l'atome d'oxygène, c'est-à-dire que l'espace 1s, 2s est décrit par quatre fonctions, et l'espace 2p par trois fonctions.

Ce même auteur a proposé trois règles pour établir des fonctions contractées, pour un calcul au niveau SCF :

- toutes les fonctions décrivant l'espace internucléaire, c'est-à-dire les fonctions ayant de faibles exposants, doivent rester non contractées.

Dans cette catégorie, nous incluons évidemment les orbitales de valence qui sont en général, soit faiblement contractées (2 ou 3 primitives) ou non contractées car elles doivent pouvoir contribuer à la formation de la molécule.

- A l'inverse, les fonctions décrivant le coeur, dont les exposants sont plus élevés, sont généralement très contractées (5 à 7 primitives). Une contraction si importante peut s'expliquer par le fait qu'une simple gaussienne a un mauvais comportement près du noyau.
- Une primitive qui contribue de façon conséquente à deux ou plusieurs espaces (1s et 2s par exemple) devra rester non contractée.

Ce même auteur a proposé différents schémas de contraction de la base (9s, 5p) de HUZINAGA (25) pour tous les atomes de la deuxième période ainsi que pour l'hydrogène (4s).

Nous donnons, à titre d'exemple, dans le tableau III.3 différentes bases contractées de l'atome de Bore.

Tableau III.2 : Comparaison entre les différentes contractions dans le calcul des diverses propriétés (en u.a) de la molécule H₂O (36)

| Propriétés | Bases contractées | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | [3s2p/2s] | [4s3p/2s] | [5s3p/2s] | [5s3p/3s] | (9s5p/4s) |
| E _{HF} | -76.0080 | -76.0105 | -76.0116 | -76.0128 | -76.0133 |
| e(1a ₁) (a) | -20.5547 | -20.5629 | -20.5608 | -20.5606 | -20.5606 |
| e(2a ₁) | -1.3595 | -1.3609 | -1.3615 | -1.3613 | -1.3609 |
| e(1b ₁) | -0.7147 | -0.7165 | -0.7159 | -0.7156 | -0.7155 |
| e(3a ₁) | -0.5655 | -0.5668 | -0.5671 | -0.5671 | -0.5673 |
| e(1b ₂) | -0.5037 | -0.5063 | -0.5059 | -0.5057 | -0.5056 |
| μ ^b | 1.0701 | 1.0558 | 1.0511 | 1.0432 | 1.0428 |
| ⟨x ² ⟩ (c.m) ^c d | 7.1954 | 7.2315 | 7.2184 | 7.1922 | 7.1920 |
| ⟨y ² ⟩ (c.m) | 5.4910 | 5.4916 | 5.4908 | 5.4955 | 5.4914 |
| ⟨z ² ⟩ (c.m) | 6.4989 | 6.5128 | 6.5094 | 6.5059 | 6.5035 |
| ⟨r ² ⟩ (c.m) | 19.1853 | 19.2358 | 19.2186 | 19.1936 | 19.1869 |
| θ _{xx} (c.m) ^{c,e} | 1.8591 | 1.8302 | 1.8414 | 1.8681 | 1.8650 |
| θ _{yy} (c.m) | -1.7321 | -1.7077 | -1.7152 | -1.7347 | -1.7320 |
| θ _{zz} (c.m) | -1.1270 | -0.1225 | -0.1264 | -0.1334 | -0.1330 |
| ⟨1/r _H ⟩ ^d | 5.7386 | 5.7384 | 5.7389 | 5.7399 | 5.7403 |
| ⟨1/r _O ⟩ | 23.448 | 23.4426 | 23.4387 | 23.4412 | 23.4386 |
| E _x (H1) ^f | 0.0959 | 0.1000 | 0.0939 | 0.0919 | 0.0903 |
| E _x (H1) | 0.0356 | 0.0366 | 0.0331 | 0.0345 | 0.0332 |
| E _x (O) | -0.2495 | -0.2479 | -0.1920 | -0.1919 | -0.1389 |
| Q _{yy} (O) ^g | 0.3128 | 0.3114 | 0.3082 | 0.3087 | 0.3071 |
| Q _{xx} (O) | 0.2485 | 0.2467 | 0.2436 | 0.2428 | 0.2412 |
| Q _{pp} (O) | -0.5612 | -0.5581 | -0.5518 | -0.5516 | -0.5483 |
| ϕ | 2 ^o 32' | 2 ^o 43' | 2 ^o 43' | 2 ^o 43' | 2 ^o 35' |
| Q _{xx} (O) | -1.8203 | -1.8084 | -1.9138 | -1.9126 | -1.9084 |
| Q _{yy} (O) | 2.0366 | 2.0517 | 2.1147 | 2.1147 | 2.1103 |
| Q _{zz} (O) | -0.2162 | -0.2432 | -0.2009 | -0.2020 | -0.2018 |
| ⟨δ(r-H)⟩ ^h | 0.4132 | 0.4147 | 0.4120 | 0.4121 | 0.4083 |
| ⟨δ(r-O)⟩ | 295.1358 | 295.0512 | 295.0717 | 294.6061 | 294.1736 |

a = énergies des O.M et symétrie; b = moment dipolaire; c = c.m = centre de masse; d = contribution électronique; e = moment quadrupolaire; f = champ électrique; g = gradients du champ électrique; h = densités aux noyaux.

Tableau III.3 : Bases contractées de Bore (a)

| Exposants | Coefficients de contraction des fonctions s | | |
|------------|---|-----------------|-----------------|
| | (9s/3s) | (9s/4s) | (9s/5s) |
| 2 788.4100 | 0.002122 | 0.002122 | 0.006340 |
| 419.0390 | 0.016171 | 0.016171 | 0.048310 |
| 96.4683 | 0.078356 | 0.078356 | 0.234078 |
| 28.0694 | 0.263250 | 0.263250 | 0.786421 |
| 9.3760 | 0.596729 | 0.596729 | 0.801018 |
| 1.3057 | 0.230397 | 0.230397 | 0.309273 |
| 3.4062 | <u>1.000000</u> | <u>1.000000</u> | <u>1.000000</u> |
| 0.3245 | <u>0.526887</u> | <u>1.000000</u> | <u>1.000000</u> |
| 0.1022 | 0.530557 | <u>1.000000</u> | <u>1.000000</u> |
| Exposants | Contraction des fonctions p | | |
| | (5p/2p) | (5p/3p) | |
| 11.3413 | 0.017987 | 0.038707 | |
| 2.4360 | 0.110339 | 0.237448 | |
| 0.6836 | 0.383111 | 0.824446 | |
| 0.2134 | <u>0.647860</u> | <u>1.000000</u> | |
| 0.0701 | <u>1.000000</u> | <u>1.000000</u> | |

(a) tirées de la référence (36).

De façon générale, en faisant varier le nombre de primitives dans les fonctions contractées, on peut constituer différents types de base. On définit :

- une base minimale ou simple zéta (SZ) : chaque orbitale est représentée par une seule fonction contractée;
- une base de type N-zéta (NZ) avec N = D, T ou Q (D = double, T = triple; Q = quadruple) : chaque orbitale est représentée par deux, trois ou quatre fonctions;
- une base de type Split-valence, N-zéta (N = D, T, Q) : l'orbitale interne est représentée par une seule fonction, celles de valence étant décrites à l'aide de deux, trois ou quatre fonctions contractées.

POPLE *et al.* (37 - 39) ont utilisé une contraction segmentée particulière, pour leurs bases de fonctions de SLATER. En utilisant la méthode de REEVES et FLETCHER (40), ils ont représenté des STO par des combinaisons linéaires de GTD. Cela a conduit, pour les atomes de la deuxième et

troisième périodes, à des fonctions dénommées STO-NG ($N = 2, 3, 4, 5, 6$), N représentant le nombre de gaussiennes utilisées pour décrire une STO. Une base constituée de fonctions STO-NG est dite minimale. Ces auteurs imposent à leurs fonctions de respecter la structure du modèle en couches, c'est-à-dire que les exposants des gaussiennes sont identiques pour les orbitales ns et np. Ceci allège considérablement le calcul intégral, mais diminue la flexibilité de la base.

La qualité des résultats obtenus dépend de la valeur de N . Sur l'exemple de la molécule HF, ces auteurs ont montré que plus N est grand, meilleurs sont les résultats (Tableau III.4).

Tableau III.4 : Calculs STO-NG pour la molécule HF (37).

| Propriétés | STO-2G | STO-3G | STO-4G | STO-5G | STO-6G | STO |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Energie totale | -95.5572 | -98.5274 | -99.2204 | -99.3969 | -99.4501 | -99.4785 |
| E. atomisation | 0.0683 | 0.0492 | 0.0476 | 0.0469 | 0.0469 | 0.0469 |
| Densité électronique Mulliken | | | | | | |
| F | 9.046 | 9.143 | 9.153 | 9.154 | 9.154 | 9.154 |
| H | 0.954 | 0.857 | 0.847 | 0.846 | 0.846 | 0.846 |
| Moment dipolaire | 0.496 | 0.850 | 0.874 | 0.880 | 0.879 | 0.878 |

Nous notons que pour l'énergie totale, la convergence est plus lente que pour les autres propriétés. Ceci s'explique par le fait qu'une bonne description des électrons internes (qui contribuent le plus à l'énergie totale) nécessite un grand nombre de gaussiennes.

Ces mêmes auteurs ont également proposé des bases plus étendues (41, 42, 43) de type "split valence double zéta". Elles sont notées 6-31G, 5-31G et 4-31G. Dans ce type de base, la couche interne de l'atome est décrite à l'aide d'une fonction représentée par 6, 5 ou 4 gaussiennes, alors que, pour la couche de valence, deux fonctions respectivement combinaison linéaire de 3 et 1 gaussienne sont utilisées.

3.2 - Schéma général de contraction

Une autre alternative, pour la construction de fonctions contractées, est le schéma général de contraction, introduit par RAFFENETTI (44) en 1973. Basé sur le fait que chaque primitive peut intervenir dans toutes les fonctions de base contractées, ce schéma présente l'avantage de fournir de bons résultats avec une base de dimension $n_{occ} + 2$ (n_{occ} représentant le nombre d'orbitales occupées) au lieu de $2 \times n_{occ}$ minimum, dans le cas de l'autre schéma. Une base minimale de fonctions contractées est construite à partir des fonctions atomiques SCF; cette dernière peut être étendue à l'aide de deux types de fonctions :

- des fonctions d'exposant faible; celles-ci peuvent être retirées de la contraction et utilisées comme des fonctions non contractées,
- les OA SCF virtuelles.

L'auteur pensait ainsi réduire la perte en énergie par rapport au calcul sur une base de fonctions non contractées et donner également une bonne description des effets moléculaires. Sur l'exemple des molécules N_2 et H_2O , RAFFENETTI a montré que l'on obtient une stabilisation de l'énergie plus importante en décontractant la primitive la plus diffuse, plutôt qu'en ajoutant une O.A virtuelle. Ceci corrobore les affirmations de DUNNING (36) qui, dans une contraction segmentée, préconise aussi de décontracter les diffuses.

Ultérieurement, en utilisant ce schéma général de contraction, RAFFENETTI *et al.* (45) ont proposé un autre type de base appelé "even-tempered basis set" dans laquelle une fonction est définie comme suit :

$$\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = N_1(\zeta_{1k}) \cdot e^{-\zeta_{1k} r^p} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad k = 1, 2, \dots, K_1 \quad \text{[III.10]}$$

K_1 étant le nombre de fonctions d'une symétrie donnée, $N_1(\zeta_{1k})$ le coefficient de normalisation, p , égal à 1 ou 2, définissant respectivement une fonction de SLATER ou une gaussienne. L'exposant ζ_{1k} de la fonction dépend de la symétrie de l'orbitale considérée; il est donné par la relation suivante :

$$\zeta_{1,k} = \alpha_1 \beta^{k-1} \quad k = 1, 2, \dots, K_1, \quad \alpha, \beta > 0 \quad \beta \neq 1 \quad \text{[III.11]}$$

Les paramètres $f_{1,k}$ forment une progression géométrique (46). Pour une symétrie donnée, seuls α_1 et β_1 sont à déterminer. Ainsi, pour les atomes allant du Lithium à l'Argon, il est nécessaire de connaître quatre paramètres α_0 , β_0 , α_1 et β_1 , alors que, pour un élément de la quatrième période, deux paramètres supplémentaires doivent être déterminés. Pour chaque atome, α_1 et β_1 sont optimisés en minimisant l'énergie SCF de cet atome.

Par la suite, BARDO *et al.* (47) ont proposé une simplification de la relation (11) dans laquelle ils ont supprimé la dépendance de α par rapport à l .

Ils suggèrent donc :

$$f_k = \alpha \cdot \beta^{k-1} \quad k = 1, 2, 3, \dots, K \quad \text{[III.12]}$$

Un jeu de paramètres α et β doit être déterminé, pour chaque atome (une telle simplification n'est pas sans rappeler les bases de POPLÉ dans lesquelles les exposants des fonctions s et p sont identiques). SILVER *et al.* (48) ont poussé la simplification encore plus loin en émettant l'idée d'une base "universelle". En effet, ces auteurs ont proposé une base unique (9s, 6p) de fonctions de type STO pour les atomes de la deuxième période, Mg et Ar. Les paramètres α et β obtenus sont les suivants :

$$1s \quad \alpha_{1s} = 0.5 \quad \beta_{1s} = 1.55 \quad K = 9 \quad \text{[III.13a]}$$

$$2p \quad \alpha_{2p} = 1.0 \quad \beta_{2p} = 1.6 \quad K = 6 \quad \text{[III.13b]}$$

Avec une telle base, les valeurs des énergies calculées pour les atomes de He à Ne, sont meilleures que celles obtenues par HUZINAGA (49) (base (4s 2p)) et en très bon accord avec celles de CLEMENTI *et al.* (50), ces derniers utilisant pour les atomes B à Ne une base (6s, 4p).

CLEMENTI *et al.* (51), en exploitant simultanément la relation [12] et cette idée de base universelle, ont proposé à leur tour une base "géométrique" qui, pour le traitement de molécules contenant des atomes allant de l'Hydrogène au Strontium, ne nécessite la connaissance que de deux paramètres α et β . Ils ont suggéré les deux jeux de paramètres suivants :

$$\alpha = 0.012 \quad \beta = 3.0 \quad K = 20 \quad \text{[III. 14a]}$$

$$\alpha = 0.016 \quad \beta = 2.6 \quad K = 20 \quad \text{[III. 14b]}$$

Le premier jeu a servi à créer des bases (9s, 5p) et (10s, 6p) jusqu'au Néon et d'autres plus étendues allant jusqu'à (18s, 11p, 5d) et (18s, 12p, 7d) pour le Strontium; le second a permis la mise au point de bases encore plus étendues allant jusqu'à (20s, 13p, 8 d) pour le Strontium. Pour cet atome, cette dernière base donne une énergie SCF égale à 3131.4824 u.a, ce qui correspond à un écart de l'ordre de 0.055 u.a par rapport à la valeur HF (3131.5379 u.a).

Plus récemment, HUZINAGA *et al.*(52) ont proposé une généralisation de la relation [12]. Celle-ci devient :

$$f_k = \alpha \beta^{k-1} \cdot \left[1 + \gamma \cdot \left(\frac{k}{K} \right)^\delta \right] \quad k = 1, 2, \dots, K \quad \text{[III.15]7}$$

f_k est l'exposant intervenant dans la partie radiale de toute fonction de symétrie quelconque s, p, d, ... et α , β , γ et δ sont quatre paramètres à optimiser sur l'énergie de l'atome considéré. Ces auteurs ont ainsi proposé pour les atomes allant de Li à Ar des bases "bien pondérées" dénommées "Well-tempered basis set" en vue d'une utilisation dans des calculs atomiques et moléculaires. Elles conduisent à des résultats très proches de la limite HF même sans réoptimisation des exposants dans la molécule (différence d'énergie inférieure à 1 Kcal/mole). Ainsi, sur l'exemple du Krypton, ils montrent que leur base (16s, 13p, 8d), bien que plus petite que celle de CLEMENTI *et al.*(51) (18s, 13p, 8d) est plus performante. Les valeurs comparées figurent dans le tableau III.5 (52).

Tableau III.5 : Energie de l'état fondamental du Krypton

| Base | 18s 13p 8d (51) | 16s13p 8d (52) | 16s 13p 8d (opt) (52) | HF |
|-------------|-----------------|----------------|-----------------------|-------------|
| E_F (u.a) | - 2752.0026 | - 2752.0324 | - 2752.0403 | - 2752.0546 |

A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau III.6, la base "well-tempered" de l'atome de Bore.

Tableau III.6 : Base "Well-tempered (14s, 9p) de l'atome de Bore (52)

| | | | |
|----------------|----------------|----------------------|-----------------|
| Energie totale | | Viriel (-Pot/cinet.) | |
| -24.52902873 | | 2.000000857 | |
| Orb. symétrie | | 1s | 2s |
| Orb. énergie | | -7.6953065 | -0.49468754 |
| Orb. exposants | | Coefficients | |
| 1s | 52671.047 | 0.32735824E-04 | 0.66063425E-05 |
| 1s | 7957.4520 | 0.25228261E-03 | 0.50998123E-04 |
| 1s | 1821.4858 | 0.13064668E-02 | 0.26375724E-03 |
| 1s | 525.02748 | 0.52996202E-02 | 0.10759756E-02 |
| 1s | 174.90474 | 0.18404924E-01 | 0.37513456E-02 |
| 1s | 63.720725 | 0.56343646E-01 | 0.11762648E-01 |
| 1s | 24.672197 | 0.14562714 | 0.31622340E-01 |
| 1s | 10.018008 | 0.29130576 | 0.70537469E-01 |
| 1s | 4.2343440 | 0.38466094 | 0.12038262 |
| 1s | 1.8442068 | 0.22725114 | 0.13406155 |
| 1s | 0.76474042 | 0.25938077E-01 | -0.63734504E-01 |
| 1s | 0.31422572 | -0.34308932E-03 | -0.44712397 |
| 1s | 0.12844228 | 0.30563356E-03 | -0.51494368 |
| 1s | 0.52561458E-01 | -0.35836045E-05 | -0.11586248 |
| Orb. symétrie | | 2p | |
| Orb. énergie | | -0.30985597 | |
| Orb. exposants | | Coefficients | |
| 2p | 63.720725 | 0.71072216E-03 | |
| 2p | 24.672197 | 0.20461652E-02 | |
| 2p | 10.018008 | 0.91844969E-02 | |
| 2p | 4.2343440 | 0.25636121E-01 | |
| 2p | 1.8442068 | 0.78346519E-01 | |
| 2p | 0.76474042 | 0.20568589 | |
| 2p | 0.31422572 | 0.36777335 | |
| 2p | 0.12844228 | 0.38864350 | |
| 2p | 0.52561458E-01 | 0.15640522 | |

HUZINAGA *et al.* 53, 54) ont étendu leur paramétrisation aux atomes des quatrième et cinquième périodes. Le tableau III.7 regroupe les valeurs des paramètres α , β , γ , et δ proposées par ces auteurs pour les atomes allant de K à Xe.

Tableau III.7 : Paramètres α , β , σ , δ pour les atomes
K à Xe

| Atome | α | β | σ | δ |
|-------|-----------|----------|----------|----------|
| K | 0.0146284 | 2.347522 | 12.24864 | 8.618004 |
| Ca | 0.0169426 | 2.360573 | 9.523296 | 8.510581 |
| Sc | 0.0110401 | 2.294732 | 19.14743 | 9.705707 |
| Ti | 0.0125836 | 2.290883 | 17.25765 | 9.370402 |
| V | 0.0145476 | 2.285899 | 15.73883 | 9.100220 |
| Cr | 0.0233846 | 2.292054 | 19.80776 | 11.08440 |
| Mn | 0.0148084 | 2.275174 | 17.80911 | 11.47422 |
| Fe | 0.0150573 | 2.293548 | 11.68786 | 9.997262 |
| Co | 0.0160735 | 2.294699 | 14.45823 | 11.04864 |
| Ni | 0.0173843 | 2.296373 | 14.94044 | 11.26037 |
| Cu | 0.0158969 | 2.303751 | 21.23653 | 12.38717 |
| Zn | 0.0217978 | 2.279796 | 22.63687 | 12.36936 |
| Ga | 0.0600120 | 2.289965 | 24.69614 | 8.599568 |
| Ge | 0.0729075 | 2.270914 | 24.91334 | 8.419944 |
| As | 0.0874586 | 2.253042 | 25.13607 | 8.253428 |
| Se | 0.0969923 | 2.247761 | 26.88797 | 8.367250 |
| Br | 0.1091599 | 2.238626 | 26.01435 | 8.138055 |
| Kr | 0.1230217 | 2.230485 | 29.42158 | 8.372998 |
| Rb | 0.0153601 | 2.203657 | 26.55629 | 10.53894 |
| Sr | 0.0194396 | 2.185360 | 27.19310 | 10.41261 |
| Y | 0.0202255 | 2.193379 | 27.12256 | 10.56279 |
| Zr | 0.0185180 | 2.204288 | 26.75565 | 10.55646 |
| Nb | 0.0213304 | 2.194850 | 26.79225 | 10.44971 |
| Mo | 0.0241618 | 2.189231 | 26.63874 | 10.38680 |
| Tc | 0.0303069 | 2.172436 | 27.30352 | 10.28229 |
| Ru | 0.0291688 | 2.173592 | 27.60482 | 10.22767 |
| Rh | 0.0313795 | 2.176566 | 32.24242 | 11.04107 |
| Pd | 0.1221522 | 2.141580 | 29.51337 | 10.89056 |
| Ag | 0.0374286 | 2.158161 | 28.20826 | 10.02651 |
| Cd | 0.0452576 | 2.140293 | 29.12476 | 9.886568 |
| In | 0.0382813 | 2.165119 | 28.22711 | 10.09146 |
| Sn | 0.0368317 | 2.144201 | 30.56582 | 10.07000 |
| Sb | 0.0414241 | 2.141359 | 30.69323 | 10.10114 |
| Te | 0.0494636 | 2.126477 | 31.63042 | 10.02652 |
| I | 0.0560488 | 2.117036 | 32.28822 | 9.980768 |
| Xe | 0.0626113 | 2.108664 | 32.87169 | 9.932594 |

Bien que nécessitant la connaissance de peu de paramètres, ces bases présentent cependant un inconvénient du fait du grand nombre de primitives utilisées; cela peut être contrebalancé avantageusement si l'algorithme du programme de calcul utilisé prend en considération le fait que les exposants des parties radiales des fonctions s, p, d ou f, sont identiques.

Tout récemment ALMLOF *et al.* (55) ont proposé de nouvelles bases pour les atomes de la deuxième et troisième période. Ces bases, construites selon le schéma général de contraction utilisent des fonctions gaussiennes particulières : les orbitales atomiques naturelles (O.N). Selon ces auteurs, l'utilisation de telles fonctions permet de réduire l'erreur sur l'énergie due à la contraction à 1 kcal/mole. De plus, elles présentent l'avantage de conduire à une convergence plus rapide sur l'énergie, dans un calcul d'interaction de configuration (56, 57, 58). Ces fonctions sont obtenues à l'aide d'un grand jeu de primitives, à partir d'un calcul d'interaction de configuration sur l'atome, incluant les simples et doubles excitations (SDCI) au delà de la couche de valence. Les coefficients des O.N en fonction des primitives constituent la matrice des coefficients de contraction. Les fonctions contractées sont utilisées par la suite sans réoptimisation.

L'utilisation de bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules est conceptuellement insatisfaisante, même si les exposants des fonctions sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que, dans la molécule, les atomes subissent des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte en incluant dans la base atomique des fonctions supplémentaires dites de polarisation.

4 - FONCTIONS DE POLARISATION (F.P)

Elles correspondent à des orbitales inoccupées dans l'atome. Elles seront donc de type p, d, pour l'Hydrogène, d, f, et g pour les atomes des deuxième et troisième période, etc. Elles doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et donc, permettre la description de la déformation des orbitales de valence lors de la formation de la molécule. L'importance de leur rôle, dans une base, n'est plus à démontrer. Ainsi, il est clairement établi que l'on ne peut reproduire l'énergie HARTREE-FOCK d'une molécule au moyen d'une base ne comportant pas de F.P. Citons, par exemple, les travaux de CADE *et al.* (59), sur la molécule N₂; ces auteurs, en utilisant des bases de fonctions STO de différentes tailles, ont montré que 96 % de l'abaissement de l'énergie est due à l'addition de F.P. Selon AHLRICHS *et al.* (60), l'influence plus ou moins grande des F.P, dans l'amélioration de l'énergie SCF d'une molécule, dépend de la possibilité, dictée

par la symétrie, de mélanger ces F.P aux O.M occupées. Cependant, l'effet de l'adjonction de F.P dans une base n'est significatif que si cette dernière est suffisamment saturée en fonctions de type s et p. Dans le cas contraire, elles jouent un double rôle (61, 62, 63), car elles contribuent également à combler le déficit en fonctions s et p. La combinaison $d_{xx} + d_{yy} + d_{zz}$ est équivalente à une fonction de type s.

Une base minimale STO-3G est tout à fait suffisante pour reproduire dans une molécule les angles et longueurs de liaison comportant un atome d'Hydrogène (64), alors que l'introduction de F.P dans la base est nécessaire pour la détermination de la géométrie de molécules particulières : la structure non plane de H_2O_2 (65, 66), la structure pyramidale de H_3O^+ (67, 68), la symétrie correcte de la molécule d'éthylène, et plus généralement, des molécules de type XY_4 (69). De nombreuses autres grandeurs, telles les barrières d'inversion, de rotation (dans le cas de molécules contenant des atomes de la première, deuxième et troisième période); les propriétés électriques (moment dipolaire, polarisabilité, hyperpolarisabilité) ne sauraient être décrites correctement au moyen d'une base ne comportant pas de F.P., ainsi qu'en témoignent les travaux de nombreux auteurs (70 - 74). Signalons également les récents travaux de HUZINAGA *et al.* (52) qui ont calculé au niveau SCF, des grandeurs énergétiques et spectroscopiques des molécules N_2 et CO sur une base [7s, 6p, 3d] de gaussiennes "Well Tempered". L'introduction de F.P de type d, leur a permis d'obtenir, pour les grandeurs considérées des valeurs en très bon accord avec celles de CADE *et al.* (59), effectués sur une base de STO et proches de la limite HF.

La détermination des exposants des F.P a fait l'objet de nombreux travaux. Ceux-ci ne peuvent être obtenus à partir de calculs atomiques à l'état fondamental, car les F.P correspondent à des orbitales inoccupées dans l'atome, dans ce même état. Donc, le plus souvent, des exposants optimisés ont été déterminés au moyen de calculs effectués sur des molécules diatomiques (75, 76) ou de petites molécules (77). Pour leur part, ROOS *et al.* (78), en traitant les molécules H_2S et H_2O , au niveau SCF, au moyen de bases de fonctions gaussiennes, ont déterminé des exposants optimisés des F.P des atomes d'oxygène et de soufre. Selon ces auteurs, la F.P (d) est caractérisée par un recouvrement très important avec l'orbitale de valence la plus externe. Ils ont relié ces exposants aux rayons de densité radiale maximale des orbitales impliquées, et proposé les relations suivantes, respectivement pour les atomes des deuxième et troisième périodes :

$$\frac{r_{\max}(2p)}{r_{\max}(3d)} = k$$

$$\frac{r_{\max}(3p)}{r_{\max}(3d)} = k'$$

Les valeurs des constantes k et k' étant déterminées respectivement à partir des exposants de l'oxygène et du soufre, ils en ont déduit les valeurs des exposants α_d des F.P de type d, pour tous les atomes de la deuxième et troisième périodes. Ulérieurement, URBAN *et al.* (79), après une étude portant sur une quinzaine de molécules neutres ou chargées comportant des atomes de la première et deuxième période, ont conclu que, pour un atome donné, l'exposant α_d dépend de son environnement chimique; ils ont proposé pour la série NH_2^- , NH_3 , N_2 et NH_3^+ les valeurs suivantes de $\alpha_d(\text{N})$: 0.57, 0.83; 0,93 et 1.25. Cette idée n'est pas partagée par POPLÉ *et al.*, qui, à partir d'une étude des chaleurs de réaction des composés CH_4 , NH_3 , H_2O , HF , N_2 et C_2H_2 ont déterminé une valeur unique $\alpha_d = 0.8$ (80) pour les atomes C, N, O et F, et $\alpha = 0.39$ pour les atomes de Al à Cl (64). Ces auteurs (64) ont conclu après détermination de la géométrie et de l'énergie de liaison de vingt-quatre molécules, que, pour un atome hypervalent de la troisième période, les fonctions d ne doivent pas être considérées comme des F.P; elles font parties des orbitales de valence. Selon eux, toute base s-p même très étendue ne peut en aucun cas, combler le déficit en fonction d.

