

Détermination de bases de gaussiennes optimales pour les molécules

II. Fonctions contractées pour la molécule d'hydrogène. Variation avec la distance interatomique

D.-J. DAVID

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond – Paris Vè, France

Reçu le 8 mai 1970

Optimized Gaussian Bases for Molecules

II. Contracted Bases for the Hydrogen Molecule. Variation with the Interatomic Distance

Bases composed of one fixed linear combination of $n = 2$ and 3 Gaussian functions have been investigated for the hydrogen molecule. It is shown that the scaling factor applied to Huzinaga's free atom exponents, which minimizes the total SCF energy, is independent of n and has the same value as for $n = 1$. This holds for every interatomic distance D . From the energy variation as a function of D , the force constant, the equilibrium distance and the bonding energy are deduced, for the different bases investigated, and compared with experimental values, and with values obtained by other authors by means of minimal bases of Slater orbitals.

Des bases formées de $n = 2$ et 3 fonctions gaussiennes contractées en une combinaison linéaire fixe ont été envisagées pour la molécule d'hydrogène. Le facteur multiplicatif constant appliqué aux exposants donnés par Huzinaga pour l'atome libre, qui rend minimale l'énergie SCF totale, est dans le cas contracté *indépendant* de n et identique à la valeur pour $n = 1$. Cette propriété est vraie pour toute distance interatomique D . De la variation de l'énergie en fonction de D , on déduit la valeur de la constante de force de la liaison pour les différentes bases envisagées, ainsi que la distance d'équilibre et l'énergie de liaison. On compare les valeurs obtenues avec les valeurs expérimentales et avec les valeurs obtenues par d'autres auteurs avec des bases minimales de Slater.

Ein Basissatz aus einer festen Linearkombination von $n = 2$ und 3 Gaußfunktionen wurde für das Wasserstoffmolekül untersucht. Es wird gezeigt, daß der Skalierungsfaktor, der auf Huzinagas Exponenten der freien Atome angewandt wird, und der die Gesamt-SCF-Energie minimisiert, unabhängig von n , den Wert wie für $n = 1$ besitzt. Dies gilt für alle zwischenatomaren Abstände D . Aus der Energie als Funktion von D werden die Kraftkonstante, der Gleichgewichtsabstand und die Bindungsenergie für die verschiedenen Basissätze bestimmt. Diese Werte werden mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen, die mit Hilfe minimaler Basissätze von Slaterfunktionen gewonnen werden.

1. Introduction

Dans le premier article de cette série [1], qui sera désigné par [1] dans la suite, on a constaté que, même lorsqu'on utilise des fonctions gaussiennes comme orbitales atomiques de base, les orbitales de type Slater jouent un rôle de référence important. Les exposants qui rendent minimale l'énergie SCF de la molécule d'hydrogène s'obtiennent en multipliant par un même facteur d'échelle α les exposants déterminés par Huzinaga [2] pour représenter au mieux les orbitales de Slater de l'atome libre. Le facteur d'échelle optimal α_{opt} est relié

au ξ_s de l'orbitale de Slater de référence par

$$\alpha_{\text{opt}} = \xi_s^2 \quad (\text{cf. [2]}).$$

Dans [1] on laissait les coefficients du développement en fonction des différentes gaussiennes, libres de varier suivant le processus du champ self-consistant. On a jugé intéressant de voir ce que devenaient les résultats de [1] lorsqu'on représente l'orbitale de Slater de référence par une combinaison linéaire fixée de 2 ou 3 gaussiennes. Ceci rejoint le point de vue adopté par Hehre *et coll.* [3]. Nous avons utilisé les coefficients du développement d'une orbitale 1s de Slater en 2 et 3 gaussiennes donnés par Huzinaga sur un critère énergétique [2], alors que la représentation de Hehre *et coll.* [3] est fondée sur un critère spatial. Ces coefficients ont été maintenus fixes dans nos calculs que nous désignons sous le terme de «contractés». Les exposants utilisés sont ceux donnés par Huzinaga, multipliés par un même facteur d'échelle α . Lorsque $\alpha = 1$, les exposants sont ceux de l'atome libre; on les désignera par le terme d'«exposants non optimisés».

