

## Détermination de bases de Gaussiennes optimales pour les molécules

### III. Remarques sur les bases atomiques de départ et application à la molécule de méthane\*

D.-J. DAVID

Centre de Calcul de l'E.N.S.J.F., 1, rue Maurice Arnoux, F-92-Montrouge

Reçu le 18 mai 1971

#### *Determination of Optimized Gaussian Bases for Molecules*

##### *III. Remarks on the Starting Atomic Bases and Application to Methane*

An atomic ( $6s\ 3p$ ) basis has been determined for carbon, yielding, for the atom, the same energy as Whitman-Hornback's ( $6s\ 3p$ ) basis, but leading to a much better energy for the methane molecule, and making contraction easier. Then, scaling factors to be applied to the exponents of hydrogen and carbon which minimize the energy of methane have been determined and it is shown that complete exponent optimization improves considerably the energy and gross atomic populations.

On a déterminé une base atomique ( $6s\ 3p$ ) pour le carbone donnant, pour l'atome, la même énergie que la base  $6s\ 3p$  de Whitman-Hornback [7], mais conduisant à une énergie bien meilleure pour la molécule de méthane, et présentant des propriétés plus favorables du point de vue de la contraction. On a ensuite déterminé les facteurs d'échelle à appliquer aux exposants du carbone et de l'hydrogène pour minimiser l'énergie de la molécule de méthane et on montre que l'optimisation complète des exposants améliore considérablement l'énergie et les populations atomiques.

Für Kohlenstoff wurde eine Basis ( $6s, 3p$ ) bestimmt, die für das Atom dieselbe Energie ergibt wie diejenige ( $6s, 3p$ ) von Whitman und Hornback, aber für das Methanmolekül zu einer wesentlich besseren Energie führt und gleichzeitig die Kontraktion erleichtert. Es wurden Gewichtungsfaktoren für die Exponenten des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs bestimmt, um die Energie des Methanmoleküls zu minimisieren. Es zeigt sich, daß eine vollständige Optimierung der Exponenten sowohl die Energie als auch die Ladungsdichten wesentlich verbessert.

#### 1. Introduction

Poursuivant la recherche commencée avec l'hydrogène [1, 2], et visant à apprécier l'importance de l'optimisation des exposants dans les calculs moléculaires à l'aide de fonctions atomiques gaussiennes, et à dégager, s'il y a lieu, les lois de cette optimisation, on a pensé que le cas du méthane était un des premiers à considérer.

En effet, cette molécule est une des plus typiques de la chimie organique, et l'une des plus étudiées en chimie théorique, ce qui permet d'avoir beaucoup de points de comparaison, en particulier les calculs en base minimale de Slater de Pitzer [3].

D'autre part, en se fondant sur les résultats de [1] et [2], on est conduit à effectuer l'optimisation des exposants en les répartissant en groupes formant des

\* Présenté au Kolloquium der Physikalisch-Chemischen Institute der Technischen Universität Berlin.

orbitales de Slater de référence et en appliquant un facteur d'échelle valable pour chaque groupe. Les gaussiennes de chaque groupe sont déterminés sur des critères énergétiques et non en cherchant à réaliser une représentation spatiale de l'orbitale de référence. On prévoit ainsi un facteur d'échelle pour l'orbitale 1s des hydrogènes, pour les orbitales 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> du carbone etc... Comme la formation de la molécule de méthane met en jeu une hybridation  $sp^3$  pour le carbone, on prévoit qu'il y aura un facteur unique pour les orbitales 2s et 2p, ce qui diminue fortement le nombre de paramètres à considérer.

Les fonctions faisant partie d'un groupe peuvent être contractées ou non, mais, par le fait même qu'elles sont groupées sous un même facteur d'échelle, elles doivent être capables de représenter une orbitale de référence (de type Slater ou non), et par suite elles doivent pouvoir être contractées entre elles, le facteur d'échelle ayant pour seule action de dilater ou rétracter l'orbitale de référence. Il en résulte que les problèmes d'optimisation des exposants sont – comme on l'a déjà vu en [2] – très liés aux questions de contraction. (Pour plus de détails sur la théorie de la contraction, voir [4] ou [5].) Comme, de plus, on désire établir des résultats valables pour différentes molécules, il faut que les résultats s'appliquent déjà à l'atome libre, donc que les groupes d'optimisation soient des groupes de contraction valables pour l'atome libre.