L'impact important de l'introduction des orbitales d du chlore a été relevé par PETERSON *et al.* (81), dans leurs travaux relatifs à l'étude de la liaison dans les molécules ClF et CCl; les exposants α_d ont été optimisés au niveau SCF pour l'état ^3D de Cl^+ .

Pour leur part, AHLRICHS *et al.* (82) ont établi une relation entre l'exposant α_d et la charge nucléaire de l'atome considéré, et ce, pour tous les atomes des deuxième et troisième périodes. Ils ont proposé :

$$\alpha_d(\text{R}) = 0,02 \cdot Z^2 \quad \text{pour } \text{R} \in [\text{Li à Ne}]$$

$$\alpha_d(\text{R}) = 0,077 \cdot Z - 0,69 \quad \text{pour } \text{R} \in [\text{Na - Ar}]$$

Cette dépendance de α par rapport à Z a été également signalée par MAROULIS *et al.* (83) qui, en étudiant les propriétés électriques des molécules BH, CH, NH, OH et FH, ont montré que l'exposant optimisé de la F.P

varie régulièrement avec le numéro atomique de l'atome lourd. MAGNUSSON *et al.* (84) ont utilisé cette propriété de linéarité par rapport à Z pour déterminer les α_d optimisés des atomes Si, P, Cl, et ce, à partir de calculs SCF sur la molécule SO_2 . Ces auteurs ont souligné l'importance du premier jeu de F.P. de type d relativement aux autres fonctions de même type susceptibles d'être ajoutées. De plus, ils ont conseillé de n'introduire des F.P. de type f qu'après avoir inclus deux jeux de F.P. de type d dans la base. Des conclusions analogues ont été énoncées par AHLRICHS *et al.* (85); ces derniers, sur l'exemple de la molécule F_2 ont indiqué que l'impact des F.P. dépend de la méthode de calcul utilisée. Ainsi, l'énergie fournie par un calcul SCF ou MCSCF converge avec un jeu $2d1f$, alors que dans un calcul multiréférence simple et double excitation (MRSD-CI), la convergence plus lente est atteinte avec des orbitales de type g. Cette faible influence des F.P. de type f, au niveau SCF, a été également signalée par HUZINAGA *et al.* (54), sur des propriétés d'halogénures de métaux de transition telles que le moment dipolaire, quadrupolaire, octopolaire, gradient de champ et densité de charge. Cependant, de telles fonctions risquent d'être nécessaires dans un calcul IC, en raison de l'existence d'une excitation $d \rightarrow f$ non négligeable.

Il convient également de signaler les travaux de ROOS et SADLEJ (86) sur la molécule LiH. Ces auteurs ont mis au point une base de fonctions gaussiennes dépendant explicitement du champ électrique. (Electric Field Variant GTO) qui, bien que de taille réduite (Li : 8s 5p 3d 1f; H : 8s, 5p, 3d), conduisent à des résultats très proches de la limite HF.

Dans les tableaux III.8a et III.8b figurent les exposants α_d de la première F.P. de type d, que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature, pour les atomes de la deuxième et troisième périodes. En ce qui concerne l'hydrogène, l'exposant α_p de la F.P. de type p est généralement pris égal à 1.0.

En ce qui concerne les exposants des F.P. de type d, f et g, signalons les récents travaux de FELLER *et al.* (87) qui proposent, pour les atomes N, C et O des exposants de F.P. déterminés au niveau IC.

Tableau III.8a: Exposants α_d d'atomes de la deuxième période

| Atome \ α_d | Réf. 1 | Réf. 2 | Réf. 3 |
|--------------------|---------|---------|--------|
| H ^(a) | 0.789 | 1.0 | 1.1 |
| B | 0.37 | 0.7 | 0.8 |
| C | 0.63 | 0.75 | 0.8 |
| N | 0.95 | 0.8 | 0.8 |
| O | 1.33 | 0.85 | 0.8 |
| F | 1.62 | 0.9 | 0.8 |
| Base | (7s 3p) | (9s 5p) | 6-31 G |

Réf. 1 : B. ROOS, P. SIEGBAHN: Theoret. Chim. Acta, 17, 199, 1970.

Réf. 2 : T.H. DUNNING, J.P. HAY : in Modern theoretical Chemistry, vol.3, Plenum Press, NY, 1977.

Réf. 3 : P.C.HARIHARAN, J.A.POPLE: Theoret. Chem. Acta, 28, 213, 1970.

(a) F.P de type p

Tableau III.8b : Exposants α_d d'atomes de la troisième période

| Atome \ α_d | Réf. 1 | Réf. 2 | Réf. 3 | Réf. 4 |
|--------------------|-----------|--------|----------------------------|------------|
| Al | 0.15 | 0.39 | | |
| Si | 0.3 | 0.39 | 0.45 | 0.55 |
| P | 0.43 | 0.39 | 0.55 | 0.60 |
| S | 0.54 | 0.39 | 0.65 | 0.70 |
| Cl | 0.68 | 0.39 | 0.75 | 0.75 |
| Base | 9s5p/6s4p | STO-3G | 3-21 G 4-31 G 6-31 G | 11s7p/6s4p |

Réf. 1 : B. ROOS, P. SIEGBAHN : Theoret. Chem. Acta, 17, 199, 1970.

Réf. 2 : J.B. COLLINS, P. VON R. SCHLEYER, J.S. BINKLEY, J.A. POPLE.- J. Chem. Phys., 64, 5142, 1976.

Réf. 3 : M.M. FRANCL, W.J. PIETRO, W.J. HEHRE, J.S. BINKLEY, MS. GORDON, D.J. DEFREES, J.A. POPLE : J. Chem. Phys, 77, 3 654, 1982.

Réf. 4 : E. MAGNUSSON, H.F. SCHAEFER III; *ibid*, 83, 5 721, 1985.

Il existe d'autres fonctions capables de décrire les effets de polarisation des orbitales atomiques : ce sont des fonctions excentrées, dites fonctions de liaison, situées sur l'axe internucléaire. Leur étude détaillée fera l'objet du Chapitre IV.

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base atomique utilisée chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au delà des orbitales de valence : ce sont les fonctions diffuses.

5 - LES FONCTIONS DIFFUSES

Ces fonctions sont généralement non contractées et dotées d'un faible exposant qui leur permet de recouvrir l'espace diffus. Leur rôle déterminant dans la description de certaines propriétés n'est plus à démontrer. A titre d'exemple, citons les travaux de BENIOFF (88) relatifs à la molécule NO_2 et l'ion moléculaire NO_2^- ; en utilisant une base (9s, 5p) de HUZINAGA (25) contractée en [4s, 3p] selon DUNNING, augmentée de deux jeux de diffuses s et p sur l'oxygène et sur l'azote ($\alpha_s(0) = \alpha_p(0) = 0,059$; $\alpha_s(\text{N}) = \alpha_p(\text{N}) = 0,048$), cet auteur calcule l'énergie d'ionisation verticale de NO_2^- . L'introduction de fonctions diffuses dans un calcul SCF, fait varier cette énergie de 1,94 eV à 2,35 eV et conduit ainsi à un très bon accord avec l'expérience (2,36 eV) (88).

Des travaux plus récents de PETERSON *et al.* (81) sur l'atome de Fluor, ont mis également en évidence, dans des calculs IC, l'effet important de l'introduction de deux jeux de diffuses s et p ($\alpha_s = 0.109$, $\alpha_p = 0.069$); celles-ci améliorent sensiblement la valeur de l'affinité électronique de F qui passe de 2,76 eV à 3,22 eV ($\text{AE}_{\text{exp}} = 3,40$ eV).

D'autre part, de nombreux travaux ont montré le caractère indispensable de ces fonctions diffuses dans la base, dès lors que le calcul est relatif à des espèces chargées négativement (71, 82, 90, 91, 92) ou à des molécules comportant des liaisons fortement ioniques telles que LiH (86), NaH, LiF et NaF (94). Ainsi, CLARK *et al.* (91), à l'aide d'une base STO 3-21 + G (symbole + signifiant fonction diffuse dans la nomenclature de POPLE) obtiennent, pour une série d'ions moléculaires négatifs impliquant des atomes des deux premières périodes des géométries et des énergies

de protonation en bon accord avec l'expérience (erreur de moins de 5 Kcal/môle, compte tenu de la correction de l'énergie de vibration au point zéro). Une étude similaire récente (94) sur des hydrures et des ions négatifs dérivés d'atomes de la troisième période (Na à Cl) a permis à ses auteurs de mettre en évidence le rôle important des diffuses, lors du calcul des géométries, de fréquences de vibrations et d'affinités protoniques d'anions. Si ces espèces contiennent des atomes d'hydrogène, l'introduction de diffuses sur H, n'améliore pas, selon eux, la description de la molécule, mais contribue plutôt à augmenter l'erreur de superposition dans la base.

La détermination de grandeurs spectroscopiques, l'étude d'états de valence excités, d'états Rydberg atomiques ou moléculaires nécessitent également l'introduction de diffuses dans la base (44, 82, 95). Nous citerons pour exemple, les travaux de BUENKER *et al.* (96) sur les états $^1(\pi, \pi^*)$ de l'éthylène. Ces auteurs ont mis en évidence, au niveau IC, l'importance du rôle des diffuses dans la description des états excités, en étendant leurs bases de gaussiennes lobes de type DZ + diffuses (s, p_x, p_y, p_z : $\alpha = 0,02$) à l'aide de diffuses de type $p\pi_x$ ($\alpha = 0,014$).

De même, dans les problèmes d'interactions moléculaires, des diffuses ajoutées à une base étendue permettent un bon comportement asymptotique des fonctions d'onde des sous-systèmes impliqués dans l'interaction. Ainsi, lors de l'étude de l'interaction de l'ion Li^+ avec la molécule N_2 , STAEMMLER (97) a montré que, pour la molécule N_2 , l'utilisation d'une base de fonctions lobes $[5, 1, 1, 1; 2, 2, 1] + F.P$ ne conduit pas à de bonnes valeurs de la polarisabilité α_1 et du moment quadrupolaire. Par contre, des valeurs satisfaisantes ont été obtenues en ajoutant des diffuses de type d à la base initiale. Des conclusions analogues, relatives aux propriétés électriques ont été énoncées par d'autres auteurs (86, 98). Les exposants des diffuses sont très faibles. Plusieurs méthodes de détermination de ces exposants ont été proposées.

Ainsi, DUNNING *et al.* (99) pour l'extension de la base (9s, 5p) de HUZINAGA (25) des atomes de la deuxième période, ont proposé des exposants de diffuses de type p optimisés sur les états Rydberg $n = 3$ et $n = 4$. Ces valeurs figurent dans le tableau III.9. Ils ont également déterminé à partir de ces jeux d'exposants uniques des paramètres f_1 et f_2 permettant

d'obtenir à partir d'une diffuse d'exposant α , un jeu de deux diffuses dont les exposants sont $\alpha_1 = f_1 \alpha$ et $\alpha_2 = f_2 \alpha$ avec $f_1 = 0.75$ et $f_2 = 1.9$

Tableau III.9 (a) : Exposants de fonctions diffuses ajoutées à la base (9s, 5p)

| Fonction | Exposants | | | | |
|-------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | B | C | N | O | F |
| 3s | 0.019 | 0.023 | 0.028 | 0.032 | 0.036 |
| 3p | 0.015 | 0.021 | 0.025 | 0.028 | 0.029 |
| 3d | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 |
| 4s | 0.0047 | 0.0055 | 0.0066 | 0.0066 | 0.0066 |
| 4p | 0.0041 | 0.0049 | 0.0051 | 0.0054 | 0.0054 |
| 4d | 0.0032 | 0.0032 | 0.0032 | 0.0032 | 0.0032 |
| sp ^(b) | 0.034 | 0.040 | 0.053 | 0.068 | 0.090 |

(a) tiré de la référence 99

(b) Référence 91.

BENIOFF (88) a suggéré, lors de l'étude de NO_2^- , de déterminer les exposants des diffuses, en minimisant l'énergie de l'anion considéré. Ce procédé a été également utilisé par CLARK *et al.* pour l'évaluation des exposants des diffuses de type sp des atomes Li à F (91) et Na à Cl (94). Pour sa part, RAFFENETTI (44) a évalué les exposants des diffuses en se basant sur l'hypothèse suivante : dans une base, les exposants α_i de fonctions non diffuses d'une symétrie donnée forment une progression géométrique. Le tracé de la courbe $\text{Log } \alpha_i = f(i)$, $i = 1, 2, \dots, k$, k étant le nombre de fonctions non diffuses de la symétrie considérée, et α_i l'exposant de la i ème fonction, permet d'obtenir par extrapolation les exposants de fonctions diffuses de rang $k + 1$, $k + 2$, etc..., de même symétrie. Cette technique également proposée par AHLRICHS (82) est très utilisée notamment par ROOS *et al.* (86) pour l'extension de leur base (EFV-GTO) mise au point pour le calcul de grandeurs électriques moléculaires.

Signalons par ailleurs, la méthode proposée récemment par LEE *et al.* (92) en vue d'étendre les bases de VAN DUIJNEVELDT (28) de H, C, N et O, à l'aide de diffuses. Pour déterminer l'exposant d'une diffuse de symétrie donnée, ils utilisent les rapports entre les deux dernières paires de primitives de même symétrie. Par exemple, si on considère une base (6s) de l'hydrogène dans laquelle les exposants de la quatrième, cinquième et sixième primitive valent respectivement 1.2, 0.5 et 0.2, l'exposant d'une diffuse s supplémentaire sera donnée par la relation suivante :

$$\alpha_{\text{diffuse}} = \frac{1}{2} \left(\frac{0.2}{0.5} + \frac{0.5}{1.2} \right) \cdot 0.2 = 0.0817$$

Ces auteurs justifient l'utilisation d'une telle relation par le fait que, dans les bases de VAN DUIJNEVELDT, les rapports entre les exposants de deux primitives consécutives croissent lorsque l'on passe de la région du coeur à celle de valence.

6 - CONCLUSION

Le problème de la mise au point de bases est un domaine de recherche encore en pleine évolution, fortement stimulé par le développement de la technologie des ordinateurs.

A l'heure actuelle, le choix de la base à utiliser dans un calcul *ab initio* dépend de la propriété et du système étudiés. En ce qui concerne les F.P et les fonctions diffuses, les règles régissant leur introduction semblent bien établies. Notons que la géométrie des molécules organiques non radicalaires est correctement déterminée par un calcul de type SV-DZ + FP, au niveau SCF. Par contre, pour la plupart des autres propriétés moléculaires, des bases plus étendues doivent être utilisées et la corrélation prise en compte, si l'on désire obtenir des résultats suffisamment précis (moins de 5 % d'écart par rapport à l'expérience). C'est le cas pour l'énergie, lorsque celle-ci doit être évaluée à quelques kilocalories par mole près.

Dans la pratique, essentiellement pour des raisons de temps calcul, c'est généralement le nombre et la nature des atomes constituant le système étudié, qui imposent la dimension de la base utilisée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.R. HARTREE : Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89, 1927.
- (2) D.R. HARTREE - W. HARTREE : Proc. Roy. Soc., A 150, 9, 1935.
- (3) D.R. HARTREE - W. HARTREE, B. SWIRLES : Phil. Trans. Roy. Soc., A238, 229, 1939.
- (4) G. BERTHIER : Mol. Phys., 2, 225, 1959; J. Chim. Phys., 56, 504, 1959.
- (5) R.A. BUCKINGHAM, H.S.W. MASSEY, S.R. TIBBS : Proc. Roy. Soc., A178, 119, 1941.
- (6) C. CARTER : Proc. Roy. Soc., A235, 321, 1956.
- (7) E.A. Mc CULLOUGH Jr. : J. Chem. Phys., 62, 3 991, 1975.
- (8) J. HINZE : Int. J. Quant. Chem., 515, 69, 84, 1981.
- (9) L. LAAKSONEN, P. PYYKKO, D. SUNDHOLM : Chem. Phys. Lett., 96, 1, 1983; Int. J. Quant. Chem., 23, 309, 1983.
- (10) L. ADAMOWICZ, E.A. Mc CULLOUGH Jr. : J. Chem. Phys. 75, 2 475, 1981.
- (11) L. LAAKSONEN, D. SUNDHOLM, P. PYYKKO : Chem. Phys. Lett., 105, 573, 1984.
- (12) M. DEFRANCESCHI : Thèse de Doctorat n° 3 085, Orsay, 1985.
- (13) G. BERTHIER, M. DEFRANCESCHI, J. NAVASA, M. SUARD, G. TSOUCARIS : J. Mol. Struct., 120, 343, 1985.
- (14) C.C.J. ROOTHAAN : Rev. Mod. Phys., 32, 179, 1960.
- (15) J.C. SLATER : Phys. Rev., 36, 57, 1930.
- (16) E. CLEMENTI : J. Chem. Phys., 38, 996, 1963; *ibid.*, 40, 1 944, 1964.
- (17) C. ROETTI, E. CLEMENTI : J. Chem. Phys., 60, 4 725, 1974.
- (18) S. HUZINAGA : J. Chem. Phys., 67, 5 973, 1977.
- (19) A.D. Mc LEAN, M. YOSHIMINE : IBM Res. Develop., 12, 206, 1968.
- (20) E. CLEMENTI : IBM Journal 1, 2, 1965.
- (21) A.D. Mc LEAN : J. Chem. Phys., 32, 1 595, 1960.
- (22) B. JOSHI : J. Chem. Phys., 43, 540, 1965.
- (23) D.M. BISHOP : Advances in Quantum Chemistry; Ed. P.O. Löwden Academic Press, New-York, 1967.
- (24) S.F. BOYS : Proc. Roy. Soc., A200, 542, 1950.
- (25) S. HUZINAGA : J. Chem. Phys., 42, 1 293, 1965.
- (26) K.O-OMATA, H. TAKETA, S. HUZINAGA : J. Phys. Soc. Japan, 21, 2 306, 1966.
- (27) a. S. HUZINAGA, Y. SAKAI : J. Chem. Phys., 50, 1 371, 1969
b. S. HUZINAGA, C. ARNAU : J. Chem. Phys., 52, 2 224, 1970.
- (28) F.B. VAN DUIJNEVELDT : IBM Tech. Res. Rept. RJ945, 1971.

- (29) D.R. WHITMAN, C.J. HORNBACK : J. Chem. Phys., 51, 398, 1969.
- (30) J.L. WHITTEN : J. Chem. Phys., 44, 359, 1966.
- (31) a. C. SALEZ, A. VEILLARD : Theoret. Chim. Acta, 11, 441, 1968.
b. A. VEILLARD : Theoret. Chim. Acta, 12, 405, 1968.
- (32) A.D. McLEAN, G.S. CHANDLER : J. Chem. Phys., 72, 5 239, 1980.
- (33) B. ROOS, P.D. SIEGBAHN : Theoret. Chim. Acta, 17, 209, 1970.
- (34) H. TAKETA, S. HUZINAGA, K. O-OHATA : J. Phys. Soc. Japan, 21, 2 313, 1966.
- (35) E. CLEMENTI, D.R. DAVIS : J. Comp. Phys., 2, 223, 1967.
- (36) T.H. DUNNING : J. Chem. Phys., 53, 2 823, 1970.
- (37) W.J. HEHRE, R.F. STEWART, J.A. POPLE : J. Chem. Phys., 51, 2 657, 1969.
- (38) W.J. HEHRE, R. DITCHFIELD, R.F. STEWART, J.A. POPLE : J. Chem. Phys. 52, 2 769, 1970.
- (39) R. DITCHFIELD, W.J. HEHRE, J.A. POPLE : J. Chem. Phys., 52, 5 001, 1970.
- (40) C.M. REEVES, R. FLETCHER : J. Chem. Phys., 42, 4 073, 1965.
- (41) R. DITCHFIELD, W.J. HEHRE, J.A. POPLE : J. Chem. Phys., 54, 724, 1971.
- (42) W.J. HEHRE, R. DITCHFIELD, J.A. POPLE : J. Chem. Phys., 56, 2 257, 1972.
- (43) W.J. HEHRE, J.A. POPLE : J. Chem. Phys., 56, 4 233, 1972.
- (44) R.C. RAFFENETTI : J. Chem. Phys., 58, 4 452, 1973.
- (45) R.C. RAFFENETTI, K. RUEDENBERG : "Even tempered representation of atomic self-consistent field wave functions". Ames Laboratory, 1973.
- (46) C.M. REEVES : J. Chem. Phys., 39, 1, 1963.
- (47) R.D. BARDO, K. RUEDENBERG : J. Chem. Phys., 60, 918, 1974.
- (48) D.M. SILVER, W.C. NIEUWPOORT : J. Chem. Phys., 57, 421, 1978.
- (49) S. HUZINAGA : J. Chem. Phys., 67, 5 973, 1977.
- (50) E. CLEMENTI, C. ROETTI : At. Data Nucl. Data tables 14, 177, 1974.
- (51) E. CLEMENTI, G. CORONGIU : Chem. Phys. Lett., 90, 359, 1982.
- (52) S. HUZINAGA, M. KLOBUKOWSKI, H. TATEWAKI : Can. J. Chem., 63, 1 812, 1985.
- (53) S. HUZINAGA, M. KLOBUKOWSKI : Chem. Phys. Lett., 120, 509, 1985.
- (54) S. HUZINAGA, M. KLOBUKOWSKI, Z. BARANDIARAN, L. SEIJO : J. Chem. Phys., 84, 6 315, 1986.
- (55) J. ALMLOF, P.R. TAYLOR : J. Chem. Phys., 86, 4 070, 1987.

- (56) a. P.O. LOWDIN ; Phys. Rev., 97, 1 474, 1955.
b.-P.O. LOWDIN, H. SHULL : Phys. Rev., 101, 1 730, 1956.
- (57) P.J. HAY : J. Chem. Phys., 59, 2 468, 1973.
- (58) R. AHLRICHS, F. DRIESSLER : Theoret. Chim. Acta, 36, 275, 1975.
- (59) P.E. CADE, K.D. SALES, A.C. WAHL : J. Chem. Phys., 44, 1 973, 1966.
- (60) R. AHLRICHS, F. DRIESSLER, H. LISCHKA, V. STAEMMLER, W. KUTZELNIGG :
J. Chem. Phys., 62, 1 235, 1975.
- (61) E. CLEMENTI, H. POPKIE : J. Chem. Phys., 57, 1 077, 1972.
- (62) J. BICERANO, D.S. MARYNICK, W.N. LIPSCOMB : J. Am. Chem. Soc., 100
732, 1978.
- (63) D. NEISIUS, G. VERHAEGEN : Chem. Phys. Lett., 89, 228, 1982.
- (64) J.B. COLLINS, P. VON R. SCHLEYER, J.S. BINKLEY, J.A. POPLE : J. Chem.
Phys., 64, 5 142, 1976.
- (65) A. VEILLARD : Chem. Phys. Lett., 4, 51, 1969.
- (66) J.P. RANCK, H. JOHANSEN : Theoret. Chim. Acta, 24, 334, 1972.
- (67) H. LISCHKA, V. DYCZMONS : Chem. Phys. Lett., 23, 167, 1973.
- (68) P.C. HARIHARAN, J.A. POPLE : Mol. Phys., 27, 209, 1974.
- (69) R. GLEITER, A VEILLARD : Chem. Phys. Lett., 37, 33, 1976.
- (70) R.G. BODY, D.S. McLURE, E. CLEMENTI : J. Chem. Phys., 49, 4 916, 1968.
- (71) F. DRIESSLER, R. AHLRICHS, V. STAEMMLER, W. KUTZELNIGG : Theoret.
chim., Acta, 30, 315, 1973.
- (72) R.A. EADES, D.A. WEIL, D.A. DIXON, C.H. DOUGLASS : J. Phys. Chem.,
85, 976, 1981.
- (73) D.M. BISHOP, C. POUCHAN : Chem. Phys. Lett., 139, 531, 1987.
- (74) P. CREMASCHI, G. MOROSI, M. SIMONETTA : J. Mol. Struct., 85, 397,
1981.
- (75) M. YOSHIMINE, A.D. McLEAN : IBM J. Res. Dev. Suppl. 1967.
- (76) R.K. NESBET : J. Chem. Phys., 40, 3 619, 1964.
- (77) F.P. BOER, W.N. LIPSCOMB : J. Chem. Phys., 50, 989, 1969.
- (78) B. ROOS, P. SIEGBAHN : Theoret. Chim. Acta, 17, 199, 1970.
- (79) M. URBAN, W. KELLO, P. CARSKY : Theoret. Chim. Acta, 45, 205, 1977.
- (80) P.C. HARIHARAN, J.A. POPLE : Theoret. Chim. Acta, 28, 213, 1973.
- (81) L.M.G. PETTERSON, P.M.E. SIEGBAHN : J. Chem. Phys., 83, 3 538, 1985
- (82) R. AHLRICHS, P.R. TAYLOR : J. Chim. Phys., 78, 315, 1981.
- (83) G. MAROULIS, M. SANA, G. LEROY : J. Mol. Struct. 122, 269, 1985.
- (84) E. MAGNUSSON, H.F. SCHAEFFER III : J. Chem. Phys., 83, 5 721, 1985.
- (85) K. JANKOWSKI, R. BECHERER, P. SCHARF, H. SCHIFFER, R. AHLRICHS : J.
Chem. Phys., 82, 1 413, 1985.

- (86) B. ROOS, A.J. SADLEJ : Chem. Phys., 94, 43, 1985.
- (87) a - D. FELLER., E.R. DAVIDSON : J. Chem. Phys., 82, 4 135, 1985.
b - E.R. DAVIDSON, D. FELLER : Chem. Rev., 86, 681, 1986.
- (88) P.A. BENIOFF : Theoret. Chim. Acta, 48, 337, 1978.
- (89) E. HERBST, T.A. PATTERSON, W.G. LINEBERGER : J. Chem. Phys., 61, 1 300, 1974.
- (90) R.S. MULLIKEN : J. Chem. Phys., 36, 3 428, 1962.
- (91) T. CLARK, J. CHANDRASEKHAR, G.W. SPITZNAGEL, P. VON R. SCHLEYER : J. Comp. Chem., 4, 293, 1983.
- (92) T.J. LEE, H.F. SCHAEFER III : J. Chem. Phys., 83, 1 784, 1985.
- (93) M. RUPPS, R. AHLRICHS : Theoret. Chim. Acta, 46, 117, 1977.
- (94) G.W. SPITZNAGEL, T. CLARK, P. VON R. SCHLEYER, W.J. HEHRE : J. Comp. Chem. 8, 1 109, 1987.
- (95) P. CARSKY, M. URBAN : Lect. Notes Chem., Springer-Verlag, 1980,p.51.
- (96) R.J. BUENKER, S.D. PEYERIMHOFF : Chem. Phys., 9, 75, 1976.
- (97) V. STAEMMLER : Chem. Phys., 7, 17, 1975.
- (98) H.J. VERNER, W. MEYER : Mol. Phys., 31, 855, 1976.
- (99) T.H. DUNNING, P.J. HAY : in "Modern Theoretical Chemistry" vol. 3, p. 7, Ed. Schaeffer III, Plenum Press, 1977.

IV - FONCTIONS DE POLARISATION (FP), FONCTIONS DE LIAISON (FL) ET DE DOUBLET NON LIANT (FD)

1 - INTRODUCTION

Actuellement, un calcul *ab initio* standard nécessite l'adjonction, dans la base, de FP, c'est-à-dire d'orbitales de base de nombre quantique secondaire l supérieur à celui des orbitales internes, ou de valence des atomes. Ces $(2l + 1)$ fonctions dégénérées améliorent certes, la qualité des observables calculées, mais augmentent la taille de la base au point d'en faire un facteur limitatif dans l'étude des systèmes moléculaires. Il est bien connu, à présent, que des fonctions dites "de liaison" (FL) de nombre quantique l inférieur, situées entre des atomes liés peuvent produire le même effet en augmentant la densité électronique dans les régions importantes pour la liaison chimique (1 - 7). De telles fonctions représentent une alternative économiquement intéressante aux fonctions de polarisation, surtout dans les cas où la symétrie de la molécule étudiée permet de remplacer un ensemble de fonctions de liaison par une seule fonction placée, par exemple, au milieu d'un cycle (8). Plus récemment, des auteurs (5a, 9) ont proposé d'améliorer les performances de ce type de base en y ajoutant des fonctions dites de "doublets non liants" (FD) placées dans le voisinage de l'atome porteur de doublet libre (dans la représentation de LEWIS). Dans la pratique, il faut s'assurer que, pour une base donnée, l'introduction de ces fonctions excentrées ne corresponde pas à une simple extension de la base des atomes considérés (2c).