S'autorisant des résultats de [1], on n'a fait varier que le facteur d'échelle. En effet, à partir du moment où le facteur d'échelle a la valeur qui rend l'énergie minimale, on ne peut plus obtenir qu'une diminution d'énergie insignifiante lorsqu'on refait varier les exposants séparément (voir [1]).

2. Résultats

A. Influence de la contraction

Une différence très importante entre le cas non contracté tel qu'il a été vu en [1] et le cas contracté traité ici apparaît très nettement sur la Fig. 1 qui représente les courbes de l'énergie en fonction du facteur d'échelle pour la distance interatomique expérimentale (1,40161 u.a.). Pour $n = 1$ les cas contracté et non contracté se confondent évidemment. On voit que les trois courbes du cas contracté pour $n = 1, 2$ et 3 présentent un parallélisme presque parfait et conduisent à des valeurs de α_{opt} très voisines de 1,425, alors que, dans le cas non contracté on a vu en [1] que la courbe devient de plus en plus plate à mesure que n croît et que α_{opt} varie considérablement. Ce fait montre que le caractère de référence de l'orbitale de Slater est encore plus accentué dans le cas contracté. Quel que soit n , α_{opt} a la valeur qui correspond à $\xi_{s\text{opt}}$ donné par Hirschfelder et Linnett [4] pour des orbitales de Slater.

Une deuxième propriété que l'on peut tirer de la Fig. 1 est la suivante: on voit que pour n donné, la courbe correspondant au cas contracté est au voisinage de α_{opt} , presque tangente à celle qui correspond au cas non contracté. En d'autres termes, lorsqu'on fait une optimisation dans le cas contracté, on regagne presque ce qu'on avait perdu à cause de la contraction. Donc, pourvu qu'on optimise les exposants, les coefficients valables pour l'atome libre conviennent assez bien pour la molécule, du moins dans le cas étudié ici.

Ces résultats montrent que dans le processus d'optimisation de l'énergie, il y a en quelque sorte concurrence entre la variation des exposants et la variation des coefficients du développement et que, dans une certains mesure, l'une

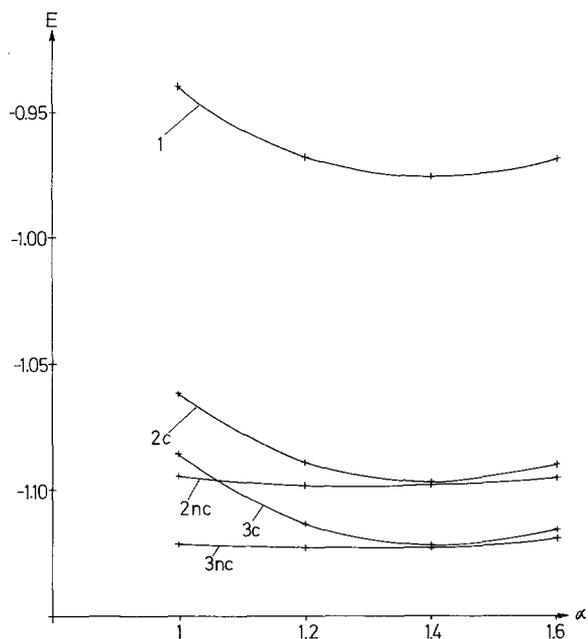


Fig. 1. Optimisation des exposants à la distance expérimentale. 1: 1 gaussienne (par atome). 2C: 2 gaussiennes contractées. 2nC: 2 gaussiennes non contractées. 3C: 3 gaussiennes contractées. 2nC: 3 gaussiennes non contractées

Tableau 1. Gains en énergie (en u.a.)

Opération \ n	1	2	3
optimisation (cas contracté)	0,037	0,036	0,037
optimisation (non contracté)	0,037	0,005	0,001
passage à $n + 1$ ^a (contracté)	0,122	0,024	0,006 ^c
passage à $n + 1$ ^a (non contracté)	0,155	0,027	0,006 ^c
supression de la contraction ^{a,b}	0,0	0,033	0,036

^a Pour $\alpha = 1$, c'est-à-dire sans optimisation.