D'autre part, si les fonctions qui font partie des groupes 1s des hydrogènes et 2p du carbone sont définies sans ambiguïté, il n'en est pas de même de la répartition des gaussiennes de type s entre la couche 1s et la couche 2s du carbone. On est donc conduit à chercher cette répartition dans l'atome de carbone libre.

Enfin, les facteurs d'échelle que l'on cherche à déterminer sont définis pour autant que les exposants de départ le sont. Or le problème de l'optimisation des exposants des bases atomiques de gaussiennes est un problème à minima multiples très délicat [6–8].

C'est pourquoi on est conduit à examiner d'abord les différentes bases atomiques d'où l'on peut partir.

## 2. Bases atomiques de départ

On utilisera une base 3s pour les hydrogènes, 6s 3p pour le carbone en vertu des résultats de Hehre et coll. [9, 10] selon lesquels 3 gaussiennes par orbitale de référence donnent déjà des valeurs convenables. On utilisera pour les hydrogènes les exposants optimaux donnés par Huzinaga [6]. On utilisera pour les orbitales p du carbone les exposants de Whitman-Hornback [7], tenant pour acquise l'assertion de ces auteurs selon laquelle il existe une certaine indépendance entre les fonctions s et p optimales pour un atome et ce, tant pour leurs nombres respectifs que pour les valeurs des exposants.

Le problème plus délicat est celui des orbitales s du carbone. Pour répartir celles-ci entre les couches 1s et 2s, on examine les rapports  $\frac{C_{1s}^i}{C_{2s}^i}$  ( $C_{1s}^i$  = coefficient de l'orbitale 1s sur la gaussienne i,  $C_{2s}^i$  = coefficient de l'orbitale 2s sur la même gaussienne i). Les gaussiennes pour lesquelles ces rapports prennent des valeurs voisines peuvent être contractées ensemble et, par suite, forment les groupes cherchés.

Tableau 1. Valeurs des rapports  $\frac{C_{1s}^i}{C_{2s}^i}$  pour différentes bases. (Les exposants sont supposés rangés en ordre décroissant pour toutes les bases — Les accolades délimitent les groupes.)

Base	3s [7]	5s [7]	6s [7]	6s (ce travail)
	-4,3}	-4,7 }	-4,9 }	-4,9 }
	-3,05}	-4,85}	-4,4 }	-4,6 }
	1/20}	-3,6 }	-4,8 }	-5,0 }
		-3 }	-2,8 }	-3,35}
		1/50}	-4,05}	-3,15}
			1/120}	1/58}
Base	7s [7]	7s [8]	9s [6]	10s [6]
	-4,8 }	-4,7 }	-4,7 }	-4,5 }
	-4,6 }	-4,55}	-4,6 }	-4,7 }
	-4,4 }	-4,5 }	-4,65}	-4,6 }
	-3,65}	-3,65}	-4,3 }	-4,55}
	-2,3 }	-2,4 }	-4 }	-4,2 }
	1/12}	1/15}	-2,5 }	-3,55}
	-1/78}	-1/60}	-2,75}	-2,05}
			1/290 }	1/2 }
			1/1330}	-1/90 }
				1/200 }

Il est intéressant d'examiner ces rapports pour différentes valeurs du nombre de gaussiennes. C'est pourquoi nous les donnons dans le Tableau 1 pour les bases 3s (1p), 5s (2p), 6s (3p), 7s (3p) de Whitman-Hornback [7], 7s (3p), de Roos et Siegbahn [8], 9s (5p) et 10s (6p) d'Huzinaga [6], ainsi que pour la base 6s (3p) que nous utiliserons par la suite.

On voit alors plusieurs choses:

1°) Les fonctions se répartissent bien en groupes caractérisés par des valeurs de  $\frac{C_{1s}}{C_{2s}}$  qui se retrouvent quel que soit le nombre de gaussiennes utilisées. Ceci confère à ces groupes un certain sens physique compte tenu de ce que les résultats utilisés ici ont été déterminés par optimisation de l'énergie conformément au principe variationnel tant pour les exposants que pour les coefficients (que l'absence de contraction laissait libres de varier suivant le processus SCF). On peut donc dire que pour obtenir la meilleure énergie — pour l'atome libre — avec un nombre donné de gaussiennes — celles-ci se répartissent en un groupe ayant  $\frac{C_{1s}}{C_{2s}} \simeq -4,5$ ; un groupe ayant  $\frac{C_{1s}}{C_{2s}} \simeq -3$  et un groupe ayant  $\left| \frac{C_{1s}}{C_{2s}} \right| \ll 1$ .