A présent, nous savons bien qu'au niveau SCF, ces fonctions excentrées (FL - FD) constituent **une** bonne alternative aux FP, pour le calcul de l'énergie totale de la molécule. Nous montrerons (voir Chapitre VI) que des conclusions analogues peuvent être tirées, quant au calcul des susceptibilités magnétiques et polarisabilités électriques (10). Par contre, au niveau IC, très peu de références existent dans la littérature (11); nous pouvons supposer que les FL et FD présentes dans la base, peuvent générer des O.M virtuelles dont la signification physique est douteuse, même si, par ailleurs, elles ont été déjà utilisées dans des calculs IC, pour l'étude d'états excités (12). Nous entreprenons ici, pour une série de

molécules simples (la molécule BH et les ions positif et négatif isoélectroniques CH^+ et BeH^-) une étude comparée des performances des FL - FD d'une part et des FP traditionnelles d'autre part. Nos calculs sont effectués en utilisant la méthode de variation-perturbation CIPSI (13, 14) et analysés en terme d'orbitales naturelles (O.N) (15). Ce dernier procédé est tout à fait approprié lorsque les effets de corrélation sont décrits à l'aide de différentes bases étendues.

La molécule BH a fait l'objet de nombreuses études. Nous comparerons nos résultats à ceux obtenus en méthode PNO-CI + CEPA (Pseudonatural orbital - Configuration interaction + Coupled electron Pair Approximation) (16, 17), la limite HF étant connue grâce aux travaux de LAAKSONEN *et al.* (18). De plus, à partir de la valeur expérimentale (3,42eV) de l'énergie de dissociation de BH (19), il est possible d'évaluer avec précision l'énergie de corrélation (0,152 u.a) en tenant compte de la contribution de l'énergie de vibration au point zéro et des corrections relativistes.

2 - ETAT DE LA QUESTION

Quelques études systématiques ont été réalisées en vue de déterminer des exposants et positions des FL. Il s'agit essentiellement des travaux de NEISIUS et VERHAEGEN(2), de METZGAR et VLADIMIROFF (5) et de WRIGHT et WILLIAMS (3a) relatifs à des molécules contenant des atomes de la deuxième période (C à F).

Pour la détermination des paramètres des FL, NEISIUS *et al.* ont utilisé deux approches différentes. Dans un premier travail sur une série de molécules typé (2), ils ont affecté un exposant identique aux FL s et p, par souci d'homogénéité avec la base 6-31G utilisée. Les paramètres des FL ont été obtenus par optimisations successives. Ces auteurs ont mis en évidence un caractère de transférabilité de ces FL d'une molécule à l'autre.

Dans des travaux ultérieurs, NEISIUS *et al.* ont étudié la série d'hydrures CH, NH, FH et OH (2c), sur une base de fonctions (11s6p/5s) de HUZINAGA (20) contractée selon DUNNING (21). Les FL de type s et p ont été

dotées de positions et d'exposants différents. Les valeurs de ces paramètres ont été optimisés au niveau SCF. Pour leur part, METZGAR et VLADIMIROFF (5) ont proposé une relation entre l'électronégativité (d'Allred-Rochow E_{AR} , ou de Pauling E_p) de l'atome lourd et la position d'une FL de type s :

$$d = 0,0878 E_{AR} + 0,131$$

$$d = 0,1056 E_p + 0,0754$$

Quant à l'exposant de cette FL, il est optimisé en minimisant l'énergie totale de la molécule type correspondante (liaison O - H; molécule H_2O).

Les travaux de WRIGHT et WILLIAMS (3a) portent sur l'étude des courbes de potentiel de cette même série d'hydrures étendue à BH. Ces auteurs qui ont utilisé la base (9s5p/4 s2p) de HUZINAGA (20), augmentée d'une fonction de polarisation d'ont optimisé l'exposant unique de FL de type s et p placées au milieu de la liaison. Dans le tableau IV.1, figurent les valeurs des exposants et positions proposées par ces différents auteurs.

ROTHENBERG et SCHAEFFER (1) ont calculé l'énergie totale de la molécule de méthane au moyen d'une base de fonctions lobes augmentée de deux FL par liaison C-H placées au 1/3 et au 2/3 de cette liaison ($\alpha(FL)=1.0$). Ils obtiennent une valeur tout à fait comparable à celle déterminée au moyen de la même base étendue à l'aide de FP de type d sur le carbone ($\alpha_d = 0.75$) ou p sur l'hydrogène ($\alpha_p = 1.08$).

DE PAZ et YANEZ (8), dans leurs travaux sur le dioxirane, ont montré qu'une fonction de cycle (placée dans ce cas à l'intérieur du cycle) peut, lorsque la symétrie le permet, remplacer avantageusement plusieurs fonctions de liaison.

En ce qui concerne les FD, il existe peu de références dans la littérature. Citons essentiellement les travaux de RYAN et TODD (9) sur la série de molécules H_2O , H_2O_2 , NH_3 et N_2H_2 . Selon ces auteurs, la propriété essentielle des FD n'est pas seulement d'améliorer l'énergie totale de molécules simples, mais surtout de permettre une bonne description du moment

dipolaire, des conformations et barrières de rotation de molécules plus complexes, et ce, au moyen de petites bases atomiques.

Par ailleurs NEISIUS et VERHAEGEN ont déterminé (en utilisant une base 6-31 G) les exposants et positions de FD pour la série d'atomes C, N, O et F; ils ont obtenu les paramètres suivants $\alpha = 0.8$; $\delta = 0.2$.

Dans le paragraphe suivant, nous proposons notre propre détermination des paramètres de FL - FD pour la molécule BH.

Tableau IV.1 : Exposants α et positions δ ^(a) des FL

| Liaison | | Réf.(2b) ^b | | Réf.(2c) ^c | | Réf.(2c) ^f | | Réf. (5b) ^(e) | | Réf.(3a) ^d | |
|---------|---|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|--------------------------|----------|-----------------------|----------|
| | | α | δ | α | δ | α | δ | α | δ | α | δ |
| B - H | s | | | | | | | | | 0.25 | 0.5 |
| | p | | | | | | | | | | |
| C - H | s | 0.9 | 0.3 | 1.02 | 0.45 | 0.69 | 0.43 | 1.10 | 0.35 | 0.40 | 0.5 |
| | p | | | 0.3 | 0.22 | | | | | | |
| N - H | s | 0.8 | 0.9 | 1.32 | 0.42 | 0.85 | 0.42 | 1.13 | 0.40 | 0.60 | 0.5 |
| | p | | | 0.41 | 0.16 | | | | | | |
| O - H | s | 0.8 | 0.9 | 1.23 | 0.40 | 1.00 | 0.42 | 1.13 | 0.44 | 0.75 | 0.5 |
| | p | | | 0.52 | 0.78 | | | | | | |
| F - H | s | | | 1.17 | 0.49 | 1.19 | 0.45 | 1.23 | 0.49 | 0.85 | 0.5 |
| | p | | | 0.72 | 0.61 | | | | | | |

a) δ mesure la distance relative de la FL par rapport à l'atome lourd; pour une liaison X-H, on a : $\delta = d(X-FL)/d(X-H)$

b) FL de type s et p centrées en un même point

c) FL de type s et p centrées en des points différents

d) FL de type s et p centrées au milieu de la liaison

e) $\delta = d(H-FL)/d(X-H)$

f) une seule FL de type s est considérée.

3 - DETERMINATION DES EXPOSANTS ET POSITIONS DES FL-FD DE LA MOLECULE BH

3.1 - Choix de la contraction

Partant de la base de HUZINAGA (20) (9s5p) et (4s) respectivement pour le Bore et l'Hydrogène (voir annexe à la fin du chapitre) dans un travail préliminaire, nous avons défini la contraction à utiliser.

Pour l'atome lourd, nous avons considéré une base (8s, 5p) ; la primitive de type s la plus contractée, a été exclue des différentes contractions et ce, pour des considérations de temps calcul. Nous montrerons, plus loin, dans ce même chapitre que ce fait est sans importance pour le calcul de grandeurs physiques autres que l'énergie.

Dans le tableau IV.2, nous comparons les énergies calculées au niveau SCF, pour la molécule BH, au moyen des différentes contractions, minimale, double, triple et quadruple zéta.

Tableau IV.2 : Energie totale de la molécule BH ($d = 2.329$ u.a)

| Base | Energie (u.a) |
|---------------|---------------|
| Minimale | - 22.61988 |
| SV - DZ | - 25.078296 |
| SV - TZ | - 25.103856 |
| SV - QZ | - 25.104624 |
| Limite HF(22) | - 25.1314 |

A l'examen de ce tableau, nous constatons que la base minimale conduit à une valeur de l'énergie très différente de la valeur HF (22). Ce résultat n'a rien de surprenant car on sait qu'une base minimale ne permet pas de reproduire des grandeurs physiques, à l'exception des géométries de molécules simples contenant des liaisons de type X - H (23). Le passage à une base SV - DZ entraîne une nette amélioration de l'énergie; l'utilisation d'une base plus étendue SV - TZ améliore encore la valeur de l'énergie, alors que la base plus décontractée de type SV - QZ n'introduit qu'une faible stabilisation de cette même grandeur. La base SV - TZ est donc apparemment saturée en fonctions s et p.

3.2 - Détermination des exposants et positions des FL - FD de BH

Nous avons déterminé les paramètres des FL - FD en optimisant l'énergie SCF totale de la molécule BH. Pour cela, nous avons utilisé la base (8s, 5 p) et (4s) de HUZINAGA (20) que nous avons contractée comme suit pour obtenir une base SV - TZ :

- base de B (8s, 5 p) contractée en $[4s, 3p]$: (5, 1, 1, 1; 3, 1, 1)
- base de H (4s) contractée en $[3s]$: (2, 1, 1).

Dans une telle base, les fonctions de valence sont très peu contractées, ce qui augmente sa flexibilité.

Cette base SV - TZ a été étendue à l'aide d'une FL de type s, dont nous avons fait varier l'exposant α , la position étant choisie arbitrairement; nous avons calculé, pour chaque valeur de α , l'énergie totale de la molécule. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues permettent, par interpolation à l'aide d'un polynôme du second degré, de déterminer la valeur de α qui conduit à un minimum de l'énergie. Nous avons ensuite fait varier la position z de la FL(s) et déterminé de la même manière, la position optimale de la FL(s).

Dans une étape suivante, nous avons ajouté à la base SV - TZ + FL(s) une FD de type s dont l'exposant et la position ont été optimisés successivement, en utilisant le procédé énoncé ci-dessus. La base ainsi obtenue a été étendue à l'aide d'une FL (p) placée au même point que la FL(s) et dont, seul l'exposant est à déterminer. Enfin, une FD de type p est ajoutée à la base SV - TZ + FL (s,p) + FD(s). Placée au même point que la FD(s), seul un exposant est à optimiser. Les calculs ont été effectués au moyen du programme IBMØLH. Les valeurs des paramètres obtenus pour la molécule BH figurent dans le tableau IV.3; la position z des FL - FD sur l'axe internucléaire est exprimée en u.a, l'origine des coordonnées étant prise sur l'atome lourd.

Tableau IV.3 : Exposants et positions des FL - FD de BH

| BH | FL | FD |
|------------|--------|---------|
| α_s | 0.3879 | 0.8264 |
| α_p | 1.1459 | 2.3422 |
| z | 1.9022 | -0.9518 |

Les valeurs de l'énergie obtenues, au cours de ces différentes étapes d'optimisation sont regroupées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Energie de la molécule BH

| Base utilisée | E(u.a) |
|-----------------------|------------|
| SV - TZ | -25.103856 |
| SV - TZ + FL(s) | -25.112103 |
| SV-TZ+FL(s)+FD(s) | -25.113395 |
| SV-TZ+FL(s,p)+FD(s) | -25.113872 |
| SV-TZ+FL(s,p)+FD(s,p) | -25.114227 |


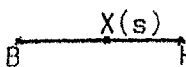
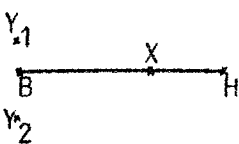
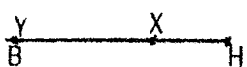


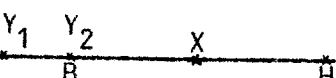
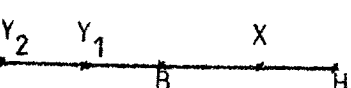
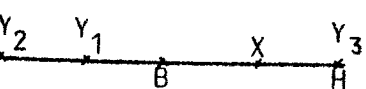

3.3 - Signification physique des fonctions excentrées

Avant d'étendre notre étude aux autres molécules, il nous a paru nécessaire de montrer que l'utilisation de telles fonctions excentrées ne correspond pas à un simple "pavage" de l'espace moléculaire de BH.

Pour ce faire, nous avons étudié l'influence de l'introduction dans la base, de fonctions de même type que les FL - FD mais situées en des points arbitraires de l'espace moléculaire de BH. Une fonction de type s ou p placée sur un centre fictif Y a été ajoutée à la base SV-TZ, augmentée de la FL(s) située sur le centre fictif X.

Dans le tableau IV.5, nous avons donné les énergies totales des différents systèmes BHXY envisagés. Les schémas 1, 2 et 3 mettent en évidence deux points essentiels : tout d'abord, l'effet stabilisant de la FL(s) vis-à-vis de l'énergie de BH, et, à l'inverse, le rôle déstabilisant de FD situées sur un axe perpendiculaire à l'axe internucléaire.

Tableau IV.5 : Energie totale du système BHXY

| Système BHXY | Base | Energie (u.a) | N° |
|---|--|---------------|----|
|  | SV-TZ | -25.103856 | 1 |
|  | SV-TZ+FL(s) ^(a) | -25.112103 | 2 |
|  | SV-TZ + FL(s) FD ^(b) (s, Y ₁) + FD(s, Y ₂) | -25.110648 | 3 |
|  | SV-TZ + FL(s) + FD(s, B) | -25.112264 | 4 |
|  | SV-TZ + FL(s) + FD(s, Y) | -25.113395 | 5 |
|  | SV-TZ + FL(s) + FD(s, Y ₁) + FD(s, Y ₂) | -25.113425 | 6 |
|  | SV-TZ+FL(s)+FD(s, Y ₁) + FD(s, B) | -25.113396 | 7 |
|  | SV-TZ+FL(x)+FD(s, Y ₁) + FD(s, Y ₂) | -25.113407 | 8 |
|  | SV-TZ+FL(s)+FD(s, Y ₁) +FD(s, Y ₂)+FD(s, H) | -25.113437 | 9 |
|  | SV-TZ+FL(s)+FD(s, Y ₁) +FD(s, p, H) | -25.113767 | 10 |

(a) FL(s) : fonction de liaison de type s toujours située sur le centre fictif X

(b) FD(s, Y₁) : fonction de doublet non liant de type s, située sur le centre fictif Y₁.

Par la suite, nous avons donc placé le centre Y sur l'axe internucléaire, du côté opposé à la liaison B-H (schémas n° 5 et suivants). La comparaison des énergies des systèmes 2 et 5 met en évidence l'effet stabilisant non négligeable de la FD(s) de B. Ce dernier est nettement moins important lorsqu'on introduit dans la base une FD(s) sur l'hydrogène (schéma n° 6). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'Hydrogène, contrairement au Bore, ne possède pas de doublet non liant. En conséquence, cela nous permet d'attribuer à cette FD(s) du Bore un sens "chimique" qui est tout à fait en accord avec la formule de LEWIS.

Dans les schémas n° 4 à 7, nous avons étudié d'une part, l'influence de la position de la FD(s) située soit sur l'atome de Bore (schéma 4), soit sur l'axe internucléaire, du côté du Bore (schéma 5), et d'autre part, celle de deux FD(s), l'une étant sur le Bore, l'autre sur un centre fictif Y situé à l'extérieur de la liaison BH du côté du Bore (schéma 7).

La comparaison des énergies des systèmes 4 et 5 indique que la position optimale de la FD est effectivement sur l'axe internucléaire, dans le sens opposé à la liaison et non sur l'atome B lui-même. En effet, dans ce dernier cas, l'adjonction de la FD(s) correspond tout simplement à une extension de la base, apparemment saturée de cet atome. L'examen des énergies obtenues pour les schémas 5 et 7 permet de corroborer ce résultat.

Dans le schéma 8, nous avons placé deux FD(s) le long de l'axe internucléaire, du côté du Bore. La comparaison des énergies des systèmes 5 et 8 nous permet de relever l'influence tout à fait négligeable de la deuxième FD la plus éloignée du Bore sur l'énergie du système 8.

Dans les schémas 9 et 10, nous avons fixé respectivement une FD(s) et deux FD(s et p). Les valeurs de l'énergie obtenues indiquent, dans le schéma 9, une influence très faible de la FD(s) située sur H, la base de l'hydrogène étant saturée en orbitales s. Par contre, dans le schéma 10, nous notons une variation plus importante de l'énergie; celle-ci est due au fait que la FD(s) située sur H est, pour cet atome, une fonction de polarisation.

En conclusion, cette étude nous a permis de montrer que l'adjonction des FL - FD ne correspond pas à une simple extension s et p de la base SV-TZ, mais que ces fonctions jouent effectivement le rôle de fonctions de polarisation. On peut leur attribuer un sens "chimique" vu leurs positions respectives; elles contribuent à une amélioration de la description du nuage électronique dans la molécule, notamment dans les espaces inter-nucléaires, ce qui devrait permettre une meilleure description des propriétés électroniques moléculaires.

3.4 - Détermination des paramètres des FL - FD de BeH⁻ et CH⁺. Détermination des FP

La détermination des paramètres des fonctions excentrées pour ces deux molécules a été effectuée en partant de la base de HUZINAGA (20) (9s, 5 p) pour l'atome lourd et (4s) pour l'hydrogène. Comme pour la molécule BH, la base (8s, 5p) a été contractée pour donner une base SV-TZ, et ce, de la façon suivante (voir annexe, à la fin du chapitre) :

Be (5, 1, 1, 1; 1,1,1); C (5, 1, 1, 1; 3, 1, 1); H (2, 1, 1).

Les exposants et positions des FL-FD de BeH⁻ et CH⁺ ont été évalués de la même façon que ceux de BH.

Par ailleurs, nous avons optimisé les exposants des fonctions de polarisation (F.P) des atomes, pour chacune des molécules étudiées; ces fonctions sont respectivement de type p et d, pour l'hydrogène et l'atome lourd. Fixant arbitrairement $\alpha(p)$ de l'hydrogène, nous avons fait varier $\alpha(d)$ de l'atome lourd, et calculé, pour chaque couple de valeurs ($\alpha(p), \alpha(d)$), l'énergie totale de la molécule étudiée. Une représentation parabolique de tous ces points nous permet d'obtenir le minimum de l'énergie et la valeur optimale de $\alpha(d)$. Puis, $\alpha(d)$ étant fixé, nous faisons varier $\alpha(p)$ et déterminons de la même manière la valeur optimale de $\alpha(p)$ qui correspond au minimum de l'énergie. Une deuxième réoptimisation nous a donné les exposants définitifs $\alpha(p)$ et $\alpha(d)$.

Les paramètres des FL-FD et des FP obtenus pour les trois molécules CH⁺, BH et BeH⁻ figurent dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Exposants et positions (a)(en u.a) des F.P et des
FL - FD des molécules AH (A = C, B, Be) (b)

| Fonction | | CH ⁺ | BH | BeH ⁻ |
|----------|---------------|-----------------|---------|------------------|
| FP | $\alpha_d(A)$ | 0.69 | 0.55 | 0.40 |
| | $\alpha_p(H)$ | 0.839 | 0.60 | 0.70 |
| FL | α_s | 0.54 | 0.3879 | 0.5647 |
| | α_p | 0.8222 | 1.1459 | 1.0079 |
| | z | 1.3677 | 1.9022 | 2.034 |
| FD | α_s | 0.9 | 0.8264 | 0.9921 |
| | α_p | 1.6444 | 2.3422 | 2.5153 |
| | z | -0.8176 | -0.9518 | -1.304 |

(a) : origine des coordonnées situées sur l'atome lourd, l'axe inter-nucléaire étant l'axe des z

(b) : BeH⁻ (d = 2.5 u.a); CH⁺ (d = 2.137 u.a)

Les paramètres des FL - FD ne peuvent pas être comparés directement à ceux de la littérature; néanmoins, nous remarquons que z (FL) et $|z(FD)|$ diminuent lorsque la charge nucléaire de l'atome portant le doublet augmente. De plus, si on considère $\alpha_s(FL)$ et $\alpha_p(FL)$ de la molécule CH⁺, on note que la demi-somme $\frac{1}{2}(\alpha_s + \alpha_p) = 0.6811$ est proche de α_s obtenue pour CH par NEISIUS et VERHAEGEN (2c). D'autre part, le paramètre z (FL) = 1.3677 u.a déterminé pour CH⁺ est du même ordre de grandeur que celui proposé pour CH par METZGAR et VLADIMIROFF (5b) (z = 1.3362 u.a).

En ce qui concerne les exposants $\alpha(d)$ des F.P, nous constatons qu'ils varient proportionnellement à la charge nucléaire de l'atome lourd. De plus, ils sont en bon accord avec ceux donnés par AHLRICHS *et al.* (16) (0.7; 0.5; 0.4 respectivement pour C, B et Be).

Les bases SV-TZ + FL(s,p) + FD(s,p) et SV-TZ + FP étant déterminées pour les trois molécules CH⁺, BH et BeH⁻, nous nous proposons de comparer leur efficacité au niveau IC.

4 - CALCULS CIPSI

Cette méthode a été présentée au chapitre II.

L'étape SCF a été effectuée au moyen du programme PSHØNDØ (24). Les orbitales moléculaires canoniques issues de ce calcul servent à déterminer la fonction d'IC variationnelle qui est construite à partir des configurations les plus importantes incluses dans le sous-espace S (celles dont le coefficient est supérieur à 0.01). La diagonalisation de la matrice densité donne alors les orbitales naturelles (O.N). A la convergence du calcul d'IC, le jeu d'O.N. obtenu devrait permettre de faire une analyse objective des résultats fournis par les bases FL - FD et FP.

Deux séries de calculs ont été effectuées pour les trois molécules étudiées; l'une utilisant dans le calcul SCF de départ la base (9s, 5p) de HUZINAGA (20) pour l'atome lourd, et l'autre la base (8s, 5p) provenant de la suppression de la primitive s la plus contractée, ce fait présentant l'avantage de diminuer le temps calcul. Nous donnons, dans le tableau IV.7, l'énergie totale E, les densités électroniques ρ et le moment dipolaire μ obtenus pour la molécule BH, au moyen de ces deux bases de primitives contractées en SV-TZ et augmentées de FL - FD ou de F.P.

L'examen de ce tableau indique que seule l'énergie totale semble être affectée par la suppression de cette primitive, tant au niveau SCF qu'au niveau IC. En effet, ce faisant, on détériore la description des électrons internes qui contribuent de façon importante à l'énergie électronique de la molécule. Par contre, nous constatons que cette modification reste sans effet sur le calcul des densités électroniques et moment dipolaire, les électrons de valence jouant dans ce cas un rôle déterminant.

Notre travail étant essentiellement une étude comparative de l'effet de l'introduction de FL - FD d'une part et de F.P d'autre part, nous avons donc utilisé dans nos calculs ultérieurs, la base (8s, 5p) pour l'atome lourd. Nous comparerons, au niveau IC, successivement les énergies, les orbitales naturelles, les densités électroniques et les moments dipolaires déterminés avec les bases SV-TZ + FL-FD (notée base 1) et SV-TZ + FP (notée base 2).

Tableau IV.7 : Molécule BH : calculs effectués sur les bases (9s, 5p)
et (8s, 5p) (en u.a)

| BH | FL - FD | | F.P | |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | 8s 5p | 9s 5p | 8s 5p | 9s 5p |
| <u>SCF</u> | | | | |
| E | -25.114228 | -25.127113 | -25.113542 | -25.126442 |
| q _B | 4.770 | 4.700 | 4.859 | 4.859 |
| q _H | 0.679 | 0.679 | 1.141 | 1.141 |
| q _X | 0.601 | 0.601 | - | - |
| q _Y | - 0.050 | - 0.050 | - | - |
| ρ | 0.6607 | 0.6601 | 0.6636 | 0.6629 |
| <u>IC</u> | | | | |
| E _{diag} | -25.178071 | -25.190967 | -25.197112 | -25.210008 |
| E _{MP-B} | -25.205332 | -25.218207 | -25.216725 | -25.229608 |
| E _{EN-VP} | -25.208965 | -25.221838 | -25.219731 | -25.232612 |
| E _{EN-B} | -25.209846 | -25.222719 | -25.220791 | -25.223673 |
| q _B | 4.752 | 4.752 | 4.850 | 4.850 |
| q _H | 0.699 | 0.699 | 1.149 | 1.149 |
| q _X | 0.596 | 0.596 | - | - |
| q _Y | - 0.048 | - 0.048 | - | - |
| ρ | 0.492 | 0.492 | 0.556 | 0.556 |
| <u>avec perturbation</u> | | | | |
| q _B | 4.797 | 4.797 | 4.870 | 4.869 |
| q _H | 0.731 | 0.731 | 1.130 | 1.130 |
| q _X | 0.525 | 0.524 | - | - |
| q _Y | - 0.053 | - 0.053 | - | - |
| ρ | 0.494 | 0.494 | 0.531 | 0.531 |

4.1 - Convergence et énergie totale

4.1.1 - Analyse de la convergence

L'énergie totale est la somme de deux termes : l'un noté E_{diag} provenant de l'espace variationnel d'ordre zéro, l'autre, de l'espace complémentaire de perturbation T , et pouvant être selon la définition de la partition de l'hamiltonien :

$$E_{\text{MP-B}}^{(2)} \quad \text{ou} \quad E_{\text{EN-VP}}^{(2)} \quad \text{ou} \quad E_{\text{EN-B}}^{(2)}$$

Nous donnons, dans les tableaux IV.8, IV.9 et IV.10, l'évolution de ces différentes énergies pour les molécules BH, CH^+ et BeH^- , en fonction de la taille NCF du sous-espace S . Ces tableaux appellent les commentaires suivants.

Pour la molécule BH (Tableau IV.8), l'énergie obtenue à la convergence au moyen de la base 2 est légèrement plus stable que celle calculée avec la base 1. Nous remarquons cependant que la dimension du sous-espace S , est, dans ce dernier cas, plus petite; on a en effet NCF (base 1) = 132 et NCF (base 2) = 177. Nous constatons que, pour une base donnée, les partitions MP et EN n'évoluent pas de la même manière. La partition MP donne une énergie CIPSI qui décroît régulièrement jusqu'à la convergence, alors que la partition EN donne lieu à des variations plus irrégulières. L'énergie exacte de BH est connue grâce à des calculs d'IC complète (25).

Sur la figure 1, nous avons représenté $\Delta E = (E_{\text{exacte}} - E_{\text{CIPSI}}^{\text{MPB}})$ en fonction de NCF, pour les bases 1 et 2, alors que, sur la figure 2, nous considérons $\Delta E = (E_{\text{exacte}} - E_{\text{CIPSI}}^{\text{EN}})$.

La figure 1 met en évidence le fait que la variation de ΔE dans la partition MP, est la même pour les deux bases. La partition EN (figure 2) donne lieu, pour chaque base, à de très faibles variations de l'énergie. Dans le cas de la base 1, celle-ci décroît jusqu'à la convergence, alors que pour la base 2, celle-ci a tendance à augmenter jusqu'à convergence.

En ce qui concerne les molécules CH^+ et BeH^- (Tableaux IV.8 et IV.9), des conclusions analogues peuvent être tirées relativement à l'évolution de E dans les différentes partitions. Notons, cependant, que pour CH^+ , la taille du sous-espace S est très peu différente (NCF(base 1) = 128; NCF(base 2) = 125) ce qui n'est pas le cas pour BeH^- (NCF (base 1) = 103; NCF (base 2) = 121).