^b À l'optimum, les gains seraient pratiquement nuls (cf. texte et Fig. 1).

^c $E_{\text{SCF}} = -1,265$ (cas non contracté) et $-1,0904$ u.a. (cas contracté), pour 4 gaussiennes. Les résultats de l'optimisation pour 4 gaussiennes non contractées sont présentés en (1). L'optimisation pour 4 gaussiennes contractées n'a pas été faite, les résultats de la Ref. [3] montrant que 3 gaussiennes suffisent pour effectuer des prédictions raisonnables.

compense l'absence de l'autre. Lorsqu'on laisse les exposants fixes, les coefficients varient de façon à donner un plus grand poids aux exposants les plus proches des exposants optimisés. Ceci se retrouve pour les hydrogènes du méthane [5]. Cette compensation explique le résultat trouvé en [1]: lorsqu'on fait varier à la fois les coefficients et les exposants, une partie du gain en énergie est obtenue par la variation des coefficients et les exposants ont moins besoin de varier.

Le Tableau 1 permet de comparer les gains en énergie que l'on obtient lorsque, partant de n gaussiennes contractées, non optimisées:

- A) on optimise les exposants,
- B) on ajoute une fonction de base,
- C) on supprime la contraction.

Au point de vue temps de calcul, A) est plus coûteux que B), mais plus rentable en énergie, et ce d'autant plus que n est plus grand, et, comme on le verra ci-dessous, la fonction d'onde s'en trouve améliorée.

Densités électroniques

La Fig. 2 représente les courbes de densité électronique le long de l'axe de la molécule pour différentes bases envisagées. Ces courbes sont tracées automatiquement à l'aide du programme EDLIN qui fait partie de la version CDC 6600 du système IBMOL [6].

A titre référence, on a joint sur la Fig. 2, la courbe obtenue par Coulson [7], à l'aide d'un calcul SCF en orbitales de type Slater.

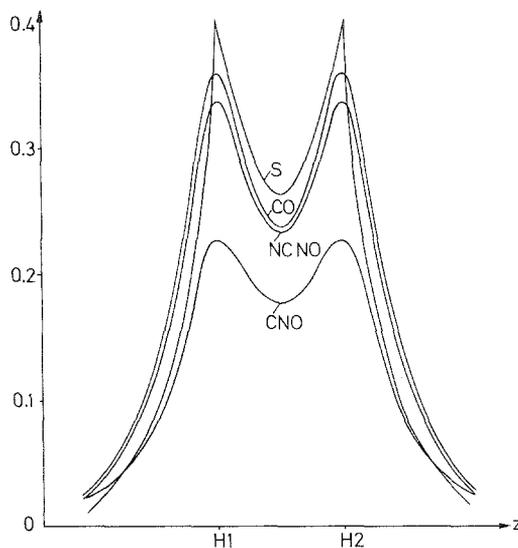


Fig. 2. Courbes de densité électronique à la distance expérimentale. S: orbitales de Slater (Ref. [7]). CO: 3 gaussiennes contractées optimisées. NCNO: 3 gaussiennes non contractées, non optimisées. CNO: 3 gaussiennes contractées, non optimisées

Du fait que la densité électronique de la Ref. [7] est normalisée à 1, on a multiplié par 2 les valeurs qui y sont mentionnées, puisque les fonctions d'onde utilisées ici sont normalisées au nombre d'électrons (deux).

La densité (non représentée) obtenue avec une seule gaussienne par atome est très incorrecte; elle présente un maximum au milieu de la liaison et non sur chaque atome. Avec 3 gaussiennes par atome, on obtient bien un maximum sur chaque noyau, mais sans singularité. La base contractée non optimisée donne un résultat très éloigné de la courbe de la Réf. [7].

L'amélioration est considérable lorsque, conservant la contraction, on optimise les exposants; elle est légèrement plus accentuée que lorsqu'on supprime la contraction, en laissant les exposants fixes, alors que les gains en énergie dans ces deux processus sont, eux, pratiquement égaux.