2°) On a trois groupes et non pas deux: un groupe 1s franc, un groupe 2s franc et un groupe intermédiaire où l'orbitale 1s est majoritaire mais où l'orbitale 2s joue tout de même un rôle. Ceci représente une différence majeure avec les calculs où l'on cherche à représenter une base minimale de Slater par des com-

binaisons de gaussiennes déterminées d'après des critères soit spatiaux [9, 10], soit énergétiques [11], et où l'on n'a, par suite, que deux groupes.

3<sup>o</sup>) Une autre différence avec les calculs évoqués ci-dessus est que l'orbitale 2s est assez pauvrement représentée dans notre base 6s où elle ne dispose de façon franche que d'une seule gaussienne, au lieu de la répartition 3 + 3 des Réf. [9], [10] et [11] et a fortiori si on la compare avec les calculs où l'on attribue deux groupes à l'orbitale de valence [12]. Mais, pour un nombre donné de gaussiennes, c'est notre répartition en 3 groupes qui a le meilleur « rendement » du point de vue de l'énergie totale. Il est normal que l'optimisation de l'énergie « favorise » la couche 1s puisque celle-ci porte la plus grande part de l'énergie. On peut en revanche se demander si, pour les calculs moléculaires, il n'y a pas un certain déséquilibre par rapport aux 3 fonctions *p* et aux 3 fonctions *s* des hydrogènes. Ceci entraînerait à réviser l'assertion de la Réf. [7] selon laquelle on devrait avoir pour les atomes de la première ligne un nombre de fonctions *s* double du nombre de *p*. Les calculs de la Sect. 3 montrent que ce n'est pas très nuisible, du moins pour les propriétés étudiées.

Si l'on veut éviter ce déséquilibre il est intéressant de regarder sur le Tableau 1 comment évoluent les groupes lorsqu'on augmente le nombre de gaussiennes. On voit que jusqu'à 6 gaussiennes, le groupe 2s n'a qu'une fonction: les augmentations « profitent » aux autres groupes. De 7 à 9 gaussiennes, le groupe 2s a 2 fonctions, les augmentations ne servant qu'à améliorer le groupe 1s. Par suite, pour des calculs moléculaires où l'on ne cherche pas la meilleure représentation des couches internes, l'emploi de 7 gaussiennes – plus économique que 8 ou 9 – fournit probablement une représentation aussi bonne pour les couches de valence. Ces 7 fonctions *s* sont à apparier avec 2 ou 3 fonctions *p* et 2 ou 3 fonctions *s* sur les hydrogènes. Le nombre 3 fournit probablement le meilleur équilibre car la couche 2s fait tout de même un peu intervenir les fonctions du groupe intermédiaire. Ceci est peut-être une explication du succès des bases 7s 3p [8, 13, 14].

4<sup>o</sup>) Les considérations précédentes sont d'autant plus suggestives que les groupes sont mieux délimités et plus homogènes (c'est-à-dire à rapports  $\frac{C_{1s}}{C_{2s}}$  plus voisins). De ce point de vue, la base 9s d'Huzinaga est particulièrement bien conditionnée; la base 6s [7] comporte au contraire une anomalie dans le groupe intermédiaire. C'est pourquoi on a cherché à déterminer une base 6s donnant une énergie aussi basse, mais ayant en même temps des groupes mieux délimités. On voit sur le Tableau 1 qu'on y est parvenu avec la base d'exposants (995,0; 160,0; 40,0; 12,0; 3,7; 0,2903). (On conserve pour les fonctions *p* les valeurs de la Réf. [7].) Ce qui est remarquable c'est que notre base – déterminée par interpolations empiriques – donne pour l'atome libre une énergie de – 37,61650 u.a. très comparable à celle qu'on obtient avec la base 6s 3p de Whitman-Hornback, (– 37,61645 u.a.), mais que pour le méthane, elle est bien meilleure (– 40,126495 u.a. contre – 40,124832 u.a.).

Il semble donc que des critères de commodité tel que celui de la délimitation en groupes puissent aider considérablement à résoudre le problème des minima multiples rencontré dans l'optimisation des bases atomiques gaussiennes: ainsi pour la base 6s on voit que les exposants qui donnent une délimitation en groupes

plus nette, donnent en même temps une énergie bien meilleure pour le méthane, alors que l'énergie de l'atome de carbone libre change de façon négligeable.