Tableau IV.8 a : BH : calculs CIPSI base SV - TZ + FL - FD (a)

| NCF | TEST | MPB | ENVP | ENB |
|-----|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.03 | - 25.183442 | - 25.208077 | - 25.208077 |
| 41 | 0.015 | - 25.200275 | - 25.208953 | - 25.210469 |
| 67 | 0.010 | - 25.202671 | - 25.208849 | - 25.210149 |
| 130 | 0.009 | - 25.205220 | - 25.208906 | - 25.209807 |
| 132 | 0.009 | - 25.205332 | - 25.208965 | - 25.209846 |

Tableau IV.8 b : BH : Calculs CIPSI, base SV - TZ + FP (a)

| NCF | TEST | MPB | ENVP | ENB |
|-----|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.03 | - 25.191616 | - 25.221333 | - 25.221333 |
| 17 | 0.02 | - 25.203708 | - 25.221201 | - 25.223382 |
| 60 | 0.015 | - 25.209786 | - 25.219954 | - 25.222223 |
| 107 | 0.01 | - 25.213325 | - 25.219408 | - 25.221128 |
| 177 | 0.01 | - 25.216725 | - 25.219731 | - 25.220791 |

Tableau IV.9 a : CH⁺ : calculs CIPSI, base SV-TZ + FL - FD^(a)

| NCF | TEST | MPB | ENVP | ENB |
|-----|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.03 | - 37.975285 | - 38.010496 | - 38.010496 |
| 10 | 0.02 | - 37.990570 | - 38.008021 | - 38.009824 |
| 34 | 0.015 | - 37.995612 | - 38.006657 | - 38.008634 |
| 64 | 0.01 | - 37.999095 | - 38.006660 | - 38.008425 |
| 123 | 0.01 | - 38.002103 | - 38.006920 | - 38.008183 |
| 126 | 0.01 | - 38.002281 | - 38.006976 | - 38.008209 |
| 128 | 0.01 | - 38.002315 | - 38.006990 | - 38.008188 |

(a) : énergies en u.a

Tableau IV.9 b : CH⁺ : Calculs CIPSI - base SV - TZ + Fp(a)

| NCF | TEST | MPB | ENVP | ENB |
|-----|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.03 | - 37.974222 | - 38.011522 | - 38.011522 |
| 22 | 0.02 | - 37.991295 | - 38.006463 | - 38.008801 |
| 40 | 0.015 | - 37.996304 | - 38.006767 | - 38.009007 |
| 72 | 0.01 | - 37.999832 | - 38.006501 | - 38.008353 |
| 123 | 0.01 | - 38.002464 | - 38.006412 | - 38.007815 |
| 125 | 0.01 | - 38.002529 | - 38.006469 | - 38.007826 |

Tableau IV.10 a : Calculs CIPSI BeH⁻ base XV - TZ + FL - FD(a)

| NCF | TEST | MPB | ENVP | ENB |
|-----|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.03 | - 15.16480 | - 15.186621 | - 15.186621 |
| 18 | 0.02 | - 15.174855 | - 15.183378 | - 15.184631 |
| 51 | 0.010 | - 15.177686 | - 15.182822 | - 15.183690 |
| 95 | 0.010 | - 15.180250 | - 15.183299 | - 15.183973 |
| 103 | 0.010 | - 15.180570 | - 15.183312 | - 15.183893 |

Tableau IV.10 b : Calculs CIPSI BeH⁻ : base SV - TZ + F.P(a)

| NCF | TEST | MPB | ENVP | ENB |
|-----|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.03 | - 15.171498 | - 15.197258 | - 15.197258 |
| 18 | 0.02 | - 15.181534 | - 15.193218 | - 15.194813 |
| 61 | 0.010 | - 15.186166 | - 15.192023 | - 15.193546 |
| 119 | 0.010 | - 15.189262 | - 15.192636 | - 15.193544 |
| 121 | 0.010 | - 15.189318 | - 15.192651 | - 15.193531 |

(a) énergies en u.a.

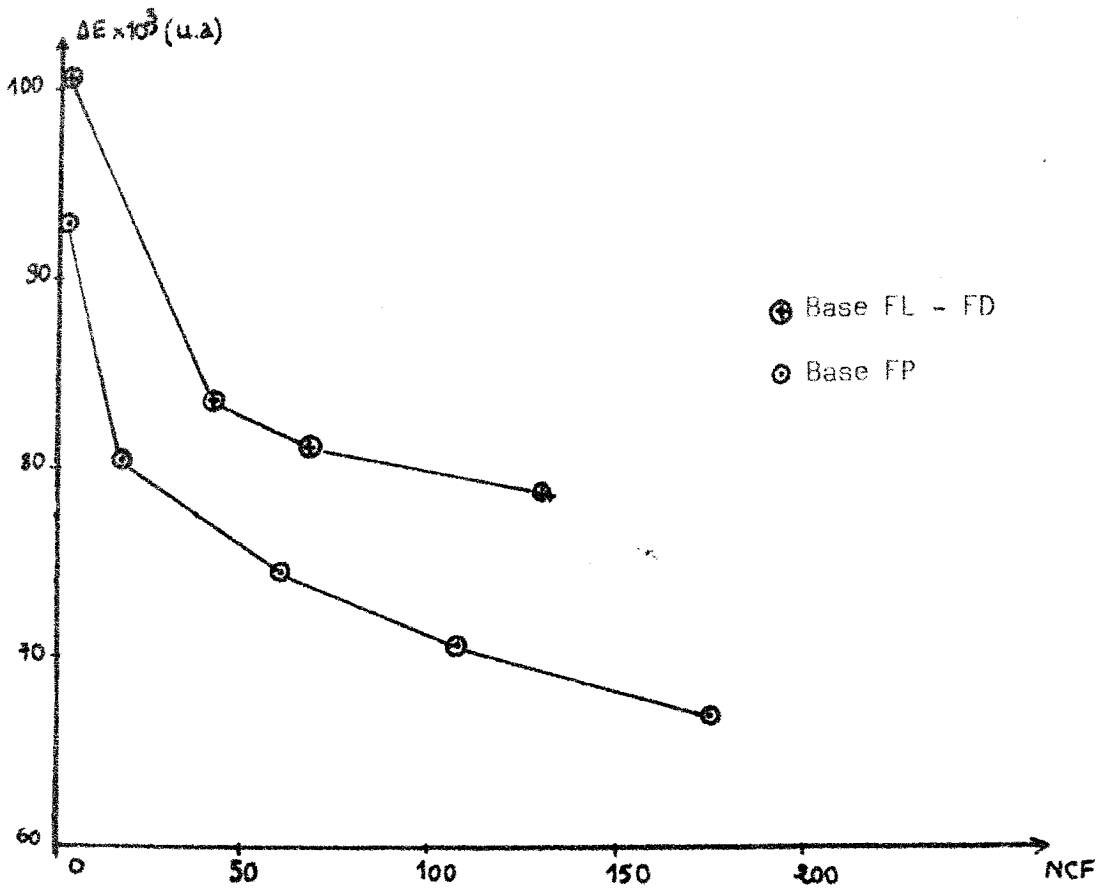


Figure 1 : Molécule BH : convergence CIPSI : variation $\Delta E = (E_{EMP}^{CIPSI} - E_{\text{exacte}})$ en fonction de la dimension NCF de l'espace S

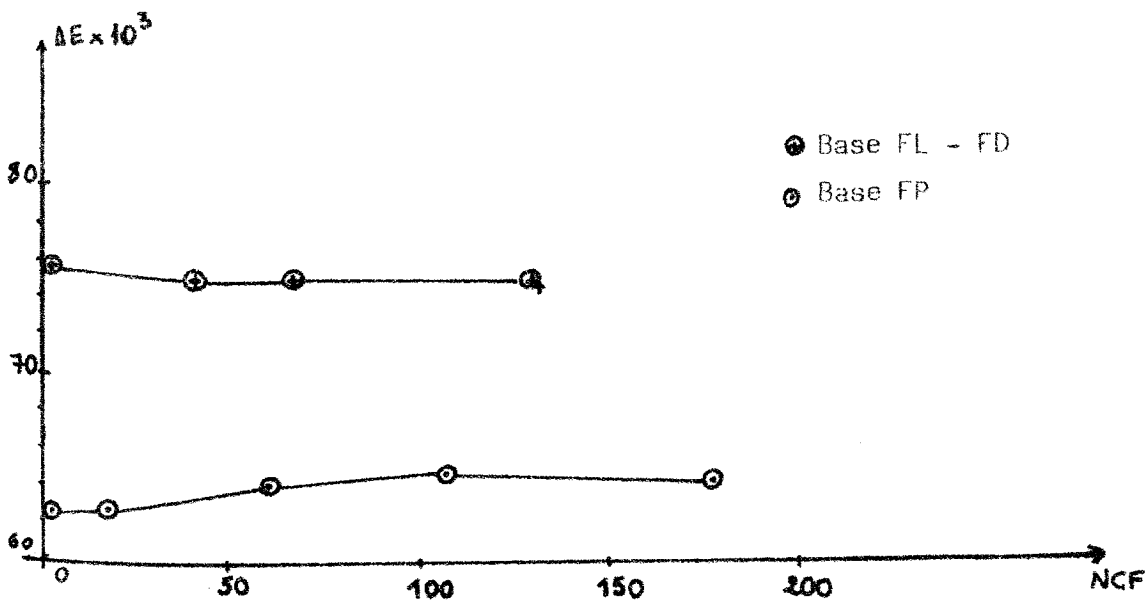


Figure 2 : Molécule BH : Convergence CIPSI : variation $\Delta E = (E_{EN}^{CIPSI} - E_{\text{exacte}})$ en fonction de la dimension NCF de l'espace S

4.1.2 - Energie totale

Dans les tableaux IV.11, IV.12 et IV.13, figurent, pour les trois molécules, les énergies obtenues à la convergence (en utilisant la base (9s, 5p) pour l'atome lourd). Nous comparons ces résultats aux valeurs obtenues en méthode PNO - CI + CEPA.

En ce qui concerne la molécule BH (Tableau IV.11), nous constatons que, en partant d'une énergie SCF à peu près équivalente avec les bases 1 et 2, nous obtenons une énergie CIPSI légèrement plus basse avec la base 2 qu'avec la base 1. Nos résultats sont en bon accord avec ceux effectués en méthode PNO + CEPA par MEYER et ROSMUS (26). Le passage du modèle SCF au modèle multiréférence défini à l'aide de coefficients supérieurs à 0,01, conduit à un abaissement de l'énergie qui est de l'ordre de 80 % de l'énergie PNO-CI.

Tableau IV.11 : Energie totale CIPSI de BH (en u.a)

| | Base 1 | CIPSI | Base 2 | PNO - CI + CEPA (26) |
|---------------------------|-----------|-------|-----------|-------------------------|
| $E_{SCF}^{(a)}$ | - 25.1271 | | - 25.1264 | - 25.1304 |
| $E_{Réf/PNO-CI}$ | - 25.1910 | | - 25.2100 | - 25.2215 |
| $E_{CIPSI/CEPA}^{(b)}$ MP | - 25.2182 | | - 25.2296 | |
| EN | - 25.2218 | | - 25.2326 | - 25.2259 |

(a) $E(HF) = - 25.1316$ u.a (réf. 22)

(b) $E_{exacte} = - 25.284$ u.a (réf. 25)

Par ailleurs, si nous évaluons l'énergie de corrélation totale en méthode CIPSI et CEPA, en considérant la différence entre E_{SCF} et l'énergie finale obtenue, nous pourrions dire que CEPA et CIPSI donnent respectivement 60 % et 140 % de l'énergie de corrélation exacte. Cela est innac-

ceptable, du moins dans un calcul de perturbation Moller-Plesset, comme cela a été montré récemment par KNOWLES *et al.* (25) dans un calcul MP_n qui approche le résultat LCAO - MO - CI par des valeurs supérieures. Cela signifie simplement que l'énergie de corrélation ne peut être estimée correctement à partir de développements LCAO qui ne sont pas proches d'une base complète.

Pour la molécule CH^+ (tableau IV.12), les énergies totales obtenues au moyen des bases 1 et 2, sont en excellent accord, tant au niveau SCF qu'au niveau CIPSI.

Tableau IV.12 : Energie totale CIPSI de CH^+ (en u.a)

| | CIPSI | | PNO-CI + CEPA (27) |
|------------------|-----------|-----------|-----------------------|
| | Base 1 | Base 2 | |
| E_{SCF} | - 37.9028 | - 37.9028 | - 37.9085 |
| $E_{Réf/PNO-CI}$ | - 37.9815 | - 37.9940 | - 38.0145 |
| MP | - 38.0200 | - 38.0202 | |
| $E_{CIPSI/CEPA}$ | | | - 38.0207 |
| EN | - 38.0247 | - 38.0242 | |

Tableau IV.13 : Energie totale CIPSI de BeH^- (en u.a)

| | CIPSI | | PNO-CI + CEPA (28) |
|------------------|-----------|-----------|-----------------------|
| | Base 1 | Base 2 | |
| E_{SCF} | - 15.1159 | - 15.1161 | - 15.1340 |
| $E_{Réf/PNO-CI}$ | - 15.1672 | - 15.1785 | - 15.2478 |
| MP | - 15.1887 | - 15.1975 | |
| $E_{CIPSI/CEPA}$ | | | - 15.2574 |
| EN | - 15.1915 | - 15.2008 | |

La comparaison avec les calculs de ROSMUS et MEYER (27) sur CH^+ indique que ces auteurs obtiennent une valeur de l'énergie légèrement plus basse au niveau SCF, alors que le phénomène inverse est observé au niveau IC. Tout comme pour BH, le passage du modèle SCF au modèle multiréférence provoque une stabilisation de l'énergie qui est de l'ordre de 80 % de l'énergie PNO-CI.

Pour la molécule BeH^- (Tableau IV.13), nous constatons qu'au niveau SCF, les bases 1 et 2 donnent des résultats équivalents, avec toutefois des énergies plus élevées que celles de ROSMUS et MEYER (28). Au niveau IC, la base 1 conduit à des énergies moins basses que la base 2, les calculs CEPA (28) conduisant à une stabilisation encore plus importante. Le passage du modèle SCF au modèle multiréférence permet un abaissement de l'énergie qui est seulement d'environ 50 % de l'énergie PNO-CI.

Cet écart entre nos valeurs et celles de ROSMUS et MEYER est probablement dû au fait que la description de la couche de valence de l'anion n'a pas été optimisée dans notre calcul. Une méthode IC, aussi poussée soit-elle, ne saurait en aucun cas, corriger les défauts de la base atomique de départ (29).

4.2 - Orbitales Naturelles (O.N)

Dans les tableaux IV.14, IV.15 et IV.16, nous donnons pour les bases 1 et 2, les nombres d'occupation et la nature des O.N les plus significatives issues de l'IC à la convergence, et ce, respectivement pour BH, CH^+ et BeH^- . Les coefficients et nombres d'occupation des dix premières O.N sont, de plus, donnés en annexe de ce chapitre.

En ce qui concerne la molécule BH (Tableau IV.14), nous constatons que les bases 1 et 2 donnent des nombres d'occupations tout à fait équivalents, et donc une image identique de la molécule; ces derniers sont en bon accord avec ceux de JASZUNSKI (30), issus de calculs MC-SCF. La comparaison des valeurs du grand total $n\sigma$ et $n\pi$ (calculé en sommant les nombres d'occupation des O.N de symétrie appropriée σ ou π) obtenus, indique une corrélation angulaire π plus importante avec la base 2 qu'avec la base 1.

Tableau IV.14 : Analyse en termes d'orbitales naturelles, au niveau IC pour la molécule BH

| | CIPSI | | Description des O.N |
|--------------------------|----------------------------|---------|----------------------|
| | Nombre d'occupations n_i | | |
| | F.P | FL - FD | |
| σ_1 | 1.999 | 1.999 | Couche K de B |
| σ_2 | 1.948 | 1.977 | Liaison B-H |
| σ_3 | 1.888 | 1.895 | Doublet libre de B |
| $\pi_1(x \text{ ou } y)$ | 0.051 | 0.047 | O.N π |
| σ_4 | 0.017 | 0.019 | Liaison (B-H)* |
| σ_5 | 0.008 | 0.008 | (Doublet libre)*de B |
| n_σ | 5.887 | 5.905 | Grand total σ |
| n_π | 0.113 | 0.095 | Grand total π |

Tableau IV.15 : Analyse en termes d'orbitales naturelles, molécule CH⁺

| | CIPSI | | Description des O.N |
|--------------------------|----------------------|---------|----------------------|
| | Nombre d'occupations | | |
| | F.P | FL - FD | |
| σ_1 | 1.999 | 2.000 | Couche K de C |
| σ_2 | 1.970 | 1.971 | Liaison C - H |
| σ_3 | 1.895 | 1.902 | Doublet NL de C |
| $\pi_1(x \text{ ou } y)$ | 0.052 | 0.048 | O.N π |
| σ_4 | 0.016 | 0.017 | Antiliaison (C-H)* |
| σ_5 | 0.004 | 0.004 | (Doublet NL)* de C |
| n_σ | 5.887 | 5.896 | Grand total σ |
| n_π | 0.112 | 0.103 | Grand total π |
| n_δ | 0.000 | | |

Tableau IV.16 : Analyse en termes d'orbitales naturelles, molécule BeH^-

| | CIPSI | | Description des O.N |
|--------------------------|----------------------|---------|----------------------|
| | F.P | FL - FD | |
| | Nombre d'occupations | | |
| σ_1 | 1.999 | 1.999 | Couche K de Be |
| σ_2 | 1.970 | 1.975 | Liaison BeH |
| σ_3 | 1.889 | 1.886 | Doublet non liant Be |
| $\pi_1(x \text{ ou } y)$ | 0.048 | 0.048 | O.N π |
| σ_4 | 0.017 | 0.018 | Doublet NL* de Be |
| σ_5 | 0.011 | 0.011 | Antiliaison (Be-H)* |
| $n\sigma$ | 5.896 | 5.901 | Grand total σ |
| $n\pi$ | 0.104 | 0.098 | Grand total π |
| $n\delta$ | 0.000 | | |

Pour les molécules CH^+ (Tableau IV.15) et BeH^- (Tableau IV.16), l'analyse des nombres d'occupation obtenus en bases 1 et 2, nous incite à tirer les mêmes conclusions que pour BH. De plus, nous constatons que les nombres d'occupation des O.N non occupées sont plus élevés dans le cas de BeH^- ; de façon plus précise, ils décroissent lorsqu'on passe de BeH^- , à BH, puis à CH^+ . Ceci semble indiquer que le nuage électronique dans la molécule BeH^- subit une dilatation due à l'existence de la charge négative. Ce phénomène peut être mesuré en considérant les valeurs relatives des coefficients C_{s_3} et C_{s_4} des gaussiennes s les plus externes dans l'O.N σ_3 décrivant le doublet non liant. Dans le tableau IV.17, nous avons reporté les valeurs de ces coefficients. Pour BeH^- , nous constatons effectivement que le coefficient C_{s_4} de la fonction s_4 la plus diffuse ($\alpha = 0.05835$) est nettement supérieur à celui de la fonction s_3 , et ce, avec les bases 1 et 2.

Pour la molécule CH^+ , nous observons, comparativement à BH, une contraction du nuage électronique due à l'existence de la charge positive de la molécule. Ce fait se traduit par un coefficient C_{s_3} plus élevé de la gaussienne s_3 d'exposant le plus élevé ($\alpha = 0.49624$). Dans ce cas, comme dans celui de BeH^- , la base 1 accentue l'importance du phénomène considéré, car elle conduit à des coefficients plus élevés que la base 2.

Tableau IV.17 : Extension "s" de l'orbitale naturelle représentant la paire libre

| | CH ⁺ | | | BH | | | BeH ⁻ | | |
|----------------|-----------------|---------|---------|------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| | Exposant | FP | FL-FD | Exposant : | FP | FL-FD | Exposant | FP | FL-FD |
| S | 0.49624 | 0.55672 | 0.65743 | 0.32448 | 0.44719 | 0.51416 | 0.18062 | 0.23865 | 0.24552 |
| S ₃ | 0.153310 | 0.47156 | 0.46785 | 0.10219 | 0.65293 | 0.65318 | 0.05835 | 0.82837 | 0.83746 |

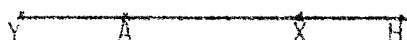
Tableau IV.18 : Densités électroniques de CH⁺, BH et BeH⁻

| Base | CH ⁺ | | | BH | | | BeH ⁻ | | | |
|-------------|-----------------|-------|--|-------|-------|--|------------------|-------|--|--|
| | C | H | | B | H | | Be | H | | |
| SCF | | | | | | | | | | |
| FP | 5.281 | 0.719 | | 4.859 | 1.141 | | 4.575 | 1.425 | | |
| FL-FD | 5.184 | 0.816 | | 4.830 | 1.169 | | 4.519 | 1.482 | | |
| IC | | | | | | | | | | |
| Diag (S) | | | | | | | | | | |
| FP | 5.261 | 0.738 | | 4.850 | 1.149 | | 4.575 | 1.424 | | |
| FL-FD | 5.153 | 0.846 | | 4.813 | 1.185 | | 4.516 | 1.483 | | |
| Perturb.(T) | | | | | | | | | | |
| FP | 5.270 | 0.729 | | 4.869 | 1.130 | | 4.601 | 1.398 | | |
| FL-FP | 5.176 | 0.823 | | 4.840 | 1.159 | | 4.544 | 1.455 | | |

4.3 - Densités électroniques

Le tableau IV.18 regroupe pour les trois molécules, les densités électroniques au sens de MULLIKEN, calculées au moyen des bases 1 et 2 au niveau SCF et CIPSI.

Les densités électroniques "effectives" q'_A de l'atome lourd A et de l'hydrogène q'_H seront calculées comme suit :



$$q'_A = q_Y + q_A + q_X \cdot \frac{d(X - H)}{d(A - H)}$$

$$q'_H = q_H + q_X \cdot \frac{d(A - X)}{d(A - H)}$$

q_A , q_H , q_X et q_Y étant les densités électroniques des atomes A, H et des centres X et Y (voir annexe); $d(A - X)$ est la distance entre les atomes A et X.

Nous constatons que la base 2 conduit à une densité électronique de l'atome lourd plus élevée que la base 1, et ce, pour les trois molécules, tant au niveau SCF qu'au niveau IC.

Par ailleurs, avec les deux bases, l'IC (espace S) provoque une légère diminution de la densité électronique de l'atome lourd, alors que l'introduction de la perturbation (espace T) entraîne une augmentation non négligeable de cette même grandeur.

En ce qui concerne CH^+ , la charge positive est plus importante sur le carbone que sur l'hydrogène; dans le cas de BeH^- , la charge négative est davantage localisée sur Be.

Pour ce qui est de la molécule BH, les densités électroniques obtenues donnent une charge positive sur B et négative sur H. Une polarité B^+H^- n'est pas conforme à celle donnée par le moment dipolaire électronique calculé (B^-H^+). Signalons que, selon REED *et al.* (31), l'analyse de population de MULLIKEN peut ne pas donner de bons résultats dans le cas d'espèces chargées ou de molécules à fort caractère ionique.

4.4 - Moments dipolaires

Dans le tableau IV.19, figurent les moments dipolaires μ^{SCF} et μ^{CIPSI} des trois molécules étudiées.

Tableau IV.19 : Moments dipolaires(en Debye)

| | CH ⁺ | | BH | | BeH ⁻ | |
|---------|-----------------|--------|--------|--------|------------------|--------|
| | FP | FL-FD | FP | FL-FD | FP | FL-FD |
| SCF | 2.3750 | 2.3696 | 1.6849 | 1.6778 | 3.0103 | 2.9650 |
| Diag(S) | 2.1156 | 2.0539 | 1.4133 | 1.2502 | 2.4013 | 2.3613 |
| Pert(T) | 2.1157 | 2.0747 | 1.3496 | 1.2549 | 2.4614 | 2.3911 |

Nous constatons que la prise en compte de la corrélation provoque par rapport à la valeur SCF, une diminution assez sensible du moment dipolaire.

L'introduction de la perturbation due à l'espace T engendre de très faibles variations du moment calculé de l'ordre de 2 à 7.10^{-2} D.

Par ailleurs, nous remarquons que, pour les trois molécules, la base 1 conduit à des moments dipolaires plus faibles que la base 2.

Notre valeur de $\mu(\text{CH}^+)$ égale à 2.07 D semble trop élevée si on la compare à celle obtenue par BISHOP *et al.* (32) au moyen d'une base de GTO "even tempered" plus étendue H : 4s, 3p; C : 7s, 5p, 2d ; ces auteurs donnent : $\mu_{\text{SCF}} = 1.7436$ D et $\mu_{\text{MCSCF}} = 1.3199$ D.

Par contre, les valeurs obtenues, au niveau SCF et IC, pour la molécule BH sont meilleures que celles proposées par HOULDEN *et al.* (33) qui ont utilisé une base de type [6s 3p; 3s 1p] ; ces derniers obtiennent $\mu_{\text{SCF}} = 1.774$ D et $\mu(\text{IC}) = 1.4166$ D. La valeur de $\mu(\text{CIPSI})$ obtenue avec la base 1, soit 1.2549 D est en excellent accord avec l'expérience ($\mu = 1.27 \pm 0.21$ D) (24).

5 - CONCLUSIONS

Le travail effectué a permis de confirmer l'aptitude des FL-FD à décrire les effets de polarisation des O.A de valence.

En effet, les deux types de bases 1 et 2 conduisent à des résultats tout à fait équivalents. En ce qui concerne les énergies, les valeurs calculées au moyen de ces deux bases sont en très bon accord, au niveau SCF, alors qu'au niveau IC la base 2 conduit à des valeurs légèrement plus

basses. L'examen des nombres d'occupation des O.N les plus significatives, montre que, les deux bases considérées donnent une image analogue de la molécule. On observe cependant une corrélation angulaire de type π plus importante avec la base 2, l'introduction des F.P de type p et d augmentant le nombre de fonctions de symétrie π dans la base.

Une diminution certaine de l'énergie ainsi qu'une accélération de la convergence, pourrait être obtenue en effectuant l'IC, non sur la base d'OM canoniques, mais sur la base d'O.N (35). La méthode INO (Iterative Natural Orbital) de BENDER et DAVIDSON (36) serait alors tout à fait appropriée : les O.N issues d'une itération sont injectées dans le calcul pour l'itération suivante, et ce, jusqu'à convergence de l'énergie.

En ce qui concerne les densités électroniques, la base 1 conduit systématiquement, pour l'atome lourd, à des valeurs plus faibles que celles de la base 2, tant au niveau SCF qu'au niveau IC. Par ailleurs, nous avons noté une variation non négligeable de cette grandeur, introduite par la perturbation due à l'espace T, et ce, de façon analogue pour les deux bases. Par contre, les moments dipolaires sont peu sensibles à l'introduction de cette perturbation, notamment lorsqu'on utilise la base 1; les valeurs obtenues au moyen de cette dernière sont inférieures à celles fournies par la base 2, et en meilleur accord avec l'expérience. Pour la molécule BH, nous avons μ (CIPSI) = 1.2549 D alors que $\mu_{\text{exp}} = 1.27 \pm 0.21$ D (34).

A N N E X E

Les bases atomiques utilisées dans ces calculs sont celles de HUZINAGA : (9s, 5p) pour Be, B et C; (4s) pour H.

Celles-ci ont été contractées pour donner une base SV-TZ pour l'atome lourd et TZ pour l'hydrogène.

Hydrogène

| sym.: | <u>Exposant</u> | : <u>Coefficient</u> |
|-------|-----------------|----------------------|
| s | 13.3615 | 0.01906 |
| | 2.0133 | 0.13424 |
| s | 0.453757 | 1. |
| s | 0.123317 | 1. |

Béryllium

| sym.: | <u>Exposant</u> | : <u>Coefficient</u> |
|-------|-----------------|----------------------|
| | 1741.38 | 0.00130 |
| s | 262.139 | 0.00995 |
| | 60.3255 | 0.04799 |
| | 17.6239 | 0.15845 |
| | 5.93258 | 0.35122 |
| | 0.85895 | 0.16037 |
| s | 2.18473 | 1. |
| s | 0.18062 | 1. |
| s | 0.05835 | 1. |
| p(a) | 1.2 | 1. |
| p | 0.3 | 1. |
| p | 0.05 | 1. |

(a) Les exposants considérés, pour les fonctions p, sont ceux proposés par AHLRICHS et TAYLOR (J. Chim. Phys., 78, 315, 1981).