B. Variation en fonction de la distance interatomique

1. Une gaussienne par atome

Le Tableau 2 donne les valeurs obtenues pour les énergies et les facteurs multiplicatifs. Avec une bonne approximation, α_{opt} obéit à la formule:

$$\alpha_{\text{opt}}(D) = 0,63 + 2,5 e^{-0,82 D}.$$

L'allure de la variation de α_{opt} en fonction de D est très semblable à celle obtenue par d'autres auteurs [8, 9] sauf que pour D tendant vers l'infini α_{opt} ne tend pas vers 1. Ceci est dû [8] au fait que la méthode ne fournit pas les bons produits de dissociation pour D infini. Pour la même raison, la limite de l'énergie pour D infini est très supérieure à l'énergie de deux atomes séparés.

La limite pour D nul est $\alpha_{\text{opt}}(0) = 3,13$ ce qui fournit pour l'atome d'hélium un $\xi_s = \sqrt{3,13} = 1,77$ légèrement supérieur à ce que donne la règle de Slater.

Tableau 2. *Energies et facteurs multiplicatifs optimaux pour 1 gaussienne par atome*

Distance inter-atomique D (u.a.)	ENO ^a (u.a.)	E_{opt} (u.a.)	α_{opt}	$0,63 + 2,5 e^{-0,82 D}$
0,5	(+0,0989)	-0,1523	2,32	2,29
1,0	-0,7806	-0,8849	1,74	1,73
1,2	-0,8857	-0,9507	1,55	1,56
1,40161	-0,9396	-0,9763	1,425	1,42 ₂
1,6	-0,9618	-0,9809	1,28	1,30
2,0	-0,9566	-0,9588	1,11	1,11 ₅
3,0	-0,8607	-0,8669	0,87	0,84 ₄
5,0	-0,6921	-0,7307	0,67	0,67
10,0	-0,5987	-0,6257	0,64 ₅	0,63 ₈

^a Energie non optimisée, c'est-à-dire avec l'exposant donné par Huzinaga pour l'atome libre.

Tableau 3. Variation avec la distance pour des bases contractées^a

Distances (u.a.)	2G CNO ^b	2G CO	3G CNO	3G CO
1,2	-1,0278	-1,0865	-1,0535 ₇	-1,1130 ₅
1,4	-1,0617	-1,0974	-1,0856 ₅	-1,1220 ₁
1,6	-1,0719	-1,0925	-1,0937 ₆	-1,1148 ₆
1,8	-1,0684		-1,08849	-1,0996 ₁
2,0		-1,0607		

^a Energies en u.a.

^b Les bases sont désignées par la notation nG ou ou
NC NO

n est le nombre de gaussiennes par atome;

C signifie contracté, NC non contracté,

O signifie optimisé, NO non optimisé, c'est-à-dire exposants d'Huzinaga.

Ainsi les bases du Tableau 4 seront notées 2G NCNO et 2G NCO.

Tableau 4. Variation avec la distance pour 2 gaussiennes non contractées

Distances (u.a.)	ENO ^a (u.a.)	$\alpha_{\text{opt}} \text{ prévu}^b$	α_{opt}	E_{opt} (u.a.)
1,2	-1,0820 ₆	1,38	1,37	-1,0888 ₂
1,4	-1,0943 ₃	1,29	1,29	-1,0987 ₄
1,6	-1,0899 ₄	1,20	1,21	-1,0928 ₂
1,8	-1,0770 ₆	1,13	1,16	-1,0788 ₀

^a Cf. note a du Tableau 2.

^b Voir texte.

2. Cas de 2 et 3 gaussiennes par atome

Les Tableaux 3 et 4 donnent les résultats obtenus pour des distances interatomiques entourant la distance d'équilibre dans les cas contracté (avec 2 et 3 gaussiennes par atome) et non contracté (avec 2 gaussiennes par atome). Dans les cas contractés, on constate que, pour chaque distance, le facteur multiplicatif optimal est très voisin du facteur trouvé pour 1 gaussienne par atome (Tableau 2). Dans le cas non contracté, on a calculé $\alpha_{\text{opt}} \text{ prévu}$ en appliquant la formule en (1):

$$\alpha_{\text{opt}} \text{ prévu} (2, D) = 1 + \frac{\alpha_{\text{opt}} (1, D) - 1}{\sqrt{2}}.$$

L'accord que montre le Tableau 4 entre la valeur trouvée et la valeur prévue confirme la validité de la formule du [1].