On présentera ailleurs une étude plus systématique des bases atomiques. On trouve d'ailleurs d'autres régularités dans les bases déterminées dans les Réfs. [6], [7] et [8]. Elles sont résumées dans les Tableaux 2 et 3. On voit que l'on passe d'une base valable pour le carbone à une base valable pour l'azote en multipliant chaque exposant par un facteur à peu près constant  $\frac{\alpha_{iN}}{\alpha_{iC}} \simeq 1,4$  et ceci pour les

couches 1s, 2s et 2p. D'autre part, si l'on étudie la suite des rapports  $\frac{\alpha_i}{\alpha_{i+1}}$  entre exposants consécutifs des groupes 1s d'une même base pour le carbone, on obtient – quel que soit le nombre de fonctions – des valeurs appartenant à-peu-près à une même suite décroissante. On obtient approximativement la même suite de nombres si l'on fait la même opération sur les exposants obtenus par Huzinaga [6], pour représenter une orbitale 1s de Slater par des combinaisons de gaussiennes.

Tableau 2. Rapports  $\frac{\alpha_{iN}}{\alpha_{iC}}$  entre exposants homologues pour l'azote et le carbone

Base	2s [7]	3s [7]	4s [7]	5s [7]	6s [7]	
	1,4	1,38	1,4	1,45	1,43	
	1,45	1,39	1,39	1,44	1,48	
		1,42	1,4	1,42	1,43	
			1,43	1,42	1,4	
				1,42	1,4	
					1,41	
Base	7s [7]	7s [8]	8s [7]	9s [6]	10s [6]	
	1,6	1,44	1,8	1,4	1,44	
	1,55	1,46	1,4	1,4	1,43	
	1,45	1,45	1,4	1,4	1,43	
	1,38	1,44	1,4	1,41	1,43	
	1,37	1,43	1,4	1,41	1,42	
	1,3	1,46	1,42	1,41	1,43	
	1,3	1,43	1,36	1,42	1,42	
			1,34	1,38	1,42	
				1,41	1,46	
				1,39	1,45	
					1,42	
Base	2p [7]	3p [7]	3p [8]	4p [7]	5p [6]	6p [6]
	1,5	1,47	1,42	1,36	1,47	1,42
	1,48	1,47	1,44	1,38	1,49	1,46
		1,48	1,43	1,4	1,49	1,51
				1,39	1,47	1,4
					1,4	1,49
						1,48

Tableau 3. Rapports  $\frac{\alpha_i}{\alpha_{i+1}}$  entre exposants consécutifs (supposés rangés en ordre décroissant) dans différentes bases pour le carbone (A) et dans différentes représentations d'une orbitale 1s de Slater (B)

Nombre de gaussiennes	3 [7]	4 [7]	5 [7]	6 [7]	6 <sup>a</sup>	7 [7]	7 [8]	8 [7]	9 [6]	10 [6]
A <sup>b</sup>	6,9	6,65	6,45	6,5	6,23	6,2	6,8	6,8	6,7	6,78
	21,5*	4,7	4,3	4,1	4,0	4,0	4,5	4,5	4,35	4,53
		16,7*	3,6	3,35	3,33	3,37	3,8	3,6	3,44	3,65
			13,0*	2,93	3,24	3,2	3,34	3,15	3,0	3,13
				9,8*	12,7*	6,2*	7,1*	2,87	2,8	2,86
						3,3	3,27	4,55*	2,62	2,68
								3,3	3,97*	3,3*
									3,25	2,64
										2,97
Nombre de gaussiennes	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
B [6]	6,6	6,6	6,65	6,65	6,7	6,67	6,7	6,8	6,77	
		4,5	4,45	4,4	4,4	4,46	4,44	4,44	4,48	
			3,7	3,55	3,5	3,62	3,56	3,6	3,65	
				3,15	3,0	3,15	3,13	3,19	3,15	
					2,73	2,8	2,8	2,77	2,8	
						2,56	2,56	2,47	2,58	
							2,35	2,36	2,44	
								2,4	2,34	
									2,8	

<sup>a</sup> Base 6s déterminée dans ce travail.

<sup>b</sup> Les \* marquent la frontière entre le 2<sup>e</sup> groupe 1s et le groupe 2s.