Bore

| <u>sym.</u> | <u>Exposants</u> | <u>Coefficients</u> |
|-------------|------------------|---------------------|
| | 2788.41 | 0.00129 |
| s | 419.039 | 0.00983 |
| | 96.4683 | 0.04763 |
| | 28.0694 | 0.16002 |
| | 9.37597 | 0.36273 |
| | 1.30566 | 0.14005 |
| s | 3.40623 | 1. |
| s | 0.32448 | 1. |
| s | 0.10219 | 1. |
| p | 0.21336 | 1. |
| p | 11.3413 | 0.01435 |
| | 2.43599 | 0.08803 |
| | 0.68358 | 0.30565 |
| p | 0.070114 | 1. |

Carbone

| <u>sym.</u> | <u>Exposants</u> | <u>Coefficients</u> |
|-------------|------------------|---------------------|
| | 4232.61 | 0.00122 |
| s | 634.8820 | 0.00934 |
| | 146.0970 | 0.04534 |
| | 42.4974 | 0.15459 |
| | 14.1892 | 0.35867 |
| | 1.96655 | 0.14581 |
| s | 5.14773 | 1. |
| s | 0.49624 | 1. |
| s | 0.15331 | 1. |
| p | 18.1557 | 0.01469 |
| | 3.9864 | 0.0915 |
| | 1.1429 | 0.30611 |
| p | 0.35945 | 1. |
| p | 0.11460 | 1. |

Tableau 1 : BH SV-TZ + FL - FD (état fondamental) : Orbitales naturelles

| OCCUPATIONS | | | | σ_1 | σ_2 | σ_3 | π_x^1 | π_y^1 |
|-------------|---|---|---|------------|------------|------------|------------|-----------|
| | | | | 1.99977 | 1.97706 | 1.89453 | 0.04718 | 0.04718 |
| 1 | 1 | B | S | -0.60907 | 0.05479 | 0.11310 | 0.00000 | 0.00000 |
| 2 | 1 | B | S | -0.43441 | 0.07359 | 0.15698 | 0.00000 | 0.00000 |
| 3 | 1 | B | S | 0.00403 | 0.12397 | 0.51384 | 0.00000 | 0.00000 |
| 4 | 1 | B | S | 0.00494 | 0.05502 | 0.65348 | 0.00000 | 0.00000 |
| 5 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.68142 | 0.00086 |
| 6 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00086 | 0.68142 |
| 7 | 1 | B | Z | 0.00005 | -0.16130 | 0.16149 | 0.00000 | 0.00000 |
| 8 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.36634 | -0.00046 |
| 9 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00046 | -0.36634 |
| 10 | 1 | B | Z | -0.00386 | -0.22788 | 0.18603 | 0.00000 | 0.00000 |
| 11 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.07504 | 0.00000 |
| 12 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00009 | 0.07504 |
| 13 | 1 | B | Z | -0.00087 | -0.06708 | 0.09979 | 0.00000 | 0.00000 |
| 14 | 2 | H | S | 0.00005 | -0.12886 | 0.01032 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 2 | H | S | -0.00011 | -0.14643 | -0.01067 | 0.00000 | 0.00000 |
| 16 | 2 | H | S | -0.00060 | -0.25997 | 0.18698 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 3 | X | S | 0.00019 | -0.28940 | 0.09744 | 0.00000 | 0.00000 |
| 18 | 3 | X | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.01058 | 0.00001 |
| 19 | 3 | X | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00001 | 0.01058 |
| 20 | 3 | X | Z | -0.00024 | 0.02040 | 0.00584 | 0.00000 | 0.00000 |
| 21 | 4 | Y | S | -0.00200 | -0.03533 | 0.03990 | 0.00000 | 0.00000 |
| 22 | 4 | Y | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.02573 | -0.00003 |
| 23 | 4 | Y | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00003 | -0.02573 |
| 24 | 4 | Y | Z | 0.00021 | -0.00176 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| OCCUPATIONS | | | | σ_4 | σ_5 | σ_6 | σ_7 | π_y^2 |
| | | | | 0.01935 | 0.00847 | 0.00478 | 0.00117 | 0.00051 |
| 1 | 1 | B | S | 0.03481 | 0.17556 | -0.03850 | 0.06436 | 0.00000 |
| 2 | 1 | B | S | 0.03891 | 0.20519 | -0.03939 | 0.03778 | 0.00000 |
| 3 | 1 | B | S | -0.16110 | -1.25807 | -0.45746 | -1.34299 | 0.00000 |
| 4 | 1 | B | S | -0.64163 | 1.31431 | -0.26813 | -1.61927 | 0.00000 |
| 5 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00002 |
| 6 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.16750 |
| 7 | 1 | B | Z | -0.56087 | -0.14329 | -0.73218 | -1.79458 | 0.00000 |
| 8 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00001 |
| 9 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.04249 |
| 10 | 1 | B | Z | 0.50705 | 0.13279 | 0.23824 | 0.62664 | 0.00000 |
| 11 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00002 |
| 12 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.15821 |
| 13 | 1 | B | Z | 0.04398 | -0.34763 | -0.02058 | -0.32740 | 0.00000 |
| 14 | 2 | H | S | 0.10491 | 0.10735 | 0.30588 | -0.33023 | 0.00000 |
| 15 | 2 | H | S | 0.85809 | 0.43905 | -0.85205 | -4.31249 | 0.00000 |
| 16 | 2 | H | S | 0.59196 | -0.29037 | -0.91298 | 2.19013 | 0.00000 |
| 17 | 3 | X | S | -0.26106 | -0.10714 | 2.23775 | 5.17762 | 0.00000 |
| 18 | 3 | X | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00012 |
| 19 | 3 | X | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -1.01120 |
| 20 | 3 | X | Z | 0.07498 | 0.00386 | -0.20729 | 0.27407 | 0.00000 |
| 21 | 4 | Y | S | 0.10432 | -0.27295 | 0.38749 | 0.54390 | 0.00000 |
| 22 | 4 | Y | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 23 | 4 | Y | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00367 |
| 24 | 4 | Y | Z | -0.00393 | -0.01879 | 0.02764 | -0.04431 | 0.00000 |

Tableau 2 : BH SV-TZ + FP (état fondamental) : orbitales naturelles

| | | | | σ_1 | σ_2 | σ_3 | π_y^1 | π_x^1 |
|--------------------|---|---|------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| <u>OCCUPATIONS</u> | | | | 1.99960 | 1.96833 | 1.88837 | 0.05141 | 0.05141 |
| 1 | 1 | B | S | 0.60923 | -0.05947 | -0.10961 | 0.00000 | 0.00000 |
| 2 | 1 | B | S | 0.43468 | -0.08144 | -0.15559 | 0.00000 | 0.00000 |
| 3 | 1 | B | S | -0.00300 | 0.23377 | 0.44667 | 0.00000 | 0.00000 |
| 4 | 1 | B | S | -0.00609 | -0.03073 | 0.65333 | 0.00000 | 0.00000 |
| 5 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.04483 | 0.66142 |
| 6 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.66142 | 0.04483 |
| 7 | 1 | B | Z | -0.00006 | 0.20957 | -0.20376 | 0.00000 | 0.00000 |
| 8 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.02560 | -0.37772 |
| 9 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.37772 | 0.02560 |
| 10 | 1 | B | Z | 0.00332 | 0.21697 | -0.18074 | 0.00000 | 0.00000 |
| 11 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00471 | -0.06943 |
| 12 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.06943 | 0.00471 |
| 13 | 1 | B | Z | 0.00103 | 0.03852 | -0.08776 | 0.00000 | 0.00000 |
| 14 | 1 | B | X2Y2 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 1 | B | Z2 | 0.00083 | 0.02968 | -0.02353 | 0.00000 | 0.00000 |
| 16 | 1 | B | XY | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 1 | B | XZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.01036 | 0.15279 |
| 18 | 1 | B | YZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.15279 | -0.01036 |
| 19 | 2 | H | S | 0.00010 | 0.11443 | -0.01809 | 0.00000 | 0.00000 |
| 20 | 2 | H | S | -0.00048 | 0.34093 | -0.06042 | 0.00000 | 0.00000 |
| 21 | 2 | H | S | 0.00083 | 0.28098 | -0.19912 | 0.00000 | 0.00000 |
| 22 | 2 | H | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00138 | -0.02033 |
| 23 | 2 | H | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.02033 | 0.00138 |
| 24 | 2 | H | Z | 0.00043 | -0.03643 | -0.00447 | 0.00000 | 0.00000 |
| | | | | σ_4 | σ_5 | π_x^2 | π_y^2 | σ_6 |
| <u>OCCUPATIONS</u> | | | | 0.01767 | 0.00805 | 0.00491 | 0.00491 | 0.00473 |
| 1 | 1 | B | S | -0.03214 | -0.19163 | 0.00000 | 0.00000 | -0.03658 |
| 2 | 1 | B | S | -0.03426 | -0.17990 | 0.00000 | 0.00000 | -0.01976 |
| 3 | 1 | B | S | 0.05597 | 1.58852 | 0.00000 | 0.00000 | 0.29079 |
| 4 | 1 | B | S | 0.66166 | -1.27907 | 0.00000 | 0.00000 | -0.18773 |
| 5 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.04355 | 0.00151 | 0.00000 |
| 6 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00151 | 0.04355 | 0.00000 |
| 7 | 1 | B | Z | 0.53300 | 0.27136 | 0.00000 | 0.00000 | 0.36630 |
| 8 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | -0.01705 | -0.00059 | 0.00000 |
| 9 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | -0.00059 | 0.01705 | 0.00000 |
| 10 | 1 | B | Z | 0.58496 | -0.23613 | 0.00000 | 0.00000 | 0.21639 |
| 11 | 1 | B | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.07899 | -0.00275 | 0.00000 |
| 12 | 1 | B | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00275 | 0.07899 | 0.00000 |
| 13 | 1 | B | Z | -0.05190 | 0.33658 | 0.00000 | 0.00000 | -0.10830 |
| 14 | 1 | B | X2Y2 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 1 | B | Z2 | -0.05721 | 0.19693 | 0.00000 | 0.00000 | 0.25273 |
| 16 | 1 | B | XY | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 1 | B | XZ | 0.00000 | 0.00000 | -0.55977 | -0.01946 | 0.00000 |
| 18 | 1 | B | YZ | 0.00000 | 0.00000 | -0.01946 | 0.55977 | 0.00000 |
| 19 | 2 | H | S | -0.15443 | -0.09540 | 0.00000 | 0.00000 | 0.20650 |
| 20 | 2 | H | S | -0.60446 | -0.47732 | 0.00000 | 0.00000 | 0.72723 |
| 21 | 2 | H | S | -0.52586 | 0.16058 | 0.00000 | 0.00000 | -0.86006 |
| 22 | 2 | H | X | 0.00000 | 0.00000 | -0.65647 | -0.02282 | 0.00000 |
| 23 | 2 | H | Y | 0.00000 | 0.00000 | -0.02282 | 0.65647 | 0.00000 |
| 24 | 2 | H | Z | -0.12722 | 0.08451 | 0.00000 | 0.00000 | -0.26091 |

Tableau 3 : BeH^- SV-TZ + FL-FD (état fondamental) : orbitales naturelles

| OCCUPATIONS | | | | σ_1 | σ_2 | σ_3 | π_y^1 | π_x^1 |
|-------------|---|----|---|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| | | | | 1.99964 | 1.97460 | 1.88637 | 0.04833 | 0.04833 |
| 1 | 1 | BE | S | 0.61117 | 0.05429 | -0.08192 | 0.00000 | 0.00000 |
| 2 | 1 | BE | S | 0.42689 | 0.07210 | -0.11539 | 0.00000 | 0.00000 |
| 3 | 1 | BE | S | 0.00217 | -0.11837 | 0.24507 | 0.00000 | 0.00000 |
| 4 | 1 | BE | S | -0.00524 | 0.08176 | 0.83784 | 0.00000 | 0.00000 |
| 5 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00137 | -0.04019 |
| 6 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.04019 | 0.00137 |
| 7 | 1 | BE | Z | 0.00015 | -0.06069 | -0.04383 | 0.00000 | 0.00000 |
| 8 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.01600 | -0.47088 |
| 9 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.47088 | 0.01600 |
| 10 | 1 | BE | Z | -0.00088 | -0.15648 | -0.13201 | 0.00000 | 0.00000 |
| 11 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.02359 | -0.69410 |
| 12 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.69410 | 0.02359 |
| 13 | 1 | BE | Z | 0.00058 | -0.12176 | -0.29792 | 0.00000 | 0.00000 |
| 14 | 2 | H | S | -0.00017 | -0.11662 | -0.00800 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 2 | H | S | -0.00199 | -0.25026 | -0.02536 | 0.00000 | 0.00000 |
| 16 | 2 | H | S | -0.00171 | -0.47734 | -0.23726 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 3 | X | S | 0.00115 | -0.09291 | 0.00044 | 0.00000 | 0.00000 |
| 18 | 3 | X | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00022 | 0.00650 |
| 18 | 3 | X | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00650 | -0.00022 |
| 19 | 3 | X | Z | -0.00048 | 0.01261 | -0.00169 | 0.00000 | 0.00000 |
| 21 | 4 | Y | S | -0.00017 | -0.01487 | -0.00828 | 0.00000 | 0.00000 |
| 22 | 4 | Y | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00017 | -0.00498 |
| 23 | 4 | Y | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00498 | 0.00017 |
| 24 | 4 | Y | Z | -0.00025 | -0.00266 | -0.00325 | 0.00000 | 0.00000 |
| OCCUPATIONS | | | | σ_4 | σ_5 | σ_6 | π_x^2 | π_y^2 |
| | | | | 0.01815 | 0.01150 | 0.00992 | 0.00097 | 0.00097 |
| 1 | 1 | BE | S | 0.12081 | -0.03832 | -0.12095 | 0.00000 | 0.00000 |
| 2 | 1 | BE | S | 0.16242 | -0.04880 | -0.11325 | 0.00000 | 0.00000 |
| 3 | 1 | BE | S | -1.18751 | 0.12448 | 0.90936 | 0.00000 | 0.00000 |
| 4 | 1 | BE | S | 0.88092 | 0.34156 | -0.38416 | 0.00000 | 0.00000 |
| 5 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.15430 | 0.00002 |
| 6 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00002 | 0.15430 |
| 7 | 1 | BE | Z | 0.06928 | 0.10964 | 0.05333 | 0.00000 | 0.00000 |
| 8 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.55294 | -0.00008 |
| 9 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00008 | -0.55294 |
| 10 | 1 | BE | Z | 0.49413 | 0.85933 | 0.14631 | 0.00000 | 0.00000 |
| 11 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.56893 | 0.00008 |
| 12 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00008 | 0.56893 |
| 13 | 1 | BE | Z | -0.65596 | 0.14793 | 0.09299 | 0.00000 | 0.00000 |
| 14 | 2 | H | S | 0.09594 | -0.22461 | 0.10554 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 2 | H | S | 0.23488 | -1.16096 | -0.44931 | 0.00000 | 0.00000 |
| 16 | 2 | H | S | -0.19387 | 0.10181 | -1.05017 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 3 | X | S | 0.10170 | 0.23148 | 1.02682 | 0.00000 | 0.00000 |
| 18 | 3 | X | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.76488 | -0.00011 |
| 19 | 3 | X | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00011 | -0.76488 |
| 20 | 3 | X | Z | 0.00853 | -0.00575 | -0.08111 | 0.00000 | 0.00000 |
| 21 | 4 | Y | S | 0.01562 | 0.05494 | 0.05298 | 0.00000 | 0.00000 |
| 22 | 4 | Y | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.03330 | 0.00000 |
| 23 | 4 | Y | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.03330 |
| 24 | 4 | Y | Z | 0.00856 | 0.00010 | -0.00029 | 0.00000 | 0.00000 |

Tableau 4 : BeH⁻ SV - TZ + FP (état fondamental) : orbitales naturelles

| OCCUPATIONS | | | | σ_1 | σ_2 | σ_3 | π_x^1 | π_y^1 |
|-------------|---|----|------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| | | | | 1.99935 | 1.96993 | 1.88851 | 0.04810 | 0.04810 |
| 1 | 1 | BE | S | -0.61145 | 0.05183 | 0.08191 | 0.00000 | 0.00000 |
| 2 | 1 | BE | S | -0.42710 | 0.07117 | 0.11597 | 0.00000 | 0.00000 |
| 3 | 1 | BE | S | -0.00140 | -0.15304 | -0.23815 | 0.00000 | 0.00000 |
| 4 | 1 | BE | S | 0.00615 | 0.08382 | -0.82872 | 0.00000 | 0.00000 |
| 5 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.04087 | -0.00025 |
| 6 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00025 | 0.04087 |
| 7 | 1 | BE | Z | -0.00059 | -0.05604 | 0.03781 | 0.00000 | 0.00000 |
| 8 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.48467 | -0.00297 |
| 9 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00297 | 0.48467 |
| 10 | 1 | BE | Z | 0.00081 | -0.18047 | 0.14400 | 0.00000 | 0.00000 |
| 11 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.66944 | -0.00410 |
| 12 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00410 | 0.66944 |
| 13 | 1 | BE | Z | -0.00091 | -0.13193 | 0.29941 | 0.00000 | 0.00000 |
| 14 | 1 | BE | X2Y2 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 1 | BE | Z2 | -0.00003 | -0.02739 | 0.01682 | 0.00000 | 0.00000 |
| 16 | 1 | BE | XY | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 1 | BE | XZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.12168 | 0.00074 |
| 18 | 1 | BE | YZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00074 | -0.12168 |
| 19 | 2 | H | S | 0.00042 | -0.11535 | 0.00935 | 0.00000 | 0.00000 |
| 20 | 2 | H | S | 0.00127 | -0.31745 | 0.00800 | 0.00000 | 0.00000 |
| 21 | 2 | H | S | 0.00204 | -0.44866 | 0.22477 | 0.00000 | 0.00000 |
| 22 | 2 | H | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.02061 | -0.00013 |
| 23 | 2 | H | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00013 | 0.02061 |
| 24 | 2 | H | Z | 0.00050 | 0.01827 | 0.00986 | 0.00000 | 0.00000 |
| OCCUPATIONS | | | | σ_4 | σ_5 | σ_6 | π_x^2 | π_y^2 |
| | | | | 0.01657 | 0.01073 | 0.00958 | 0.00364 | 0.00364 |
| 1 | 1 | BE | S | 0.12788 | -0.03497 | 0.13092 | 0.00000 | 0.00000 |
| 2 | 1 | BE | S | 0.15439 | -0.03902 | 0.10772 | 0.00000 | 0.00000 |
| 3 | 1 | BE | S | -1.16087 | 0.14363 | -1.18042 | 0.00000 | 0.00000 |
| 4 | 1 | BE | S | 0.87268 | 0.36784 | 0.37390 | 0.00000 | 0.00000 |
| 5 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.02728 | 0.00021 |
| 6 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00021 | 0.02728 |
| 7 | 1 | BE | Z | 0.07242 | 0.09905 | -0.05734 | 0.00000 | 0.00000 |
| 8 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.28374 | -0.00219 |
| 9 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00219 | -0.28374 |
| 10 | 1 | BE | Z | 0.49636 | 0.80338 | -0.34876 | 0.00000 | 0.00000 |
| 11 | 1 | BE | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.29433 | 0.00228 |
| 12 | 1 | BE | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00228 | 0.29433 |
| 13 | 1 | BE | Z | -0.66082 | 0.20140 | -0.13679 | 0.00000 | 0.00000 |
| 14 | 1 | BE | X2Y2 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 1 | BE | Z2 | -0.03628 | 0.01138 | -0.15876 | 0.00000 | 0.00000 |
| 16 | 1 | BE | XY | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 1 | BE | XZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.52146 | -0.00403 |
| 18 | 1 | BE | YZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00403 | -0.52146 |
| 19 | 2 | H | S | 0.08534 | -0.23250 | -0.09166 | 0.00000 | 0.00000 |
| 20 | 2 | H | S | 0.35207 | -0.94393 | -0.34456 | 0.00000 | 0.00000 |
| 21 | 2 | H | S | -0.21260 | 0.07950 | 1.25512 | 0.00000 | 0.00000 |
| 22 | 2 | H | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.61069 | -0.00472 |
| 23 | 2 | H | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00472 | -0.61069 |
| 24 | 2 | H | Z | -0.03948 | -0.06439 | 0.23119 | 0.00000 | 0.00000 |

Tableau 5 : CH⁺ SV-TZ + FL-FD (état fondamental) : orbitales naturelles

| OCCUPATIONS | | | | σ_1 | σ_2 | σ_3 | π_y^1 | π_x^1 |
|-------------|---|---|---|------------|------------|------------|-----------|------------|
| | | | | 2.00001 | 1.97113 | 1.90280 | 0.04902 | 0.04902 |
| 1 | 1 | C | S | -0.60369 | -0.06584 | 0.12248 | 0.00000 | 0.00000 |
| 2 | 1 | C | S | -0.43998 | -0.09067 | 0.17041 | 0.00000 | 0.00000 |
| 3 | 1 | C | S | 0.00842 | 0.14409 | -0.65739 | 0.00000 | 0.00000 |
| 4 | 1 | C | S | 0.00489 | 0.07893 | -0.46806 | 0.00000 | 0.00000 |
| 5 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00004 | -0.37110 |
| 6 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.37110 | 0.00004 |
| 7 | 1 | C | Z | -0.00434 | 0.25468 | 0.21832 | 0.00000 | 0.00000 |
| 8 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00006 | -0.63523 |
| 9 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.63523 | 0.00006 |
| 10 | 1 | C | Z | -0.00099 | 0.23661 | 0.25487 | 0.00000 | 0.00000 |
| 11 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00001 | -0.08160 |
| 12 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.08160 | 0.00001 |
| 13 | 1 | C | Z | -0.00001 | 0.08297 | 0.05785 | 0.00000 | 0.00000 |
| 14 | 2 | H | S | 0.00114 | 0.11231 | 0.02527 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 2 | H | S | 0.00216 | 0.20446 | 0.09450 | 0.00000 | 0.00000 |
| 16 | 2 | H | S | -0.00036 | 0.08308 | 0.09720 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 3 | X | S | 0.00094 | 0.24599 | 0.04241 | 0.00000 | 0.00000 |
| 18 | 3 | X | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.01927 |
| 19 | 3 | X | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.01927 | 0.00000 |
| 20 | 3 | X | Z | -0.00218 | -0.03148 | -0.02350 | 0.00000 | 0.00000 |
| 21 | 4 | Y | S | -0.00417 | 0.04742 | 0.05764 | 0.00000 | 0.00000 |
| 22 | 4 | Y | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00001 | -0.09231 |
| 23 | 4 | Y | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.09231 | 0.00001 |
| 24 | 4 | Y | Z | -0.00059 | 0.00315 | 0.00437 | 0.00000 | 0.00000 |
| OCCUPATIONS | | | | σ_4 | σ_5 | π_y^2 | π_x^2 | σ_6 |
| | | | | 0.01715 | 0.00409 | 0.00347 | 0.00347 | 0.00187 |
| 1 | 1 | C | S | 0.03671 | -0.17760 | 0.00000 | 0.00000 | 0.02609 |
| 2 | 1 | C | S | 0.05102 | -0.25681 | 0.00000 | 0.00000 | 0.03793 |
| 3 | 1 | C | S | -0.25961 | 0.43486 | 0.00000 | 0.00000 | -2.40308 |
| 4 | 1 | C | S | -0.37027 | -1.28101 | 0.00000 | 0.00000 | 0.03285 |
| 5 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00007 | 0.04133 | 0.00000 |
| 6 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | -0.04133 | 0.00007 | 0.00000 |
| 7 | 1 | C | Z | -0.50312 | -0.07682 | 0.00000 | 0.00000 | 0.40697 |
| 8 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | -0.00075 | -0.42658 | 0.00000 |
| 9 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.42658 | -0.00075 | 0.00000 |
| 10 | 1 | C | Z | -0.22789 | 0.38426 | 0.00000 | 0.00000 | -1.18913 |
| 11 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00057 | 0.00000 |
| 12 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | -0.00057 | 0.00000 | 0.00000 |
| 13 | 1 | C | Z | 0.03595 | 0.10641 | 0.00000 | 0.00000 | -0.03637 |
| 14 | 2 | H | S | 0.16637 | 0.02219 | 0.00000 | 0.00000 | 0.17570 |
| 15 | 2 | H | S | 0.82062 | -0.01643 | 0.00000 | 0.00000 | -0.60504 |
| 16 | 2 | H | S | 0.18336 | 0.08244 | 0.00000 | 0.00000 | -0.25941 |
| 17 | 3 | X | S | -0.17433 | 0.13035 | 0.00000 | 0.00000 | 2.60387 |
| 18 | 3 | X | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00192 | 1.08746 | 0.00000 |
| 19 | 3 | X | Y | 0.00000 | 0.00000 | -1.08746 | 0.00192 | 0.00000 |
| 20 | 3 | X | Z | 0.06546 | -0.28463 | 0.00000 | 0.00000 | -0.52049 |
| 21 | 4 | Y | S | 0.21969 | 0.89747 | 0.00000 | 0.00000 | 1.00866 |
| 22 | 4 | Y | X | 0.00000 | 0.00000 | -0.00041 | -0.23263 | 0.00000 |
| 23 | 4 | Y | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.23263 | -0.00041 | 0.00000 |
| 24 | 4 | Y | Z | -0.00612 | 0.15669 | 0.00000 | 0.00000 | 0.01346 |

Tableau 6 : CH⁺ SV - TZ + FP (état fondamental) : orbitales naturelles

| | | | | σ_1 | σ_2 | σ_3 | π_x^1 | π_y^1 |
|--------------------|---|---|------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| <u>OCCUPATIONS</u> | | | | 1.99975 | 1.97062 | 1.89587 | 0.05243 | 0.05243 |
| 1 | 1 | C | S | -0.60361 | 0.07131 | 0.12000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 2 | 1 | C | S | -0.44018 | 0.09893 | 0.16823 | 0.00000 | 0.00000 |
| 3 | 1 | C | S | 0.00673 | -0.31429 | -0.55627 | 0.00000 | 0.00000 |
| 4 | 1 | C | S | 0.00487 | -0.10972 | -0.47199 | 0.00000 | 0.00000 |
| 5 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.42313 | -0.00022 |
| 6 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00022 | 0.42313 |
| 7 | 1 | C | Z | -0.00302 | -0.25281 | 0.22064 | 0.00000 | 0.00000 |
| 8 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.62177 | -0.00032 |
| 9 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00032 | 0.62177 |
| 10 | 1 | C | Z | 0.00082 | -0.29685 | 0.27785 | 0.00000 | 0.00000 |
| 11 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.07665 | -0.00004 |
| 12 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00004 | 0.07665 |
| 13 | 1 | C | Z | -0.00088 | -0.06915 | 0.05719 | 0.00000 | 0.00000 |
| 14 | 1 | C | X2Y2 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 1 | C | ZZ | -0.00053 | -0.03647 | 0.02860 | 0.00000 | 0.00000 |
| 16 | 1 | C | XY | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 1 | C | XZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.14838 | 0.00008 |
| 18 | 1 | C | YZ | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00008 | 0.14838 |
| 19 | 2 | H | S | 0.00025 | -0.10996 | 0.02453 | 0.00000 | 0.00000 |
| 20 | 2 | H | S | 0.00024 | -0.31224 | 0.09060 | 0.00000 | 0.00000 |
| 21 | 2 | H | S | -0.00004 | -0.06432 | 0.10995 | 0.00000 | 0.00000 |
| 22 | 2 | H | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.02466 | -0.00001 |
| 23 | 2 | H | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00001 | 0.02466 |
| 24 | 2 | H | Z | 0.00007 | 0.03568 | 0.00439 | 0.00000 | 0.00000 |
| | | | | σ_4 | σ_5 | π_x^2 | π_y^2 | σ_6 |
| <u>OCCUPATIONS</u> | | | | 0.01670 | 0.00411 | 0.00406 | 0.00406 | 0.00119 |
| 1 | 1 | C | S | 0.04116 | 0.21117 | 0.00000 | 0.00000 | 0.08418 |
| 2 | 1 | C | S | 0.05269 | 0.14832 | 0.00000 | 0.00000 | -0.01288 |
| 3 | 1 | C | S | -0.20013 | -1.61042 | 0.00000 | 0.00000 | -0.34193 |
| 4 | 1 | C | S | -0.39412 | 1.47611 | 0.00000 | 0.00000 | 0.45883 |
| 5 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.00752 | 0.00061 | 0.00000 |
| 6 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00061 | -0.00752 | 0.00000 |
| 7 | 1 | C | Z | -0.59173 | 0.24489 | 0.00000 | 0.00000 | 0.23544 |
| 8 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | -0.11095 | -0.00902 | 0.00000 |
| 9 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | -0.00902 | 0.11095 | 0.00000 |
| 10 | 1 | C | Z | -0.33691 | 0.34766 | 0.00000 | 0.00000 | -0.18534 |
| 11 | 1 | C | X | 0.00000 | 0.00000 | 0.11179 | 0.00909 | 0.00000 |
| 12 | 1 | C | Y | 0.00000 | 0.00000 | 0.00909 | -0.11179 | 0.00000 |
| 13 | 1 | C | Z | 0.08337 | -0.10816 | 0.00000 | 0.00000 | -0.14665 |
| 14 | 1 | C | X2Y2 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 15 | 1 | C | ZZ | 0.04737 | -0.40081 | 0.00000 | 0.00000 | 0.75609 |
| 16 | 1 | C | XY | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| 17 | 1 | C | XZ | 0.00000 | 0.00000 | -0.77370 | -0.06289 | 0.00000 |
| 18 | 1 | C | YZ | 0.00000 | 0.00000 | -0.06289 | 0.77370 | 0.00000 |
| 19 | 2 | H | S | 0.18873 | 0.04409 | 0.00000 | 0.00000 | 0.14778 |
| 20 | 2 | H | S | 0.73110 | 0.40319 | 0.00000 | 0.00000 | 0.01443 |
| 21 | 2 | H | S | 0.21455 | -0.24489 | 0.00000 | 0.00000 | -0.41187 |
| 22 | 2 | H | X | 0.00000 | 0.00000 | -0.41088 | -0.03340 | 0.00000 |
| 23 | 2 | H | Y | 0.00000 | 0.00000 | -0.03340 | 0.41088 | 0.00000 |
| 24 | 2 | H | Z | 0.02635 | -0.15091 | 0.00000 | 0.00000 | -0.21489 |