3. Grandeurs déduites

Pour chacune des bases envisagées, on a déterminé un polynôme du 3^e degré passant par 4 points entourant la distance d'équilibre. On en a déduit la distance d'équilibre, la constante de force, l'énergie à l'équilibre, d'où l'énergie

Tableau 5. *Grandeurs déduites de la fonction d'onde*

Calcul	1G O ^a	1G NO	2G NCO	2G NCNO	2G CO	2G CNO	3G CO	3G CNO		
Re (Å)	0,82	0,93 ₂	0,745	0,77	0,755	0,86	0,738	0,845		
ke (10 ⁵ dyn/cm)	5,78	5,34	5,95	5,87	5,82	5,0	6,3	5,3		
Ee (u.a.)	0,9811	0,9660	-1,0988	-1,0944	-1,0976	-1,0721	-1,12202	-1,0938		
Energie des atomes séparés (u.a.)	0,8488	0,8488	0,9716	0,9716	0,9716	0,9716	0,9939 ₆	0,0039 ₆		
Energie de liaison (eV)	3,6	3,18	3,46	3,35	3,43	2,73	3,49	2,7		
Calcul	STO SCF ^c [11]			STO CI ^c [11]			Best limited MO ξ optimisés [12]		Expérience [13]	
Re	0,848			0,883			0,736 ₇		0,741	
ke	5,046			3,871			6,369		5,741	
Energie de liaison	2,696			3,044			3,6 ^b		4,74	

^a Cf. note b du Tableau 3.^b Energie à l'équilibre -1,132 12 U.A.^c Calculs LCAO MO en base minimale à l'aide des orbitales (1s_a + 1s_b) et (1s_a - 1s_b) avec ζ = 1.

de liaison en soustrayant l'énergie des atomes séparés calculée avec le même nombre de gaussiennes, les exposants étant ceux qui conviennent à l'atome libre [2]. Les résultats sont donnés dans le Tableau 5. L'emploi d'un polynôme d'interpolation donne des résultats peut-être un peu moins précis que le calcul direct des dérivées de l'énergie [10,11], mais nous pensons que l'approximation ainsi obtenue est suffisante pour effectuer des comparaisons.

Il résulte de l'examen du Tableau 5 que l'optimisation des exposants améliore considérablement les choses. La distance interatomique que les calculs non optimisés donnent systématiquement trop grande se rapproche beaucoup de la valeur expérimentale lorsqu'on la calcule en optimisant les exposants. C'est aussi le cas lorsqu'on utilise des orbitales de Slater [12].

L'énergie de liaison est elle aussi améliorée. Partant d'une valeur voisine de 2,7 eV, ce qui est assez mauvais, on atteint presque la limite de ce que peut donner la méthode Hartree-Fock [7]. La meilleure valeur obtenue l'est, paradoxalement, pour 1 gaussienne par atome; ceci est dû à ce que, avec une seule gaussienne, l'énergie de l'atome libre est très mauvaise alors que, pour la molécule, la base relative à un atome est «enrichie» par la fonction portée par l'autre atome: ainsi lorsque la base est aussi réduite, l'atome libre est en quelque sorte plus défavorisé que la molécule, ce qui augmente l'énergie de liaison.

En ce qui concerne la constante de force de la liaison, on constate que les calculs à exposants non optimisés donnent une valeur très sensiblement trop faible sauf le calcul «2G NCNO» où, comme on l'avait déjà remarqué, la suppression de la contraction améliore les choses. L'optimisation des exposants produit dans tous les cas une augmentation de k_e . C'est pour une gaussienne par atome que l'on obtient la meilleure valeur: elle est remarquablement proche de la valeur expérimentale alors que, pour n plus grand, le résultat trouvé est trop grand. Mais cet accord obtenu pour $n=1$ est probablement fortuit et ne signifie pas que le calcul avec $n=1$ soit meilleur que le calcul avec $n=3$. En effet, il est normal qu'un traitement SCF donne une valeur de k_e trop grande, c'est-à-dire pour la courbe de dissociation une courbure au minimum trop accentuée: un traitement d'interaction de configurations abaissant l'énergie à l'infini ne peut en effet que diminuer cette courbure: la valeur de k_e diminue [11] lorsqu'on effectue un traitement CI. On peut donc espérer obtenir une bonne valeur par un tel traitement joint à une optimisation des exposants.