### 3. Calculs sur la molécule de méthane

Nous avons effectué nos calculs pour une distance C–H de 2,05 u.a., ce qui est très proche de la valeur expérimentale de  $r_e$  [15].

L'optimisation des exposants a été faite en appliquant un facteur d'échelle pour chaque groupe défini précédemment :

$$\alpha_{1S}, \alpha_{1S'}, \alpha_{2S} = \alpha_{2Px} = \alpha_{2Py} = \alpha_{2Pz} = \alpha_C \quad \text{et} \quad \alpha_H.$$

Les valeurs optimales de  $\alpha_{1S}$  et  $\alpha_{1S'}$  se sont avérées très proches de 1 dans tous les cas (jamais plus de 3% d'écart) et les valeurs optimales procurent des gains en énergie négligeables. Nous avons donc fixé  $\alpha_{1S} = \alpha_{1S'} = 1$ .

Les Tableaux 4 et 5 résument les résultats obtenus aux différentes étapes de l'optimisation pour l'énergie totale  $E$ , l'énergie de liaison  $E_l$ , les énergies des orbitales, le coefficient du viriel  $v$ , la charge nette  $q_H$  (au sens de Mulliken) sur chaque hydrogène et la constante de couplage en résonance quadrupolaire nucléaire  $Q$  qu'on aurait pour  $\text{CH}_3\text{D}$ , dans les cas non contracté (Tableau 4) et contracté (Tableau 5).

Dans le cas non contracté, on a effectué aussi l'optimisation de  $\alpha_H$  seul mais avec, pour le carbone, les exposants de Whitman-Hornback [7]. (Les exposants 2s et 2p sont les mêmes dans les deux bases.)

Tableau 4. *Optimisation dans le cas non contracté*

Grandeurs <sup>a</sup>	Valeurs de départ	Optimisation de $\alpha_H$ seul	Optimisation complète
$\alpha_C$	1	1	1,43
$\alpha_H$	1	1,23 (1,23)	1,13
$E$	-40,126495 (-40,124832) <sup>b</sup>	-40,128250 (-40,126511)	-40,141324
$E_t$	0,5221 (0,5205)	0,5238 (0,5222)	0,5369
$E(1a_1)^c$	-11,240587	-11,237778	-11,209515
$E(2a_1)$	-0,943990	-0,943049	-0,946796
$E(1t_2)$	-0,545925	-0,543921	-0,540237
$v$	-2,0037 (-2,0049)	-2,0032 (-2,0044)	-1,9992
$q_H$	0,1727 (0,1715)	0,1764 (0,1740)	0,0333
$Q$	229,4 (229,4)	227,6 (227,8)	237,96

<sup>a</sup> Les valeurs sont données en u.a., sauf pour  $Q$  qui est en  $kH_Z$ . Les notations sont expliquées dans le texte.

<sup>b</sup> Les valeurs entre parenthèses sont celles que l'on obtient avec les exposants de Whitman-Hornback pour les 2 groupes 1s du carbone.

<sup>c</sup>  $E(1a_1)$  désigne l'énergie de l'orbitale moléculaire  $1a_1$  etc. ...

Tableau 5. *Optimisation dans le cas contracté*

Grandeurs <sup>a</sup>	Valeurs de départ	Optimisation de $\alpha_H$ seul	Optimisation complète
$\alpha_C$	1	1	1,22
$\alpha_H$	1	1,8	1,47
$E$	-40,016923	-40,115512	-40,130575
$E_t$	0,4125	0,5111	0,5261
$E(1a_1)$	-11,393355	-11,259557	-11,206408
$E(2a_1)$	-1,006099	-0,946386	-0,945353
$E(1t_2)$	-0,593518	-0,543355	-0,541039
$v$	-2,0222	-2,0056	-1,9989
$q_H$	0,2052	0,236	0,0713
$Q$	277,6	244,3	235,8

<sup>a</sup> Cf. note <sup>a</sup> du Tableau 4.

Le facteur  $\alpha_{H \text{ opt}}$  est le même avec les deux bases, mais l'énergie est assez nettement meilleure avec notre base et, comme nous l'avons déjà vu, l'écart est beaucoup plus grand pour la molécule que pour l'atome isolé. C'est pourquoi, par la suite, nous avons utilisé uniquement notre base.

Le Tableau 6 présente un certain nombre de résultats obtenus par d'autres auteurs à l'aide des bases suivantes:

— base minimale de Slater non optimisée (1) ou optimisée (2) [3].