Tableau 7 : Analyse de population des atomes des molécules AHXY^(a)
 (A = Be, B, C) : base FL-FD.

| AH | BH | CH ⁺ | BeH ⁻ |
|----------------|--------|-----------------|------------------|
| <u>SCF</u> | | | |
| q _A | 4.770 | 5.098 | 4.497 |
| q _H | 0.679 | 0.519 | 1.349 |
| q _X | 0.601 | 0.464 | 0.163 |
| q _Y | -0.050 | -0.081 | -0.008 |
| <u>IC</u> | | | |
| diag (S) | | | |
| q _A | 4.752 | 5.058 | 4.495 |
| q _H | 0.699 | 0.549 | 1.348 |
| q _X | 0.596 | 0.464 | 0.165 |
| q _Y | -0.048 | -0.072 | -0.010 |
| perturb(T) | | | |
| q _A | 4.797 | 5.100 | 4.522 |
| q _H | 0.731 | 0.545 | 1.322 |
| q _X | 0.524 | 0.435 | 0.164 |
| q _Y | -0.053 | -0.080 | -0.009 |

(a) La FL est située sur le centre fictif X
 La FD est située sur le centre fictif Y

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. ROTHENBERG, H.F. SCHAEFER III.- J. Chem. Phys., 54, 2 764, 1971.
- (2) a - D. NEISIUS, G. VERHAEGEN.- Chem. Phys. Lett., 66, 358, 1979.
b - Ibid., 78, 147, 1981.
c - Ibid., 89, 228, 1982.
- (3) a - J.S. WRIGHT, R.J. WILLIAMS.- J. Chem. Phys., 78, 5 264, 1983.
b - J.S. WRIGHT, R.J. BUENKER.- Chem. Phys. Lett., 106, 570, 1984.
c - J.S. WRIGHT, E. KRUIJS.- J. Chem. Phys., 85, 7 251, 1986.
- (4) R.J. BUENKER, S.D. PEYERIMHOFF.- Chem. Phys., 9, 75, 1976.
- (5) a - T. VLADIMIROFF.- J. Phys. Chem., 77, 1 983, 1973; Chem. Phys. Lett., 24, 340, 1974; J. Chem. Phys., 84, 433, 1976.
b - T.D. METZGAR, T. VLADIMIROFF.- Theoret. Chim. Acta., 45, 235, 1977.
- (6) E. MAGNUSSON, H.F. SCHAEFER III.- J. Chem. Phys., 83, 5 721, 1985.
- (7) K. JANKOWSKI, R. BECHERER, P. SCHARF, H. SCHIFFER, R. AHLRICHS.- J. Chem. Phys., 82, 1 413, 1985.
- (8) J.L.G.de PAZ, M. YANEZ.- Theoret. Chim. Acta, 64, 57, 1983.
- (9) P.B. RYAN, H.D. TODD.- J. Chem. Phys., 67, 4 787, 1977.
- (10) G. BOUCEKKINE-YAKER, L. BRUNET, G. BERTHIER.- J. Chim. Phys., 84, 671, 1987.
- (11) P.G. BURTON, N.R. CARLSEN, E.A. MAGNUSSON.- Mol. Phys. 32, 1 687, 1976.
- (12) R. PREUSS, R.J. BUENKER, S.D. PEYERIMHOFF.- Chem. Phys. Lett., 62, 21, 1979.
- (13) B. HURON.- Thèse de Doctorat d'Etat, CNRS A.O., 12503, 1976.
- (14) B. HURON, J.P. MALRIEU, P. RANCUREL.- J. Chem. Phys., 58, 5 745, 1973.
- (15) P.O. LOWDIN.- Phys. Rev., 97, 1 474, 1955.
- (16) R. AHLRICHS, F. DRIESSLER, H. LISCHKA, W. STAEMMLER, W. KUTZELNIGG.- J. Chem. Phys., 62, 1 235, 1975.
- (17) W. MEYER,.- J. Chem. Phys., 58, 1 017, 1973.
- (18) L. LAAKSONEN, P. PYYKKO, D. SUNDHOLM.- Chem. Phys. Lett., 96, 1, 1983.
- (19) J.W.C. JOHNS, F.A. GRIMM, F.R. PORTER.- J. Mol. Spectr., 22, 935, 196

- (20) S. HUZINAGA.- J. Chem. Phys., 42, 1 293, 1965.
- (21) T.H. DUNNING.- J. Chem., Phys., 53, 2 823, 1970.
- (22) P.E. CADE, W.M. HUO.- J. Chem. Phys., 47, 614, 1967.
- (23) P. CARSKY, M. URBAN.- Lect. Notes Chem., 16, 32, 1980, Springer Verlag.
- (24) HONDO, M. DUPUIS, J. RYS, H.F. KING.- Q.C.P.E. 12, 336, 1977; J. Chem. Phys., 65, 111, 1976.
- (25) P.J. KNOWLES, K. SOMASUNDRAM, N.C. HANDY, K. HIRAO.- Chem. Phys. Lett. 113, 8, 1985.
- (26) W. MEYER, P. ROSMUS.- J. Chem. Phys., 63, 2 356, 1975.
- (27) P. ROSMUS, W. MEYER.- J. Chem. Phys., 66, 13, 1977.
- (28) P. ROSMUS, W. MEYER.- J. Chem. Phys., 69, 2 745, 1979.
- (29) R. AHLRICHS, P.R. TAYLOR, J. Chim. Phys., 78, 315, 1981.
- (30) M. JASZUNSKI.- Theoret. Chim. Acta, 48, 323, 1978.
- (31) E.A. REED, R.B. WEINSTOCK, F. WEINHOLD.- J. Chem. Phys., 83, 735, 1985.
- (32) D.M. BISHOP, J. PIPIN, B. LAM.- Chem. Phys. Lett., 127, 377, 1986.
- (33) S.A. HOULDEN, I.G. CSIZMADIA.- Theoret. Chim. Acta, 44, 171, 1977.
- (34) R. THOMSON, F.W. DALBY.- Can. J. Phys., 47, 1 155, 1969.
- (35) A. DAOUDI.- Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay, 1988.
- (36) C.F. BENDER, E.R. DAVIDSON,- J. Phys. Chem., 70, 2 675, 1966;
J. Chem. Phys., 47, 4 972, 1967; Phys. Rev., 183, 23, 1969.

V - LE CALCUL DES OBSERVABLES DU SECOND ORDRE ET D'ORDRE SUPERIEUR
PAR LA TECHNIQUE DES PERTURBATIONS FINIES

1 - INTRODUCTION. OPERATEUR HAMILTONIEN ET ENERGIE

Un grand nombre de propriétés moléculaires dépendent de l'application de champs perturbateurs. A titre d'exemple, la susceptibilité magnétique mesure la réaction d'une molécule lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique. Le calcul de ce type de grandeur est, en principe simple.

L'opérateur hamiltonien du système peut généralement être mis sous la forme :

$$H(\lambda) = H^0 + \sum_{\Gamma} \lambda_{\Gamma} H_{\Gamma}^{(1)} + \sum_{\Gamma} \sum_{\Sigma} \lambda_{\Gamma} \lambda_{\Sigma} H_{\Gamma\Sigma}^{(2)} \quad \text{[V.1.7]}$$

H^0 étant l'opérateur hamiltonien en l'absence de champ, les paramètres $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2 \dots)$ représentant les champs perturbateurs, les opérateurs de perturbation $H_{\Gamma}^{(1)}, H_{\Gamma\Sigma}^{(2)}$ ne dépendant pas des λ .

Pour un système polyélectronique plongé dans un champ magnétique \mathcal{H} homogène et constant, le moment magnétique d'un noyau étant noté μ_K , on a (1, 2) (voir annexe)

$$H(\mathcal{H}, \mu_K) = H^0 + \sum_{\alpha} \mathcal{H}_{\alpha} H_{\alpha}^{(1,0)} + \sum_{K\alpha} \mu_{K\alpha} H_{K\alpha}^{(0,1)} + \quad \text{[V.2.7]}$$

$$\frac{1}{2} \cdot \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mathcal{H}_{\alpha} H_{\alpha\beta}^{(2,0)} \mathcal{H}_{\beta} + \sum_{\alpha} \sum_{K\beta} \mathcal{H}_{\alpha} H_{\alpha K\beta}^{(1,1)} \mu_{K\beta} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{K\alpha} \sum_{K\beta} \mu_{K\alpha} H_{K\alpha K\beta}^{(0,2)} \mu_{K\beta}$$

où α et β représentent un des axes x, y ou z. Les différents opérateurs de perturbation sont donnés, en unités atomiques (u.a) par :

$$H_{\alpha}^{(1,0)} = -\frac{i}{2c} \sum_j (\vec{r}_j \wedge \vec{\nabla}_j)_{\alpha} \quad \text{[V.3.7]}$$

$$H_{K\alpha}^{(0,1)} = -\frac{i}{c} \sum_j (\vec{r}_{Kj} \wedge \vec{\nabla}_j)_{\alpha} \cdot \vec{r}_{Kj}^{-3}$$

$$H_{\alpha\beta}^{(2,0)} = \frac{1}{4c^2} \sum_j (r_j^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{j\alpha} r_{j\beta})$$

$$H_{\alpha K\beta}^{(1,1)} = \frac{1}{2c^2} \sum_j (\vec{r}_j \cdot \vec{r}_{Kj} \delta_{\alpha\beta} - r_{j\alpha} r_{Kj\beta}) r_{Kj}^{-3}$$

Les sommations portent sur les électrons; \vec{r}_j et \vec{r}_{Kj} repèrent l'électron j respectivement par rapport à l'origine des coordonnées et au noyau K .

Si le système est plongé dans un champ électrique \vec{E} on a (3) :

$$H(\vec{E}) = H^0 - \sum_{\alpha} \vec{E} \cdot \vec{H}_{\alpha}^{(1)} \quad [V.4_7]$$

avec

$$H_{\alpha}^{(1)} = \sum_j r_{j\alpha} + \sum_K Z_K \cdot R_{K\alpha}$$

où Z_K représente la charge nucléaire du noyau K et $R_{K\alpha}$ sa coordonnée suivant α .

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental du système perturbé, dépend des paramètres λ , et peut donc être développée en série de TAYLOR :

$$\begin{aligned} E_0(\lambda) &= E_0(0) + \sum_r \lambda_r \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda_r} \right)_{\lambda=0} + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \lambda_r \lambda_s \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_r \partial \lambda_s} \right)_{\lambda=0} + \dots \\ &= E_0(0) + \sum_r \lambda_r E_r^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \lambda_r \lambda_s E_{rs}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad [V.5_7]$$

Les différentes dérivées $E_r^{(1)}$, $E_{rs}^{(2)}$, ... sont directement reliées aux grandeurs physiques caractérisant le système en présence de champ. Dans le cas de l'application d'un champ magnétique les observables $E_{rs}^{(2)}$ s'identifient suivant le cas aux composantes des tenseurs soit de susceptibilité diamagnétique $\chi_{\alpha\beta}$, soit d'écran nucléaire $\sigma_{K\alpha\beta}$; on a, en effet :

$$\chi_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{H}_{\alpha} \partial \mathcal{H}_{\beta}} \right) \quad \text{et} \quad \sigma_{K\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{H}_{K\alpha} \partial \mathcal{H}_{K\beta}} \right)_0$$

Pour évaluer ces grandeurs, on a généralement recours à la méthode de perturbations au second ordre pour les $E_{rs}^{(2)}$ et au 3ème et 4ème ordre pour les observables d'ordre supérieur $E_{rst}^{(3)}$, $E_{rstu}^{(4)}$ (par exemple les hyperpolarisabilités électriques).

2 - METHODE DES PERTURBATIONS

On procède généralement comme suit :

de même que pour l'énergie totale, on peut développer la fonction de l'état fondamental du système $\psi_0(\lambda)$ suivant les puissances croissantes de λ . On remplace $H(\lambda)$, $E_0(\lambda)$ et $\psi_0(\lambda)$ par leurs expressions respectives dans l'équation de SCHRODINGER, puis on sépare les différents ordres de perturbation. On obtient ainsi l'expression de la correction du second ordre :

$$\frac{1}{2} E_{rs}^{(2)} = \langle \psi_0^{(0)} | H_{rs}^{(2)} | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(0)} | H_r^{(1)} | \psi_s^{(1)} \rangle \quad \text{[V.6_7]}$$

Le calcul de $E_{rs}^{(2)}$ nécessite l'évaluation de la correction $\psi_s^{(1)}$ qu'on exprime généralement sur la base des fonctions $\psi_k^{(0)}$ d'énergie E_k^0 , du système non perturbé

$$\psi_s^{(1)} = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \psi_0^{(0)} | H_s^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_0^0 - E_k^0} \cdot \psi_k^{(0)} \quad \text{[V.7_7]}$$

Les expressions de la susceptibilité diamagnétique $\chi_{\alpha\beta}$ (Théorie de VAN VLECK (4)) et de la constante d'écran nucléaire $\sigma_{\kappa\alpha\beta}$ (Théorie de RAMSAY (5)), se déduisent directement de [V.2, 3, 6, 7_7]. Dans la pratique, les méthodes de calcul basées sur les expressions [V.6, 7_7] sont peu utilisées car elles nécessitent la connaissance des fonctions d'état exactes du système non perturbé. Par ailleurs, la mise en oeuvre de la méthode des perturbations dans le cadre de HARTREE-FOCK, se heurte à une difficulté supplémentaire due à la structure de l'opérateur de FOCK (6). En effet, notons F_0 et F cet opérateur en l'absence et en présence de champ; on a :

$$F_0 = h_0 + G_0 \quad \text{et} \quad F = h + G \quad \text{[V.8_7]}$$

où h et G représentent les opérateurs monélectroniques de coeur et de répulsion électronique. Dans l'hamiltonien du système, les différents termes d'attraction électron noyau et de répulsion interélectronique ne sont pas modifiés par le champ perturbateur. Seule change donc la forme de l'opérateur h qui devient :

$$h(\lambda) = h_0 + \sum_r \lambda_r h_r^{(1)} + \sum_r \sum_s \lambda_r \lambda_s h_{rs}^{(2)} \quad \text{[V.9]}$$

λ , $h_r^{(1)}$ et $h_{rs}^{(2)}$ ayant la même signification qu'en [V.1]. G s'exprimant en fonction des O.M du système perturbé, peut être développé en série de TAYLOR :

$$G = G^0 + \sum_r \lambda_r G_r^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \lambda_r \lambda_s G_{rs}^{(2)} + \dots \quad \text{[V.10]}$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \sum_r \lambda_r h_r^{(1)} + \sum_r \sum_s \lambda_r \lambda_s h_{rs}^{(2)} + G - G_0 \\ &= F^0 + \sum_r \lambda_r F_r^{(1)} + \sum_r \sum_s \lambda_r \lambda_s F_{rs}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad \text{[V.11]}$$

La principale caractéristique d'un calcul de perturbation dans le cadre de HARTREE-FOCK est que les opérateurs de perturbation $F_r^{(1)}$ et $F_{rs}^{(2)}$ ne sont pas connus a priori. Cela se traduit, dans la pratique, par le fait que le calcul de la correction du premier ordre sur les O.M, donnée par :

$$\phi_{rk}^1 = \sum_{l \neq k} \frac{\langle \phi_k^0 | F_r^{(1)} | \phi_l^0 \rangle}{e_k^0 - e_l^0} \phi_l^0 \quad \text{[V.12]}$$

ne peut être effectué directement, $F_r^{(1)}$ dépendant des ϕ_{rk}^1 . Dans l'expression [V.12], ϕ_k^0 et e_k^0 représentent respectivement une OM k non perturbée et l'énergie correspondante.

Dans la méthode des perturbations couplées (MHFC : méthode de HARTREE-FOCK couplée ou Coupled Hartree-Fock perturbation theory) les équations [V.12] sont résolues rigoureusement (en général, de manière itérative). Dans ce cas, et pour un système à couches complètes, l'expression de l'observable $E_{rs}^{(2)}$ s'écrit (6) :

$$E_{rs}^{(2)} = 2 \sum_{k=1}^m \left[\langle \phi_k^0 | h_{rs}^{(2)} | \phi_k^0 \rangle + \sum_{l=m+1}^n \langle \phi_l^0 | h_s^{(1)} | \phi_{rk}^1 \rangle \right] \quad \text{[V.13_7]}$$

n et m représentant respectivement la dimension de la base et le nombre d'O.M doublement occupées.

3 - LA METHODE DES PERTURBATIONS FINIES (MPF)

Une autre façon de procéder, en vue d'évaluer les observables du second ordre et d'ordre supérieur, consiste à calculer l'énergie ou la fonction d'onde du système, pour certaines valeurs finies des champs perturbateurs, puis à évaluer numériquement les diverses dérivées : c'est la technique des perturbations finies (7). Elle a notamment été utilisée par ZYSS et BERTHIER (3) pour calculer les polarisabilités et hyperpolarisabilité électriques. C'est également de cette manière que DITCHFIELD (2) évalue la correction du premier ordre de la matrice densité en présence de champ magnétique en vue de calculer les constantes d'écran nucléaire.

3.1 - Evaluation numérique des dérivées

Considérons le cas d'une fonction d'une variable $f(\lambda)$, pouvant représenter, par exemple, l'énergie ou la matrice densité. Développons $f(\lambda)$ en série de TAYLOR, au voisinage de zéro.

$$f(\lambda) = f(0) + \lambda \left(\frac{df}{d\lambda} \right)_{\lambda=0} + \frac{\lambda^2}{2!} \left(\frac{d^2f}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0} + \frac{\lambda^3}{3!} \left(\frac{d^3f}{d\lambda^3} \right)_{\lambda=0} + O(\lambda^4) \quad \text{[V.14_7]}$$

Le grand ordre $O(\lambda^4)$ rassemble les termes restants du développement (les puissances de λ supérieures à 3), le premier d'entre eux étant de la forme $A\lambda^4$. $O(\lambda^4)$ vérifie la relation :

$$\frac{O(\lambda^4)}{\lambda^4} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} A$$

Nous noterons $\left(\frac{df}{d\lambda} \right)_0$ la valeur de la dérivée de la fonction pour $\lambda = 0$.

L'évaluation de cette dérivée peut s'effectuer comme suit :

on peut réécrire [V.14_7] sous la forme :

$$\frac{f(\lambda) - f(0)}{\lambda} = \left(\frac{df}{d\lambda} \right)_0 + O(\lambda) \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{df}{d\lambda} \right)_0$$

Dans l'hypothèse de base de la MPF, on suppose que pour une valeur suffisamment petite de λ , le terme $O(\lambda)$ est négligeable.

Dans ces conditions, l'expression de la dérivée est tout simplement donnée par l'expression suivante, où λ_0 représente cette valeur numérique

$$\left(\frac{df}{d\lambda}\right)_0 = \frac{f(\lambda_0) - f(0)}{\lambda_0} \quad \text{[V.15]_7}$$

Une des difficultés rencontrées lors de la mise en oeuvre pratique de la MPF est la détermination de ce λ_0 . Un exemple d'application sera traité plus loin.

Dans la pratique, on procède généralement de la façon suivante pour évaluer les dérivées : on calcule $f(\lambda)$ pour deux valeurs λ et $-\lambda$ très petites. Lorsqu'on calcule $f(\lambda) - f(-\lambda)$ les dérivées d'ordre pair s'éliminent et on obtient :

$$\frac{f(\lambda) - f(-\lambda)}{2\lambda} = \left(\frac{df}{d\lambda}\right)_0 + O(\lambda^2)$$

Si on note λ_0 la valeur numérique utilisée, on a, au second ordre près :

$$\left(\frac{df}{d\lambda}\right)_0 = \frac{f(\lambda_0) - f(-\lambda_0)}{2\lambda_0} \quad \text{[V.16]_7}$$

Cette dernière formule permet, en principe, une évaluation plus précise de la dérivée que la relation [V.15]_7.

Si la fonction $f(\lambda)$ est impaire, on a :

$$\left(\frac{df}{d\lambda}\right)_0 = \frac{f(\lambda)}{\lambda} + O(\lambda^2)$$

Si la fonction est paire, on a :

$$\left(\frac{df}{d\lambda}\right)_0 = 0$$

et la dérivée seconde peut se calculer à partir de :

$$2 \frac{f(\lambda) - f(0)}{\lambda^2} = \left(\frac{d^2f}{d\lambda^2}\right)_0 + O(\lambda^2) \quad \text{[V.17]_7}$$

L'expression précédente peut être utilisée pour évaluer les composantes diagonales $\chi_{\alpha\alpha}$ du tenseur de susceptibilité diamagnétique. En effet, l'énergie d'un système non radicalaire placé dans un champ magnétique \vec{H} dirigé suivant l'axe α , s'écrit :

$$E(\mathcal{H}_\alpha) = E_0 - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\alpha} \mathcal{H}_\alpha^2 + \dots$$

Si l'énergie est calculée pour une valeur suffisamment petite de \mathcal{H}_α , on peut alors tirer :

$$\chi_{\alpha\alpha} = 2 \frac{E(0) - E(\mathcal{H}_\alpha)}{\mathcal{H}_\alpha^2} \quad \text{[V.18]}$$

Dans le cas d'une fonction de plusieurs variables, les différentes dérivées sont calculées selon le même principe.

Si $f(\lambda_r, \lambda_s)$ est une fonction de deux variables λ_r et λ_s , on a :

$$\frac{f(\lambda_r, \lambda_s) - f(\lambda_r, -\lambda_s)}{2\lambda_s} = \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_s}\right)_0 + \lambda_r \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \lambda_r \partial \lambda_s}\right)_0 + O(\lambda^2)$$

Si $\left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_s}\right)_0 = 0$, on pourra alors obtenir :

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \lambda_r \partial \lambda_s}\right)_0 = \frac{f(\lambda_r, \lambda_s) - f(\lambda_r, -\lambda_s)}{2\lambda_r \lambda_s} + O(\lambda) \quad \text{[V.19]}$$

La relation [V.19] peut être utilisée pour calculer des composantes de tenseur telles que $\chi_{\alpha\beta}$ ou $\sigma_{\kappa\alpha\beta}$.

De façon générale, l'évaluation numérique des dérivées secondes, dans la mesure où la dérivée première est nulle, ne requiert que deux calculs de la fonction à dériver [V.17 - 19]. La détermination des dérivées d'ordre supérieur nécessite, quant à elle, le calcul de la fonction pour d'autres valeurs des variables. A titre d'exemple, considérons le calcul de grandeurs électriques (3). L'observable du second ordre, la polarisabilité α , se définit comme suit :

$$\alpha_{zz} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_z^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial \mathcal{E}_z}\right)_0 \quad \text{[V.20]}$$

μ_z et \mathcal{E}_z représentant respectivement la composante du moment dipolaire et du champ électrique suivant l'axe des z.

Les hyperpolarisabilités sont données par :

$$\beta_{zzz} = \left(\frac{\partial^3 E}{\partial \mathcal{E}_z^3} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \mathcal{E}_z^2} \right)_0 \quad \text{[V.21]_7}$$

$$\gamma_{zzzz} = \left(\frac{\partial^4 E}{\partial \mathcal{E}_z^4} \right)_0 = \left(\frac{\partial^3 \mu_z}{\partial \mathcal{E}_z^3} \right)_0$$

Dans le cadre de la MPF, ces différentes dérivées sont calculées ainsi (3) :

$$\alpha_{zz} = \frac{\mu_z(0,0,\mathcal{E}_0) - \mu_z(0,0,-\mathcal{E}_0)}{2\mathcal{E}_0}$$

$$\beta_{zzz} = \frac{\mu_z(0,0,\mathcal{E}_0) + \mu_z(0,0,-\mathcal{E}_0) - 2\mu_z(0,0,0)}{2\mathcal{E}_0^2} \quad \text{[V.22]_7}$$

$$\gamma_{zzzz} = \frac{\mu_z(0,0,2\mathcal{E}_0) - \mu_z(0,0,-2\mathcal{E}_0) - 2\mu_z(0,0,\mathcal{E}_0) - \mu_z(0,0,-\mathcal{E}_0)}{12\mathcal{E}_0^3}$$

\mathcal{E}_0 représentant la valeur numérique du champ utilisée.

Ainsi qu'on peut le constater, alors que l'évaluation de la grandeur du second ordre α_{zz} nécessite le calcul du moment dipolaire pour deux valeurs du champ, celle des grandeurs du 3ème et 4ème ordre β_{zzz} et γ_{zzzz} requiert respectivement trois et quatre calculs de cette même fonction à dériver.

3.2 - Estimation des erreurs

L'erreur \mathcal{E} commise en évaluant les dérivées de l'énergie au moyen des expressions [V.16 - 19]_7 peut être estimée de la façon suivante (7) :

\mathcal{E} est la somme de deux contributions, \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 . \mathcal{E}_1 est l'erreur due à la troncation des développements et \mathcal{E}_2 provient des erreurs d'arrondi sur le calcul de la fonction et des dérivées.

Considérons l'évaluation d'une dérivée au moyen de [V.16]_7 :

$$\left(\frac{df}{d\lambda} \right)_0 = \frac{f(\lambda) - f(-\lambda)}{2\lambda}$$

soit δ , l'erreur d'arrondi, connue, sur le calcul de $f(\lambda)$. Dans le cas où la fonction $f(\lambda)$ représente l'énergie d'une molécule, δ provient du niveau de convergence atteint par le processus SCF ainsi que du nombre limité de chiffres significatifs utilisés dans les calculs.

L'erreur d'arrondi sur le calcul de $(\frac{df}{d\lambda})_0$ est donnée par :

$$\varepsilon_2 = \frac{\delta + \delta}{2\lambda} = \frac{\delta}{\lambda}$$

ε_2 est donc inversement proportionnel à λ . Dans la pratique, on constate effectivement qu'il y a une limite à l'utilisation de valeurs de λ de plus en plus petites, l'incertitude sur la valeur de la dérivée pouvant devenir très important.

Afin d'estimer l'erreur ε_1 due à la troncation, considérons l'expression exacte :

$$\begin{aligned} \left(\frac{df}{d\lambda}\right)_0 &= \frac{f(\lambda) - f(-\lambda)}{2\lambda} + O(\lambda^2) \\ &= \frac{f(\lambda) - f(-\lambda)}{2\lambda} + A\lambda^2 + B\lambda^4 + \dots \end{aligned}$$

On a donc $\varepsilon_1 \simeq A\lambda^2$, erreur qui est d'autant plus petite que λ est petit. Dans le cas où $f(\lambda)$ représente l'énergie ou la matrice densité, l'ordre de grandeur de A peut être estimé en effectuant des calculs sur des molécules modèles.