3. Conclusions

Les résultats précédents montrent clairement l'intérêt de l'optimisation des exposants. Les gains sont sensibles tant en énergie qu'en qualité de la fonction d'onde. Dans l'exemple de la molécule d'hydrogène, on a pu avec des bases très réduites obtenir des résultats satisfaisants pour les grandeurs physiques qu'on a examinées. L'inconvénient de ce processus réside dans son coût en temps de calcul si l'on veut l'appliquer à de grosses molécules. L'étude du comportement de la fonction d'onde en fonction des exposants conduira peut-être à dégager des lois qui permettront soit de déterminer des ensembles d'exposants standards convenant à un atome dans une situation chimique type, soit d'être capable de

déterminer les exposants optimaux pour un n grand, connaissant les exposants optimaux pour n plus petit.

Le problème du choix entre l'optimisation des exposants et l'utilisation de bases non contractées est difficile à résoudre. Il est à noter que les calculs de molécules assez grosses sont presque toujours obligés d'avoir recours à un certain degré de contraction, pour des raisons de temps. Pour la même raison l'emploi de bases trop étendues est difficile, d'autant qu'il faudrait avoir recours à de très grandes valeurs de n pour être sûr que l'optimisation des exposants n'apporte plus rien. (D'après la formule du [1], le facteur d'échelle vaut encore 1,1 pour $n = 16$.)

Les résultats obtenus pour $n = 1$ ne sont cependant pas suffisants pour justifier l'emploi de «bases minimales de gaussiennes». En particulier la densité électronique le long de la liaison est trop mal représentée par une telle base et il est à craindre que les populations électroniques que fournirait une telle base soient imprécises. Un juste milieu pourrait être l'emploi déjà suggéré par Hehre *et coll.* [3] de 3 gaussiennes par orbitale de Slater, ce qui nous a fourni d'excellents résultats pour l'hydrogène.

Remerciements. Nous tenons à remercier bien sincèrement Mme A. Pullman et M. G. Berthier pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références

1. David, D. J., Mely, B.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 145 (1970).
2. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
3. Hehre, W. J., Stewart, R. F., Pople, J. A.: *Symposia Faraday Society* **2**, 15 (1968); — *J. chem. Physics* **51**, 2657 (1969).
4. Hirschfelder, J., Linnett, J.: *J. chem. Physics* **18**, 130 (1950); voir aussi: Coulson: *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1479 (1937).
5. Milltié, Ph.: Communication personnelle.
6. David, D. J.: IBMOL CDC 6600 version. Publication du Centre de Calcul de l'ENSJF, Paris, 1969. Le programme, qui peut aussi fonctionner sur CDC 6400, est disponible sur demande.
7. Coulson, C. A.: *Proc. Cambridge phil. Soc.* **34**, 204 (1938).
8. Murrell, J. N., Silk, C. L.: *Symposia Faraday Soc.* **2**, 84 (1968).
9. Rosen, N.: *Physic. Rev.* **38**, 2105 (1931).
Wang, S. C.: *Physic. Rev.* **31**, 579 (1928).
Coulson, C. A.: *Valence*, p. 121. Oxford: Univ. Press 1961.
10. Allavena, M.: Thèse, Paris (1966).
11. Bratoz, S., Bessis, G.: *J. chem. Physics* **56**, 1042 (1959).
12. Fraga, S., Ransil, B. J.: *J. chem. Physics* **35**, 669 (1961).
13. Teal, G. K., McWood, G. E.: *J. chem. Physics* **3**, 760 (1935).
Crawford, F. H., Jorgensen, T.: *Physic. Rev.* **47**, 932 (1935); — *Physic. Rev.* **49**, 745 (1936).

Professeur D-J. David
Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.
24, rue Lhomond
F-75 Paris 5è