L'erreur totale ε est donnée par :

$$\varepsilon = A\lambda^2 + \frac{\delta}{\lambda} \quad \text{[V.23]}$$

La valeur optimale de λ à utiliser peut être déterminée en minimisant ε (7). Dans la pratique, on constate généralement qu'il existe un très large domaine de valeurs de λ pour lesquelles l'erreur de troncation ε_1 , peut être considérée comme négligeable. Le calcul des dérivées au moyen d'une formule telle que [V.16] peut donc être considéré comme exact, aux erreurs d'arrondi près. Par exemple, pour la susceptibilité diamagnétique, la relation [V.18] donne :

$$\chi_{\alpha\alpha} = \frac{2(E(0) - E(\mathcal{H}_\alpha))}{\mathcal{H}_\alpha^2} \pm 4 \frac{\delta E}{\mathcal{H}_\alpha^2} \quad \text{[V.24]7}$$

δE étant l'erreur d'arrondi sur le calcul de l'énergie.

3.3 - Exemple pratique : le calcul de la susceptibilité diamagnétique de LiH

L'énergie de la molécule plongée dans le champ magnétique étant développée suivant les puissances croissantes de \mathcal{H}_α , on a :

$$E(\mathcal{H}_\alpha) = E(0) - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\alpha} \mathcal{H}_\alpha^2 + A \mathcal{H}_\alpha^4 + B \mathcal{H}_\alpha^6 + \dots$$

Seules les puissances paires de \mathcal{H}_α figurent dans ce développement, l'énergie de la molécule ne devant pas dépendre du sens du champ. De cette expression, on peut tirer :

$$-2 \cdot \frac{E(\mathcal{H}_\alpha) - E(0)}{\mathcal{H}_\alpha^2} = \chi_{\alpha\alpha} + A \mathcal{H}_\alpha^2 + B \mathcal{H}_\alpha^4 - \dots \xrightarrow{\mathcal{H}_\alpha \rightarrow 0} \chi_{\alpha\alpha}$$

Notons $\chi(\mathcal{H}_\alpha)$ la quantité $-2 \cdot \frac{E(\mathcal{H}_\alpha) - E(0)}{\mathcal{H}_\alpha^2}$

Dans le tableau V.1 figurent les résultats bruts obtenus : énergies $E(\mathcal{H}_\alpha)$ de la molécule LiH pour différentes valeurs du champ \mathcal{H}_α dirigé parallèlement à l'axe internucléaire, ainsi que la quantité $\chi_\parallel(\mathcal{H}_\alpha)$. Les calculs ont été effectués au niveau SCF, en utilisant une base de fonctions de LONDON de type SV-DZ. Dans ce tableau, le champ est exprimé en Tesla, l'énergie en u.a et $\chi_\parallel(\mathcal{H}_\alpha)$ en $10^{-6} \text{ erg.Gauss}^{-2} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Tableau V.1 : Susceptibilité diamagnétique de LiH

| \mathcal{H}_α | E | $\chi_\parallel(\mathcal{H}_\alpha)$ |
|----------------------|------------------|--------------------------------------|
| 0 | - 8.969000935250 | |
| 10 | - 8.969000933535 | - 9.0033 |
| 100 | - 8.969000763759 | - 9.0028 |
| 1 000 | - 8.968983787058 | - 9.0024 |
| 5 000 | - 8.968572784264 | - 8.9907 |
| 10 000 | - 8.967295122194 | - 8.9551 |
| 50 000 | - 8.939024577483 | - 6.2947 |

On constate que, dans le domaine des valeurs du champ allant de 10 T à 5.10^3 T, la valeur de $\chi_{\parallel}(\mathcal{H})$ est pratiquement constante. Cela signifie que les termes en \mathcal{H}^2 et d'ordre supérieur dans le développement de $\chi_{\parallel}(\mathcal{H})$ sont négligeables dans ce très large domaine de valeurs de \mathcal{H}_{\parallel} .

L'application de la méthode des moindres carrés aux différents couples de points ($\mathcal{H}_{\parallel}, \chi_{\parallel}(\mathcal{H})$) permet de confirmer la dépendance quadratique de $\chi_{\parallel}(\mathcal{H})$ en fonction de \mathcal{H}_{\parallel} ,

$\chi_{\parallel}(\mathcal{H}) = \chi_{\parallel} - A\mathcal{H}_{\parallel}^2$, avec $\chi_{\parallel} = -9.10^{-6}$ erg G⁻² mole⁻¹ pour les valeurs de \mathcal{H}_{\parallel} comprises entre 10^2 et 10^4 T. Signalons qu'au delà, soit à partir de $\mathcal{H}_{\parallel} = 5.10^4$ T, l'influence des termes d'ordre supérieur à 2, ($B\mathcal{H}_{\parallel}^4 + \dots$) dans le développement de $\chi_{\parallel}(\mathcal{H})$ n'est pas négligeable.

Nous remarquons que la valeur de χ_{\parallel} est parfaitement reproduite par la valeur de $\chi_{\parallel}(\mathcal{H})$ pour $\mathcal{H} = 100$ T.

En ce qui concerne l'estimation des erreurs, il faut noter que les calculs SCF de l'énergie ont été effectués en double précision (15 chiffres par nombre). Cela laisse supposer que les dernières décimales des valeurs de $E(\mathcal{H})$ présentées dans le tableau V.1 sont entachées d'erreur. Pour la valeur de $\mathcal{H}_{\parallel} = 10$ T, la variation de l'énergie, relativement au système non perturbé, est très faible; sa modification porte sur le dixième chiffre (soit le neuvième après la virgule). Une incertitude non négligeable risque d'affecter la valeur de la grandeur $\chi(\mathcal{H})$ calculée pour cette valeur du champ. Par conséquent, l'utilisation de valeurs du champ inférieur à 10 T est à proscrire dans ce type de calcul.

Pour la valeur $\mathcal{H} = 100$ T, les erreurs d'arrondi seront faibles. Si nous estimons à 10^{-11} l'incertitude relative $\delta E/E$ sur l'énergie, l'erreur sur χ donnée par $\delta\chi = 4 \frac{\delta E}{\mathcal{H}^2}$ s'élèvera à $0,01.10^{-6}$ erg.G⁻².mole⁻¹. Dans les mêmes conditions, et pour $\mathcal{H} = 10$ T, cette incertitude serait égale à 1.10^{-6} erg.G⁻².mole⁻¹. C'est donc la valeur du champ $\mathcal{H} = 100$ T, la plus basse possible compatible avec des erreurs d'arrondi faibles, que nous nous proposons d'utiliser dans nos calculs. Pour $\mathcal{H} = 100$ T, l'erreur due à la troncation du développement étant négligeable, la valeur χ s'identifiera à $\chi(\mathcal{H})$. Dans le tableau V.2, figurent les résultats du calcul effectué dans le but d'évaluer la composante perpendiculaire χ_{\perp} de la susceptibilité diamagnétique de LiH.

Tableau V.2 : Susceptibilité diamagnétique χ_{\perp} de LiH

| H_{\perp} | E | χ_{\perp} |
|-------------|------------------|-------------------|
| 0 | - 8.969000935250 | - |
| 100 | - 8.969000786866 | - 7.79 \pm 0.01 |

Pour conclure, faisons remarquer qu'il est parfaitement possible, dans le cadre de la MPF, de calculer avec précision la valeur d'une grandeur telle que la susceptibilité magnétique en utilisant des valeurs du champ beaucoup plus faibles (de 0,1 à 1 T) voire égales à celles appliquées en laboratoire, pour mesurer cette observable.

Sur le plan technique, il suffira simplement d'effectuer les calculs avec un plus grand nombre de décimales, c'est-à-dire de travailler en quadruple précision, pour éliminer les erreurs d'arrondi. De tels calculs auraient le mérite de permettre l'évaluation de la "réponse" exacte du système lorsqu'il est soumis à une perturbation d'intensité donnée.

4 - COMPARAISON MPF - MHFC

Considérons le cas de l'évaluation d'une observable du second ordre. L'application de la MHFC conduit à l'expression V.13_7, la correction ϕ_{rk}^1 du premier ordre des O.M étant calculée au moyen de V.12_7. Il existe, par ailleurs, plusieurs niveaux d'application de la MPF. Cette technique peut être appliquée pour déterminer $\phi_{rk}^{(1)}$ (ou la matrice densité au 1er ordre) en évaluant la dérivée première de ϕ_{rk} au moyen de la formule V.16_7. Dans ce cas, le calcul MPF, qui nécessite au moins un calcul SCF supplémentaire pour une valeur non nulle du champ perturbateur, se substitue à la résolution itérative du 1er ordre V.12_7. Les temps calculs nécessaires à ces deux opérations sont du même ordre de grandeur. Il est également possible d'appliquer la MFP au calcul direct des observables du 2ème ordre au moyen des formules de dérivation seconde V.17 - 19_7. Cette technique qui est d'une application plus simple que la MHFC, reste valable au niveau SCF + IC.

D'un autre côté, une des caractéristiques de la MHFC est que toutes les observables de type $E_{rs}^{(2)}$ peuvent être calculées en ne connaissant que la correction $\phi_{rk}^{(1)}$. Par exemple, toutes les composantes tensorielles $\chi_{\alpha z}$ et $\sigma_{k\alpha z}$ peuvent être évaluées, dès que les équations du 1er ordre relatives à $H_z^{(1,0)}$ sont résolues.

Par contre, lorsque le calcul est effectué en MPF, en appliquant les formules [V.17 - 19], il est nécessaire d'effectuer deux calculs d'énergie pour chaque composante $E_{rs}^{(2)}$. Du point de vue temps calcul, l'évaluation selon ce procédé, de toutes les composantes d'un tenseur d'écran ou de susceptibilité serait beaucoup plus onéreuse en MPF qu'en MHFC.

L'intérêt des techniques de différences finies se situerait beaucoup plus au niveau de la détermination des grandeurs d'ordre supérieur à deux, où elles peuvent remplacer les méthodes traditionnelles de perturbation au 3ème et au 4ème ordre, difficiles à mettre en oeuvre. En particulier, la MPF permet l'étude d'éventuelles variations des observables du second ordre, lorsque le système est soumis à des champs intenses. Un exemple d'application de cette technique est présenté ci-après.

5 - UNE APPLICATION ORIGINALE DE LA MPF : LE CALCUL DIRECT DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DE RMN ET DES EFFETS D'ORDRE SUPERIEUR (8)

5.1 - Introduction

En 1970, RAMSEY (9) émet l'hypothèse que le déplacement chimique de RMN, qui est donné par la constante d'écran nucléaire σ , pourrait dépendre, dans certaines conditions (champs magnétiques intenses, forte amplitude de σ) de l'intensité \mathcal{H} du champ magnétique appliqué. Cette dépendance serait de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 + \tau \mathcal{H}^2$$

BENDALL *et al.* (10) ont effectivement observé une faible variation du déplacement chimique de ^{59}Co dans deux complexes de ce métal de transition.

A notre connaissance, seules ont été publiées de grossières estimations de τ , basées sur la méthode des perturbations au 4ème ordre (9, 11).

Nous montrons ici, comment la MPF peut être appliquée, en vue de l'évaluation des constantes d'écran nucléaire, lorsque la molécule est placée dans un champ magnétique d'intensité quelconque, pour en déduire le cas échéant, la valeur exacte de la grandeur τ .

5.2 - Méthode de calcul

Les expériences usuelles de RMN montrent que le champ local \vec{H}' , induit par le champ magnétique appliqué \vec{H} , est relié à ce dernier par $\vec{H}' = -\sigma_0 \vec{H}$ σ_0 étant la constante d'écran nucléaire (tenseur du second ordre).

La méthode de calcul de σ_0 est basée sur le fait que l'énergie d'interaction ΔE , entre le moment magnétique du noyau $\vec{\mu}$ et le champ induit \vec{H}' , donnée par $\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}' = -\vec{\mu} \sigma_0 \vec{H}$ est une composante de l'énergie totale E du système placé dans le champ. ΔE , d'où σ_0 , sont généralement obtenus en appliquant la méthode des perturbations (1, 5, 6). L'énergie totale d'une molécule diamagnétique placée dans un champ magnétique s'écrit :

$$E(\mu, H) = E(0,0) + E^{(2,0)} H^2 + E^{(1,1)} \mu H + E^{(2,1)} H^2 \mu + E^{(3,1)} H^3 \mu + \dots \quad \text{[V.25]}$$

Par souci de simplicité, nous avons considéré le cas où moment magnétique et champ ne possèdent qu'une seule composante non nulle. Dans ce développement, le terme $E^{(1,0)} H$ est nul (la molécule est diamagnétique); le terme constant d'interaction directe entre μ et H , soit $-\mu H$ n'y figure pas, car on ne l'a pas introduit dans l'hamiltonien. Le terme en μH dans [V.25] s'identifie à l'énergie d'interaction ΔE précédemment définie; on a :

$$\sigma_0 = E^{(1,1)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial H \partial \mu} \right)_0 \quad \text{[V.26]}$$

σ_0 s'égale à la valeur de la dérivée seconde de l'énergie au point $H = 0$, $\mu = 0$.

La MPF peut être appliquée en vue du calcul direct de σ_0 . La dérivée seconde peut être évaluée en utilisant la relation [V.19]. Nous avons procédé autrement, en notant que :

$$\frac{E(H, \mu) - E(H, 0)}{\mu H} = E^{(1,1)} + E^{(2,1)} H + E^{(3,1)} H^2 + \dots \xrightarrow{H, \mu \rightarrow 0} E^{(1,1)} = \sigma_0 \quad \text{[V.27]}$$

Deux calculs d'énergie $E(\mathcal{H}_0, \rho_0)$ et $E(\mathcal{H}_0, 0)$, pour des valeurs suffisamment petites de \mathcal{H} et de ρ permettent de déterminer σ_0 . Quand des valeurs élevées de \mathcal{H} sont utilisées, le rapport figurant dans [V.27] ne s'égalé plus à σ_0 .

Lorsqu'un champ magnétique intense est appliqué (9), la relation $\overline{\mathcal{H}}' = -\sigma_0 \overline{\mathcal{H}}$ n'est plus valable, d'autres puissances de $\overline{\mathcal{H}}$ apparaissent dans l'expression de $\overline{\mathcal{H}}'$. Le déplacement chimique défini comme étant le rapport $\overline{\mathcal{H}}'/\overline{\mathcal{H}}$, dépendra du champ

$$-\frac{\overline{\mathcal{H}}'}{\overline{\mathcal{H}}} = \sigma_0 + \tau \mathcal{H}^2 + \dots = \sigma(\mathcal{H}) \quad \text{[V.28]}$$

Les puissances impaires de \mathcal{H} s'éliminent du développement [V.28] du fait que le déplacement chimique doit être indépendant du sens du champ \mathcal{H} (9). L'énergie d'interaction ΔE entre le moment nucléaire et le champ induit prendra la forme suivante :

$$\Delta E = -\rho \overline{\mathcal{H}}' = -\rho \overline{\mathcal{H}} (\sigma_0 - \tau \mathcal{H}^2 + \dots) = -\rho \sigma(\mathcal{H}) \cdot \overline{\mathcal{H}}$$

et s'identifiera donc à la somme des termes linéaires en ρ , dans le développement de E [V.25], soit à $(E^{1,1} + E^{3,1} \mathcal{H}^2 + \dots) \cdot \rho \overline{\mathcal{H}}$

On a donc :

$$\sigma(\mathcal{H}) = E^{1,1} + E^{3,1} \cdot \mathcal{H}^2 + \dots$$

et

$$\frac{E(\mathcal{H}, \rho) - E(\mathcal{H}, 0)}{\rho \overline{\mathcal{H}}} \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \sigma(\mathcal{H})$$

L'expression ci-dessus représente le déplacement chimique d'un noyau dans le cas de l'application d'un champ magnétique d'intensité quelconque. Dans la pratique, tant que les valeurs numériques de \mathcal{H} et ρ sont faibles, le rapport

$$\frac{E(\mathcal{H}, \rho) - E(\mathcal{H}, 0)}{\rho \overline{\mathcal{H}}} \text{ reste constant et égal à } \sigma_0.$$

Quand des valeurs de plus en plus élevées de \mathcal{H} sont utilisées, ρ restant petit, les différents termes du développement [V.27] ne sont plus négligeables et la dépendance du déplacement chimique, vis-à-vis du champ, apparaît. Pour évaluer la grandeur τ , on calcule $\sigma(\mathcal{H})$ pour deux valeurs

du champ, choisies de telle sorte que les termes d'ordre supérieur à deux, dans le développement [V.27] soient négligeables. On dispose alors d'un système de deux équations à deux inconnues σ_0 et τ , facile à résoudre.:

$$\begin{aligned}\sigma(\mathcal{H}_1) &= \sigma_0 + \tau \cdot \mathcal{H}_1^2 \\ \sigma(\mathcal{H}_2) &= \sigma_0 + \tau \cdot \mathcal{H}_2^2\end{aligned}\quad \text{[V.29]}$$

5.3 - Exemple d'application

Nous présentons les valeurs du déplacement chimique de l'ion hydrure H^- , calculées, pour différentes valeurs du champ magnétique, à l'aide de la relation [V.28]. Les calculs ont été effectués au niveau SCF au moyen d'une base de type SV-TZ augmentée d'une orbitale diffuse.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.3; le champ magnétique est exprimé en Tesla, l'énergie en unités atomiques (u.a) et la constante d'écran en ppm. La valeur numérique attribuée à γ , soit $\gamma = \gamma_H = 0.0007604$ u.a représente la valeur exacte du moment magnétique du proton. Les calculs ont été effectués en double précision sur un VAX 785; une seconde exécution en quadruple précision (REAL*16) a été réalisée en vue de vérifier la précision des résultats.

Nous constatons que, tant que \mathcal{H} reste inférieur à 100 T, la valeur constante de $\sigma(\mathcal{H})$ s'identifie à σ_0 . Nous avons obtenu la même valeur $\sigma_0 = 24,21$ ppm en appliquant la méthode des perturbations de HARTREE-FOCK (2) couplée. Lorsque l'intensité du champ augmente, la variation de $\sigma(\mathcal{H})$ avec \mathcal{H} est exactement reproduite par la fonction $\sigma_0 + \tau \mathcal{H}^2$, jusqu'à la valeur $\mathcal{H} = 2\ 000$ T. La valeur de τ se calcule aisément et s'élève à $2,25 \cdot 10^{-13} \text{ T}^{-2}$. D'un point de vue expérimental, une telle dépendance avec le champ de la constante d'écran H^- ne peut être observée, car il n'est pas possible, actuellement de créer des champs magnétiques d'une telle intensité.

Tableau V.3 : Déplacements chimiques de l'ion H^-

| $J_0(T)$ | μ | $E_{(au)}$ | $\sigma (J_0)$ ppm |
|----------|---------|------------------|--------------------|
| 0 | 0 | - 0.484026950258 | - |
| 10 | 0 | - 0.484026585867 | 24.21 |
| 10 | μ_H | - 0.484026401807 | |
| 100 | 0 | - 0.483990520539 | 24.21 |
| 100 | μ_H | - 0.483988679743 | |
| 500 | 0 | - 0.483121801433 | 24.27 |
| 500 | μ_H | - 0.483112574661 | |
| 1 000 | 0 | - 0.480474706677 | 24.45 |
| 1 000 | μ_H | - 0.480456114353 | |
| 2 000 | 0 | - 0.470818120008 | 25.11 |
| 2 000 | μ_H | - 0.470779938872 | |

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. DICHTFIELD, dans Molecular structure and properties, Physical Chemistry series one, Editeur A.D. Buckingham, Butterworths University Park Press, 1972, p. 91.
- (2) R. DITCHFIELD, Mol. Phys., 27, 789, 1974.
- (3) J. ZYSS, G. BERTHIER.- J. Chem. Phys., 77, 3 635, 1982.
- (4) J.H. VAN VLECK : Electric and magnetic susceptibilities - Oxford University Press, 1932.
- (5) N.F. RAMSEY.- Phys. Rev., 77, 567, 1950.
- (6) R.M. STEVENS, R.M. PITZER, W.N LIPSCOMB.- J. Chem. Phys., 38, 550, 1963.
- (7) J.A. POPLÉ, J.W. MAC IVER Jr., N.S. OSTLUND.- J. Chem. Phys., 49, 2 960, 1968.
- (8) A. BOUCEKKINE, G. BOUCEKKINE-YAKER, M. NAIT ACHOUR, G. BERTHIER : Theochm., 1988 (sous presse).
- (9) N.F. RAMSAY.- Phys. Rev. A, 1, 1 320, 1970.
- (10) M.R. BENDALL et D.M. DODDRELL.- J. Magn. Resonance, 33, 659, 1979.
- (11) D.M. DODDRELL, D.T. PEGG, M.R. BENDALL.- Aust. J. Chem., 32, 1, 1979.

VI - BASES DE FONCTIONS DE LIAISON (FL) ET DE DOUBLET NON LIANT (FD) : CALCUL DE GRANDEURS MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES

1 - INTRODUCTION

Les fonctions de liaison (FL) ont été utilisées par différents auteurs dans des calculs de polarisabilité électrique (1) et de susceptibilité magnétique (2) en association avec des fonctions de polarisation de type d. Cependant, l'effet de l'introduction de ces FL n'a pas été discuté.

Nous nous sommes précisément intéressés à l'emploi des FL-FD dans des calculs *ab initio* de grandeurs magnétiques et électriques. Leur utilisation permet-elle d'obtenir des résultats suffisamment précis ?

A cet effet, des calculs de susceptibilité magnétique et de constantes d'écran nucléaire seront effectués pour les molécules BH, BeH⁻ et CH⁺. L'étude des propriétés magnétiques de ces molécules isoélectroniques revêt un intérêt particulier du fait que BH présente un paramagnétisme indépendant de la température. Nous examinerons ensuite l'effet de l'introduction des FL-FD dans le calcul SCF de grandeurs électriques telles que moment dipolaire et polarisabilité.

2 - BASES UTILISEES

Les bases utilisées ont été décrites précédemment (voir Chapitre IV). Nous noterons A, la base TZ augmentée d'une seule FL de type s, B la base TZ comportant des FL-FD de type s et p, et C la base TZ étendue à l'aide de fonctions de polarisation de type d sur l'atome lourd et de type p sur l'hydrogène.

3 - GRANDEURS MAGNETIQUES

L'équation de SCHRODINGER décrivant un système moléculaire plongé dans un champ magnétique homogène et constant, constitue le point de départ du calcul quantique de grandeurs magnétiques du second ordre : susceptibilités magnétiques χ et constantes d'écran nucléaire σ (voir annexe).

Diverses techniques permettent d'évaluer ces observables : la méthode des perturbations couplées (3) et la méthode des différences finies (4).

Au niveau SCF, la principale difficulté réside dans le fait que l'invariance des grandeurs calculées χ ou σ par rapport à un changement de jauge du potentiel vecteur, n'est vérifiée que si l'on utilise une base complète de fonctions. Dans la pratique, susceptibilité et constante d'écran nucléaire, évaluées au moyen d'une base limitée, dépendent du choix arbitraire de l'origine des coordonnées. Une alternative à l'utilisation de bases très étendues consiste à employer des fonctions de LONDON (5) improprement dénommées orbitales atomiques invariantes de jauge (OAIJ). Chacune de ces fonctions se présente sous la forme d'un produit d'une orbitale gaussienne par un "facteur de jauge" dépendant explicitement du champ magnétique. L'utilisation des fonctions de LONDON assure l'invariance des grandeurs magnétiques χ ou σ calculées, et ce, quelle que soit la dimension de la base utilisée.

Dans ce travail, vu la dimension réduite des bases utilisées, celles-ci seront constituées de fonctions de LONDON. La susceptibilité magnétique a été évaluée par différences finies (4). Pour cela, deux calculs SCF par molécule sont effectués : un, en l'absence de champ, et l'autre en attribuant une valeur numérique \mathcal{H} au champ magnétique perturbateur, les moments magnétiques μ_K figurant dans l'opérateur étant pris égaux à zéro. La susceptibilité χ se déduit alors de la différence des énergies calculées

$$\chi = - 2 \cdot \frac{E(\mathcal{H}) - E(0)}{\mathcal{H}^2}$$

La formule précédente n'est valable que pour des valeurs du champ pour lesquelles les effets d'ordre supérieur à deux sont négligeables. Dans la pratique, on vérifie que la susceptibilité évaluée de cette manière est constante dans un large domaine de valeurs du champ. La valeur numérique utilisée dans ce travail est $\mathcal{H} = 100$ Tesla. La susceptibilité ainsi calculée peut être considérée comme exacte à trois chiffres significatifs près (4). Les résultats obtenus au moyen de cette technique des différences finies, sont, bien entendu, tout à fait identiques à ceux de la méthode de perturbations couplées. D'un autre côté, les constantes d'écran nucléaire ont été calculées au moyen de la technique des perturbations développée par DITCHFIELD (6, 7).

Dans le tableau VI.1 figurent les composantes principales χ_{\perp} et χ_{\parallel} (respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe internucléaire), la valeur moyenne $\bar{\chi} = \frac{1}{3} (2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel})$ et l'anisotropie $\Delta\chi = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ du tenseur de la susceptibilité de la molécule BH, calculées au moyen de diverses méthodes (en unités 10^{-6} erg.G⁻². mole⁻¹). Nous avons noté DZ une base de fonctions de LONDON de type split valence DZ utilisant les mêmes gaussiennes primitives que la base TZ. Les calculs des références (3, 8, 9) ont été effectués avec des bases très étendues de fonctions indépendantes du champ magnétique. Ainsi qu'on peut le constater, la composante χ_{\parallel} qui ne dépend que de la fonction de l'état fondamental a une valeur pratiquement constante quelle que soit la base utilisée. Les valeurs obtenues pour χ_{\perp} , $\bar{\chi}$ et $\Delta\chi$ en utilisant les bases A et B sont tout à fait équivalentes à celles calculées par d'autres auteurs qui ont employé des bases très étendues conduisant apparemment à des résultats proches de la limite HARTREE-FOCK (3, 8, 9). Ainsi, la base utilisée par IWAI et SAIKA (9) comporte 81 gaussiennes primitives pour 74 gaussiennes contractées. Ces auteurs signalent que les grandeurs magnétiques qu'ils ont calculées varient de près de 2 % lors d'un changement du choix de l'origine des coordonnées.

Tableau VI.1 - Susceptibilité magnétique de BH

| Base | χ_{\parallel} | χ_{\perp} | $\Delta\chi$ | $\bar{\chi}$ | Réf. |
|---|--------------------|----------------|--------------|--------------|------|
| DZ | - 11,80 | 42,10 | - 53,90 | 24,13 | 14 |
| TZ | - 11,57 | 37,50 | - 49,07 | 21,14 | |
| A | - 11,66 | 33,91 | - 45,51 | 18,72 | |
| B | - 11,61 | 33,29 | - 44,90 | 18,32 | |
| Base STO étendue | - 11,88 | 34,06 | - 45,94 | 18,75 | 3 |
| O.M localisées avec différentes origines de jauge (base étendue de gaussiennes) | - 11,80 | 33,83 | - 45,63 | 18,62 | 8 |
| Base étendue de gaussiennes | - 11,93 | 33,75 | - 45,68 | 18,52 | 9 |

Dans les tableaux VI.2a et VI.2b, figurent les constantes d'écran nucléaire (en ppm) des noyaux B et H de la molécule BH. Les composantes $\sigma_{//}$ et σ_{\perp} , la valeur moyenne $\bar{\sigma}$ et l'anisotropie $\Delta\sigma$ sont définies de la même façon que pour la susceptibilité.

De même que pour $\chi_{//}$, la valeur $\sigma_{//}$ reste pratiquement inchangée quelle que soit la base utilisée. Les valeurs calculées de σ_{\perp} , $\bar{\sigma}$ et $\Delta\sigma$ au moyen de la base B sont très proches de celles obtenues en utilisant des bases très étendues de fonctions indépendantes du champ. Alors que pour la susceptibilité, l'adjonction à la base TZ d'une seule FL de type s permet d'obtenir des résultats suffisamment précis, pour les constantes d'écran nucléaire, l'ensemble des FL-FD de type s et p semble nécessaire pour obtenir un bon accord avec les résultats des références (3, 8, 9). A notre connaissance, la susceptibilité de la molécule BH et les constantes d'écran nucléaire de ses noyaux n'ont pas été mesurées. L'importance des effets de corrélation sur les propriétés magnétiques du second ordre a été examinée par différents auteurs (2, 9, 10-13). IWAI et SAIKA (9, 12) estiment que des calculs au niveau HARTREE-FOCK conduisent à de bonnes approximations de ces grandeurs.

Tableau VI.2a : Constante d'écran du noyau H de BH

| Base | $\sigma_{//}$ | σ_{\perp} | $\bar{\sigma}$ | $\Delta\sigma$ | Réf. |
|---|---------------|------------------|----------------|----------------|------|
| DZ | 33,46 | 8,17 | 16,60 | 25,29 | 14 |
| TZ | 33,36 | 11,12 | 18,53 | 22,24 | |
| A | 33,60 | 15,30 | 21,40 | 18,30 | |
| B | 33,57 | 18,13 | 23,27 | 15,44 | |
| Base STO étendue | 33,80 | 21,30 | 25,47 | 12,50 | 3 |
| O.M localisées avec différentes origines de jauge (base étendue de gaussiennes) | 33,55 | 20,31 | 24,72 | 13,94 | 8 |
| Base étendue de gaussiennes | 33,66 | 19,75 | 24,39 | 13,91 | 9 |

Tableau VI.2b : Constante d'écran du noyau B de BH

| Base | $\sigma_{//}$ | σ_{\perp} | $\bar{\sigma}$ | $\Delta\sigma$ | Réf. |
|--|---------------|------------------|----------------|----------------|------|
| DZ | 199,3 | - 582,0 | - 321,5 | 781,3 | 14 |
| TZ | 198,7 | - 535,1 | - 290,6 | 733,7 | |
| A | 198,5 | - 471,6 | - 248,2 | 670,1 | |
| B | 198,6 | - 479,1 | - 253,2 | 677,7 | |
| Base STO étendue | 198,8 | - 492,0 | - 261,7 | 690,8 | 3 |
| O.M localisées avec différentes origi- nes de jauge (base éten- due de gaussiennes) | 198,8 | - 448,1 | - 259,1 | 686,9 | 8 |
| Base étendue de gaus- siennes | 198,8 | - 495,0 | - 263,7 | 693,8 | 9 |

Dans les tableaux VI.3 à VI.6 figurent les résultats de nos calculs pour BeH^- et CH^+ . Les bons résultats obtenus pour BH en utilisant la base B, nous permettent de penser que les valeurs de la susceptibilité calculées pour BeH^- et CH^+ sont relativement proches de la limite HARTREE-FOCK. Bien qu'étant de nature non radicalaire, la molécule BH présente une susceptibilité paramagnétique (14). Ce paramagnétisme indépendant de la température, ou paramagnétisme de VAN VLECK, est effectivement observé dans certains composés de métaux de transition (15). Nous constatons que BeH^- et CH^+ ions isoélectroniques de BH, présentent également cette propriété.

Notons que le caractère paramagnétique de la molécule BeH^- est correctement prédit par un calcul en base TZ, mais ne l'est pas en base DZ (16). La description correcte des anions nécessite l'inclusion d'orbitales diffuses dans la base (17), ce qui n'est pas le cas pour la base DZ utilisée. Les valeurs obtenues au moyen de la base B, pour les constantes d'écran des molécules BeH^- et CH^+ sont également tout à fait crédibles. Nous relevons l'effet d'anti-écran subi par les noyaux Be et C.

Tableau VI.3 : Susceptibilité magnétique de BeH^-

| Base | $\chi_{//}$ | χ_{\perp} | $\Delta\chi$ | $\bar{\chi}$ |
|------|-------------|----------------|--------------|--------------|
| DZ | - 25,54 | - 4,07 | - 21,47 | - 11,23 |
| TZ | - 23,84 | 39,99 | - 63,83 | 18,71 |
| A | - 23,84 | 38,17 | - 62,01 | 17,50 |
| B | - 23,78 | 38,45 | - 62,23 | 17,70 |

Tableau VI.4 : Susceptibilité magnétique de CH^+

| Base | $\chi_{//}$ | χ_{\perp} | $\Delta\chi$ | $\bar{\chi}$ |
|------|-------------|----------------|--------------|--------------|
| DZ | - 6,96 | 65,15 | - 72,11 | 41,11 |
| TZ | - 6,84 | 58,30 | - 65,14 | 36,59 |
| A | - 6,84 | 51,53 | - 58,37 | 32,07 |
| B | - 6,84 | 49,83 | - 56,67 | 30,94 |

Tableau VI.5a : Constante d'écran du noyau H de BeH^-

| Base | $\sigma_{//}$ | σ_{\perp} | $\bar{\sigma}$ | $\Delta\sigma$ |
|------|---------------|------------------|----------------|----------------|
| DZ | 35,8 | 29,9 | 31,9 | 5,9 |
| TZ | 34,4 | 10,5 | 18,5 | 23,8 |
| A | 34,3 | 12,2 | 19,6 | 22,1 |
| B | 34,3 | 12,9 | 20,0 | 21,5 |

Tableau VI.5b : Constante d'écran du noyau Be de BeH^-

| Base | $\sigma_{//}$ | σ_{\perp} | $\bar{\sigma}$ | $\Delta\sigma$ |
|------|---------------|------------------|----------------|----------------|
| DZ | 152,8 | 54,7 | 87,4 | 98,1 |
| TZ | 151,9 | - 64,4 | 7,7 | 216,3 |
| A | 151,6 | - 58,7 | 11,4 | 210,3 |
| B | 151,7 | - 61,5 | 9,6 | 213,1 |

Tableau VI.6a : Constante d'écran du noyau H de CH⁺

| Base | $\sigma_{//}$ | σ_{\perp} | $\bar{\sigma}$ | $\Delta\sigma$ |
|------|---------------|------------------|----------------|----------------|
| DZ | 29,9 | 11,8 | 17,8 | 18,2 |
| TZ | 30,0 | 14,5 | 19,7 | 15,4 |
| A | 30,2 | 21,7 | 24,6 | 8,5 |
| B | 30,3 | 32,3 | 31,6 | - 2,0 |

Tableau VI.6b : Constante d'écran du noyau C de CH⁺

| Base | $\sigma_{//}$ | σ_{\perp} | $\bar{\sigma}$ | $\Delta\sigma$ |
|------|---------------|------------------|----------------|----------------|
| DZ | 248,0 | - 2550,1 | - 1617,4 | 2798,1 |
| TZ | 246,9 | - 2318,5 | - 1463,3 | 2565,4 |
| A | 246,5 | - 2043,8 | - 1280,4 | 2290,4 |
| B | 246,7 | - 2001,7 | - 1252,2 | 2248,4 |

4 - GRANDEURS ELECTRIQUES

Nos premiers calculs ont été consacrés à la molécule BH. Moment dipolaire μ et polarisabilité électrique α ont été évalués au moyen de la méthode des différences finies en utilisant des valeurs du champ électrique de l'ordre de 10^{-1} u.a (18).

Les valeurs obtenues pour $\alpha_{//}$, α_{\perp} , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ et μ sont rassemblées dans le tableau VI.7. Figurent également dans ce tableau, les valeurs calculées, au niveau SCF, par d'autres auteurs, en utilisant des bases différentes (19, 20).

Tableau VI.7 : Moment dipolaire et polarisabilité de BH (en u.a)

| Base | $\alpha_{//}$ | α_{\perp} | $\bar{\alpha}$ | $\Delta\alpha$ | μ | Réf. |
|---|---------------|------------------|----------------|----------------|--------|------|
| TZ | 20,34 | 18,86 | 19,35 | 1,48 | 0,6852 | |
| B | 19,70 | 18,36 | 18,80 | 1,34 | 0,6607 | |
| C | 19,80 | 18,50 | 18,93 | 1,30 | 0,6626 | |
| DZ avec gaussiennes dépendant du champ électrique | | | 21,30 | - 1,11 | | 19 |
| Base de gaussiennes (8s6p4d/6s4p) avec diffuses | 22,54 | 22,80 | 22,71 | - 0,26 | 0,6860 | 20 |

Nous notons que l'utilisation des FL-FD conduit à des résultats équivalents à ceux obtenus avec des FP de type d. Nous avons observé le même accord pour d'autres grandeurs électriques telles que moments quadrupolaire et octupolaire, et gradients de champ. La polarisabilité calculée au moyen des bases B ou C diffère sensiblement du résultat proche de la limite HARTREE-FOCK obtenu par MAROULIS *et al.* (20) avec une base très étendue de gaussiennes. L'introduction d'OA diffuses dans les bases B ou C améliorera la description des propriétés électriques, ce qui devrait conduire à une réduction de l'écart précédent. Signalons, cependant que les valeurs de α et $\Delta\alpha$ calculées dans ce travail sont plus proches de celles obtenues très récemment par BISHOP *et al.* (21) dans un calcul MCSCF et qui s'élèvent respectivement à 20,3 et 1,5 u.a. La prise en compte de la corrélation introduit une correction inférieure à 15 % de la valeur des polarisabilités $\alpha_{//}$ et α_{\perp} , calculées au niveau SCF (21).

Par ailleurs, en ce qui concerne le moment dipolaire, la valeur calculée au moyen des bases B ou C est proche de celle donnée dans la référence (20); cette valeur diffère du résultat du calcul MCSCF qui est de 0.5193 u.a alors que la valeur expérimentale est de 0.4997 u.a (22). Nous avons vu au Chapitre IV, que cette valeur était parfaitement reproduite par un calcul SCF-CI en utilisant la base B (FL-FD).

5 - CONCLUSIONS

L'effet de l'utilisation de fonctions de liaison en vue de l'évaluation de grandeurs électriques et magnétiques a été examiné (23). Nous avons montré dans le cas de la molécule BH qu'une base de fonctions de LONDON, de type TZ augmentée de FL-FD permet d'obtenir des valeurs de la susceptibilité proches de la limite HARTREE-FOCK. Les constantes d'écran sont également évaluées de manière satisfaisante au moyen de cette base de fonctions.

La méthode de calcul proposée a été appliquée à l'étude des propriétés magnétiques de BeH^- et CH^+ , molécules isoélectroniques de BH. Un paramagnétisme indépendant de la température a été mis en évidence pour ces deux molécules.

Pour les propriétés électriques, nous avons montré que l'utilisation de FL-FD ou de FP de type d conduit à des résultats équivalents. L'emploi de la première base permet un gain de temps calcul. Les résultats obtenus pour les grandeurs électriques au moyen de la base TZ plus FL-FD sont sensiblement différents de ceux de la limite HARTREE-FOCK. De même que pour les propriétés magnétiques, il serait intéressant de reprendre le calcul des polarisabilités électriques et moments dipolaires en introduisant dans la base proposée dans ce travail, une dépendance vis-à-vis du champ électrique (19).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.E. GREADY, G.B. BACKSAY, N.S. HUSH : Chem. Phys., 22, 141, 1977.
- (2) C.T. CORCORAN, J.O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys., 72, 1524, 1980.
- (3) R.A. HEGSTROEM, W.N. LIPSCOMB : J. Chem. Phys., 48, 809, 1968.
- (4) M. ZAUCER, D. PUMPERNIK, M. HLADNIK, A. AZMAN : Z. Naturforsch., A32, 411, 1977.
- (5) F. LONDON : J. Phys. Radium 8, 397, 1937.
- (6) R. DITCHFIELD : Mol. Phys., 27, 789, 1974.
- (7) M. HLADNIK, D. PUMPERNIK, M. ZAUCER, A. AZMAN : Chem. Phys. Letters, 42, 361, 1976.
- (8) M. SCHINDLER, W. KUTZELNIGG : J. Chem. Phys., 76, 1919, 1982.
- (9) M. IWAI, A. SAIKA, Int. J. Quant. Chem., 24, 623, 1983.
- (10) M. JASZUNSKI : Theoret. Chim. Acta, 48, 323, 1978.
- (11) A.J. SADLEJ : J. Chem. Phys., 75, 320, 1981.
- (12) M. IWAI, A. SAIKA : J. Chem. Phys., 77, 1951, 1982.
- (13) G.T. DABORN, N.C. HANDY : Mol. Phys., 49, 1277, 1982
- (14) G. BOUCEKKINE-YAKER, A. BOUCEKKINE, M. ZAUCER, G. BERTHIER : Int. J. Quant. Chem. 23, 365, 1983.
- (15) Y.G. DORFMAN : Diamagnetism and the Chemical bond, Editeur Edward Arnold, 1965, p. 169.
- (16) G. BOUCEKKINE-YAKER, G. BERTHIER, A. BOUCEKKINE : Int. J. Quant. Chem. 18, 369, 1984.
- (17) R. AHLRICHS, P.R. TAYLOR : J. Chim. Phys. 78, 315, 1981.
- (18) J. ZYSS, J. Chem. Phys., 70, 3333, 1979; *ibid.* 70, 3341, 1979; *ibid.*, 71, 909, 1979.
- (19) A.J. SADLEJ, Theoret. Chim. Acta, 47, 205, 1978.
- (20) G. MAROULIS, D.M. BISHOP : Chem. Phys. 96, 409, 1985
- (21) D.M. BISHOP, J. PIPIN, B. LAM : Chem. Phys. Letters, 127, 377, 1986.
- (22) K.P. HUBER, G. HERZBERG : Constants of diatomic molecules, Editeur Van Nostrand, 1979.
- (23) G. BOUCEKKINE-YAKER, L. BRUNET, G. BERTHIER : J. Chim. Phys., 84, 671 (1987).

ANNEXELe calcul des grandeurs magnétiques du second ordre1 - Le potentiel vecteur du champ magnétique

La simplification des équations de MAXWELL requiert l'introduction d'un potentiel vecteur \vec{A} associé au champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$, défini par (1) :

$$\vec{\mathcal{H}} = \text{rot } \vec{A} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} \quad [A.1_7]$$

Si $\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} f$, on a $\vec{\nabla} \wedge \vec{A}' = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \vec{\mathcal{H}}$. Le potentiel vecteur n'est donc défini qu'au gradient d'une fonction près. Le passage $\vec{A} \rightarrow \vec{A}'$ constitue une transformation de la jauge du potentiel vecteur. Toute grandeur physique caractérisant le système doit rester invariante dans une telle transformation.

En général, on utilise les expressions suivantes de \vec{A} :

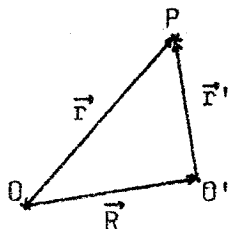
- pour le champ créé par un moment magnétique \vec{p}

$$\vec{A} = \frac{\vec{p} \wedge \vec{r}}{r^3} \quad [A.2_7]$$

- pour un champ homogène et constant $\vec{\mathcal{H}}$,

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r} \quad [A.3_7]$$

Dans le second cas, contrairement à $\vec{\mathcal{H}}$, \vec{A} dépend du choix, arbitraire, de l'origine des coordonnées. En effet, écrivons l'expression du potentiel vecteur au point P :



$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r} \quad \text{l'origine des coordonnées étant en } O$$

$$\vec{A}' = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r}' \quad \text{avec l'origine en } O'$$

\vec{A}' est différent de \vec{A} . On a : $\vec{A}' = \vec{A} - \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{R}$ puisque $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}$

$$\vec{\mathcal{H}} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}'$$

Le changement du choix de l'origine des coordonnées constitue un type particulier de transformation de jauge du potentiel vecteur.

2 - L'équation de SCHRODINGER et son invariance de jauge

L'application d'un champ magnétique entraîne seulement la modification de la quantité de mouvement de l'électron, son énergie cinétique devenant (2) :

$$\frac{1}{2m} p^2 \longrightarrow \frac{1}{2m} (\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A})^2 \quad \text{[A.4]}$$

\vec{A} représentant le potentiel vecteur pris à la position de l'électron. L'équation de SCHRODINGER pour un état stationnaire du système (monoélectronique) s'écrit :

$$H \Psi = \frac{1}{2m} \left[\left(-\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V \right] \Psi = E \Psi \quad \text{[A.5]}$$

Si une transformation de jauge $\vec{A} \longrightarrow \vec{A}' = \vec{A} - \vec{\nabla} f$ est effectuée, l'équation précédente devient :

$$H' \Psi' = E' \Psi' \quad \text{[A.6]}$$

avec
$$H' = \frac{1}{2m} \left(-\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}' \right)^2 + V \quad \text{[A.7]}$$

On peut montrer que :

$$E' = E \text{ et } \Psi' = \Psi \cdot \exp \frac{-ie}{\hbar c} f \quad \text{[A.8]}$$

On a donc $|\Psi'|^2 = |\Psi|^2$ ce qui signifie que les grandeurs physiques caractéristiques du système restent bien invariantes lors de la transformation de jauge du potentiel vecteur.

3 - Théorie de VAN VLECK du diamagnétisme moléculaire (3)

L'expérience montre que lorsqu'une substance est placée dans un champ magnétique, elle acquiert les propriétés caractéristiques d'un aimant. L'aimantation \vec{I} de l'échantillon est donnée par $\vec{I} = -\chi \vec{\mathcal{H}}$, où χ est la susceptibilité magnétique. Pour une substance isotrope (poudre, liquide, ...) χ est une grandeur scalaire. On distingue deux catégories de substances (en excluant l'importante classe des matériaux ferromagnétiques) :

- paramagnétiques : $\chi > 0$ et inversement proportionnel à la température absolue. C'est le cas des composés possédant un moment magnétique permanent (radicaux, ...).
- diamagnétiques : $\chi < 0$ et indépendant de la température.

Le diamagnétisme qui est une propriété commune à toute matière, provient des courants induits dans les atomes et les molécules par le champ magnétique extérieur. Ces courants induits donnent, par ailleurs, naissance à des champs magnétiques secondaires responsables du déplacement chimique observé en résonance magnétique nucléaire. Cet aspect de la question est développé au chapitre V. La susceptibilité diamagnétique moléculaire est un tenseur symétrique du second ordre.

La théorie quantique de ce phénomène est due à VAN VLECK.

En physique classique, l'énergie d'interaction ΔE entre le champ magnétique et le système diamagnétique est donnée par :

$$dE = - \vec{I} \cdot d\vec{\mathcal{H}} \quad \text{d'où} \quad E = \int_0^{\mathcal{H}} -\chi \mathcal{H} \cdot d\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \chi \mathcal{H}^2 \quad \text{[A.9]}$$

Cette énergie d'interaction doit apparaître comme une des composantes de l'énergie totale $E(\mathcal{H})$ du système plongé dans le champ. Si $E(\mathcal{H})$ est développée suivant les puissances croissantes de \mathcal{H} , on a, en notant $\mathcal{H} = \mathcal{H} \vec{u}$, \vec{u} étant la direction du champ :

$$E(\mathcal{H}) = E(0) + \chi E^{(1)} + \frac{1}{2} \mathcal{H}^2 E^{(2)} + \dots \quad \text{[A.10]}$$

d'où, par identification :

$$\chi = - E^{(2)} \quad \text{[A.11]}$$

Dans la théorie de VAN VLECK, $E^{(2)}$ est évaluée en appliquant la théorie des perturbations au second ordre.

L'opérateur hamiltonien, donné par [A.5] peut se transformer :

$$H = \frac{1}{2m} (-\hbar^2 \Delta + \frac{2e\hbar}{ic} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{c^2} A^2) + V \quad \text{[A.12]}$$

en tenant compte du fait que $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, lorsque $\vec{A} = \frac{1}{2} \mathcal{H} \wedge \vec{r}$.

Comme

$$\vec{A} \cdot \vec{\nabla} = \frac{1}{2} \mathcal{H} \vec{u} \wedge \vec{r} \cdot \vec{\nabla} = \frac{1}{2} \mathcal{H} \vec{u} \cdot \vec{r} \wedge \vec{\nabla} = \frac{1}{2} \mathcal{H} \vec{u} \cdot \vec{M}$$

et

$$A^2 = \left(\frac{1}{2} \mathcal{H} \vec{u} \wedge \vec{r} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} \mathcal{H} \vec{u} \wedge \vec{r} \right) = \frac{1}{4} \mathcal{H}^2 (r^2 - (\vec{u} \cdot \vec{r})^2)$$

H peut être mis sous la forme :

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) - \frac{ie\hbar}{mc} \mathcal{H} \vec{u} \cdot \vec{M} + \frac{e^2}{8mc^2} \mathcal{H}^2 (r^2 - (\vec{u} \cdot \vec{r})^2)$$

$$= H^0 + \mathcal{H} H^{(1)} + \mathcal{H}^2 H^{(2)}$$

[A.13]

L'application de la théorie des perturbations de RAYLEIGH-SCHRODINGER conduit à $E^{(2)} = -\chi$. Pour un système polyélectronique, on a :

$$\chi_{uu} = -\frac{e^2}{4mc^2} \langle \Psi_0 | \sum_j (r_j^2 - (\vec{u} \cdot \vec{r}_j)^2) | \Psi_0 \rangle$$

$$+ \frac{2e^2\hbar^2}{m^2c^2} \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \sum_j \vec{u} \cdot \vec{M}_j | \Psi_k \rangle|^2}{E_k - E_0}$$

[A.14]

la sommation sur j portant sur les électrons.

Les E_k et Ψ_k représentent les énergies et fonctions des états stationnaires du système non perturbé. χ apparaît sous la forme d'une somme de deux termes dits diamagnétique χ^d et paramagnétique χ^p :

$$\chi = \chi^d + \chi^p \quad \text{avec } \chi^d < 0 \text{ et } \chi^p > 0$$

[A.15]

En général, $|\chi^d| > |\chi^p|$. Dans le cas contraire, la susceptibilité est positive; le système présente alors un paramagnétisme indépendant de la température.

L'application de la formule [A.14] nécessite la connaissance exacte des fonctions d'onde et énergies associées à tous les états stationnaires de la molécule. Dans la pratique, ces fonctions et énergies ne sont connues que de façon approchée et en nombre limité. Dans ces conditions, l'utilisation de la formule de VAN VLECK conduit à une susceptibilité non invariante par rapport au choix de l'origine des coordonnées.

Le même problème se pose dans le cadre de HARTREE-FOCK, où l'invariance de la susceptibilité calculée n'est assurée que si une base complète de fonctions est utilisée (1, 4).

4 - Les fonctions de LONDON (5)

Une alternative à l'utilisation de bases très étendues d'orbitales atomiques (OA) consiste à recourir aux fonctions dépendant du champ magnétique appelées fonctions de LONDON ou encore (improprement) orbitales atomiques invariantes de jauge. Ces dernières ont été introduites pour la première fois par LONDON, en vue d'expliquer le diamagnétisme particulier des molécules aromatiques. Notées $\bar{\varphi}_t$, elles s'expriment en fonction des OA, par

$$\bar{\varphi}_t = \varphi_t \cdot \exp\left[\frac{-ie}{\hbar c} \cdot \vec{A}_t \cdot \vec{r}\right] \quad \text{[A.16]}$$

\vec{A}_t représentant le potentiel vecteur pris au centre repéré par \vec{R}_t , portant l'OA φ_t , soit :

$$\vec{A}_t = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge \vec{R}_t \quad \text{[A.17]}$$

Il est possible de montrer que, sur une base de fonctions de LONDON, l'énergie totale et par conséquent, la susceptibilité diamagnétique du système polyélectronique étudié, sont invariantes dans un changement d'origine des coordonnées, et ce, quelle que soit la dimension de cette base (4, 6, 7).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.F. HAMEKA : Advanced quantum chemistry, Editeur Addison-Wesley (1965).
- (2) L. LANDAU, E. LIFCHITZ : Théorie du champ, Editions de la Paix, Moscou, p. 63.
- (3) J.H. VAN VLECK : The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press (1932).
- (4) R. DITCHFIELD : dans Molecular structure and properties, physical chemistry series one, Editeur A.D. Buckingham, Butterworths University Park Press, 1972, p. 91.
- (5) F. LONDON : J. Phys. Radium, 8, 397, (1937)
- (6) A.T. AMOS, H.G. ROBERTS : J. Chem. Phys., 50, 2 375 (1969)
- (7) A. BOUCEKKINE : Thèse d'Etat, Alger, 1977.

VII - CONCLUSIONS

Dans un calcul *ab initio* standard, au niveau SCF ou SCF-CI, la base d'orbitales atomiques utilisée doit comporter des fonctions de polarisation (FP) c'est-à-dire des fonctions de nombre quantique l supérieur à celui des orbitales atomiques (O.A) de valence. Pour une molécule de taille moyenne ces $(2l + 1)$ fonctions dégénérées (par F.P) augmentent très vite la dimension de la base et deviennent alors un facteur limitatif dans la mise en oeuvre de calculs quantiques. Plusieurs travaux relatifs au calcul de l'énergie totale des systèmes moléculaires ont montré que des fonctions excentrées (de même symétrie que les O.A de valence) dites fonctions de liaison (FL) et fonctions de doublets non liants (FD) constituent une bonne alternative à ces F.P; de plus, elles permettent un gain de temps calcul non négligeable. En effet, ces FL-FD, placées dans des régions à forte densité électronique améliorent la description de la fonction d'onde moléculaire.

Pour notre part, nous nous étions proposés de comparer l'effet de l'introduction des FL-FD et des FP sur le calcul de diverses observables.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que l'introduction des FL-FD ne correspond ni à une extension de la base des O.A de valence, ni à un pavage de l'espace moléculaire et qu'il est permis de leur attribuer un sens "chimique". Nous avons déterminé les exposants et les positions des FL-FD étendant une base de type SV-TZ en minimisant l'énergie totale de la molécule étudiée, au niveau SCF. Nous avons procédé de la même façon pour déterminer les exposants des FP.

Nous nous sommes ensuite intéressés au calcul SCF des grandeurs électriques et magnétiques du second ordre.

En ce qui concerne les susceptibilités, nous avons montré que, en utilisant des fonctions de LONDON, la base SV-TZ étendue à l'aide de FL-FD, conduit pour la molécule BH à une valeur de la susceptibilité proche de la limite HARTREE-FOCK. Un paramagnétisme indépendant de la température analogue à celui connu pour BH ($\chi = 18,3 \cdot 10^{-6}$ uem CGS/mole) a été mis en évidence pour BeH^- ($\chi = 17,7 \cdot 10^{-6}$ uem CGS/mole) et CH^+ ($\chi = 30,9 \cdot 10^{-6}$ uem CGS/mole) isoélectroniques de BH.

Pour les grandeurs électriques, nos calculs montrent que l'utilisation des FL-FD ou de FP conduit à des résultats équivalents. Il devrait être intéressant de reprendre les calculs de ces observables, en utilisant des bases de fonctions de type FL-FD dépendant explicitement du champ électrique.

Nous avons également effectué des calculs au niveau SCF-CI au moyen de l'algorithme CIPSI afin d'évaluer l'importance des effets de corrélation; une analyse en termes d'orbitales naturelles a été effectuée et permet de dire que les deux bases donnent des résultats équivalents. Le moment dipolaire CI obtenu pour la molécule BH est en excellent accord avec la valeur expérimentale (1.27 ± 0.02 D) plus particulièrement avec la base SVTZ + FL-FD (1.25 D). Les performances des FL-FD au niveau de l'IC peuvent être améliorées en utilisant la base des orbitales naturelles. L'utilisation d'une telle base est un procédé connu d'accélération de la convergence dans un calcul IC, conduisant à une stabilisation énergétique plus importante.

Il apparaît que ces FL-FD présentent des avantages certains. Il serait donc intéressant d'envisager une généralisation du procédé de détermination de la localisation des FL-FD. Une technique éventuelle serait d'utiliser les courbes SCF d'isodensité dans la molécule et de placer les centres fictifs des FL-FD sur des points de densité maximale convenablement choisis. Nous pensons également étendre l'utilisation des FL-FD à des calculs d'autres grandeurs moléculaires, les énergies de dissociation et de réaction en particulier. Ceci nous permettra de bien juger de l'efficacité de ces FL-FD dans la description des différentes propriétés moléculaires.

Par ailleurs, nous avons développé une méthode de perturbations finies, originale, de calcul des constantes d'écran nucléaire σ par dérivation numérique de l'énergie totale du système. La variation du déplacement chimique de RMN avec le champ, prédite par N.F. RAMSEY, aurait été observée pour le noyau ^{59}Co dans certains complexes de ce métal de transition. La dépendance de σ par rapport au champ \mathcal{H} serait de la forme : $\sigma(\mathcal{H}) = \sigma_0 + \tau \mathcal{H}^2$. Nous avons proposé une méthode d'évaluation de $\sigma(\mathcal{H})$. Nous avons traité l'exemple de l'ion hydrure H^- et avons obtenu la valeur $\sigma_0 = 24.21$ ppm et $\tau = 2.25 \cdot 10^{-13} \text{ T}^{-2}$. Le terme $\tau \mathcal{H}^2$ n'est significatif que pour des valeurs de \mathcal{H} très élevées; dans ce cas, de l'ordre de 10^3 Tesla. Le phénomène en question ne peut donc actuellement être observé sur l'ion H^- . Nous comptons poursuivre notre investigation en traitant d'autres noyaux, dont ^{59}Co .