— base minimale de Slater où chaque orbitale de Slater est représentée par une combinaison linéaire fixée de 3 gaussiennes déterminée à l'aide d'un critère énergétique, sans optimisation des exposants (3) ou avec optimisation de  $\alpha_H$  (4) [11].

— base minimale de Slater où chaque orbitale est représentée par une combinaison de 3 gaussiennes choisies, cette fois, sur critères spatiaux (méthode des

moindres carrés). Pour la base (8) les exposants du carbone sont déterminés par les règles de Slater, et  $\zeta_{\text{H}} = 1,2$ . La base (9) est obtenue après optimisation des exposants [9].

— base d'orbitales de Slater représentées par des gaussiennes: chaque couche de valence est représentée par une combinaison de 3 gaussiennes et 1 gaussienne à part; les couches internes sont représentées par une combinaison de 4 gaussiennes. Les combinaisons sont déterminées sur critères énergétiques avec utilisation de facteurs d'échelle standard pour la molécule (10) [12].

— base étendue de gaussiennes (C 7s 3p; H 3s) contractée en (C 4s 2p, H 2s) avec facteur d'échelle fixe pour l'hydrogène. La base (5) est dépourvue d'orbitales de polarisation, la base (6) comporte une orbitale 2p sur chaque hydrogène, la base (7) comporte une orbitale 2p sur chaque hydrogène et une orbitale 3d sur le carbone. Les exposants des orbitales de polarisation sont optimisés [16].

— base étendue de gaussiennes non contractées, non optimisées comportant sur le carbone: 6 gaussiennes 1s, 3 gaussiennes 2s ( $r^2 e^{-ar^2}$ ), 4 gaussiennes 2p de chaque direction et 3 fonctions sur chaque hydrogène (11) [17].

La première chose que l'on voit en comparant les Tableaux 4, 5 et 6 est que les énergies que nous avons obtenues se classent dans un bon rang: elles ne sont

Tableau 6. Résultats obtenus avec diverses bases<sup>a</sup>

Base	1 [3]	2 [3]	3 [11]	4 [11]	5 [16]	6 [16]	7 [16]
$r(\text{C-H})$	2,00	2,05	2,067	2,067			
$\alpha_{\text{C}}$ <sup>b</sup>	$\sim 1^{\text{c}}$	1,19	1	1	1	1	1
$\alpha_{\text{H}}$	1	1,40	1	1,55	1,25	1,25	1,25
$E$	-40,04437	-40,12822	-40,0043	-40,0590	-40,145	-40,170	-40,173
$E_l$		0,506	0,4532	0,5079			
$E(1a_1)$	-11,3357	-11,2049	-11,3931	-11,3073	-11,217	-11,221	-11,218
$E(2a_1)$	-0,9797	-0,9252	-0,9731	-0,9308	-0,945	-0,942	-0,941
$E(1t_2)$	-0,5877	-0,5384	-0,5732	-0,5322	-0,543	-0,541	-0,542
$v$	-1,9809	-2,00013	-2,0293	-2,0169			
$q_{\text{H}}$	0,151	0,019	0,158	0,173	0,184	0,038	0,064
$Q$		224					
Base	8 [9]	9 [9]	10 [12]	11 [17]	Exp.		
$r(\text{C-H})$	# 2,05	# 2,05	# 2,05	2,067	2,050 <sub>4</sub> [15]		
$\alpha_{\text{C}}$	$1^{\text{c}}$	1,19	$\sim 1,08^{\text{d}}$				
$\alpha_{\text{H}}$	1,44	1,42	$\sim 1,40^{\text{d}}$				
$E$	-39,7102	-39,7216	-40,13955	-40,1668	-40,526 [3]		
$E_l$			0,5055	0,478	0,625 [18]		
$E(1a_1)$				-11,21210			
$E(2a_1)$				-0,94206			
$E(1t_2)$				-0,54113			
$v$					-2		
$q_{\text{H}}$	0,129	0,022					
$Q$					210 $\pm$ 30 [19]		

<sup>a</sup> Voir note <sup>a</sup> du Tableau 4 – Les bases sont décrites dans le texte.

<sup>b</sup> Lorsque les fonctions sont de type Slater, on a tabulé les carrés des facteurs d'échelle (cf. [6] ou [1]).

<sup>c</sup> On a  $\alpha = 1$  lorsque les exposants sont optimaux pour l'atome libre. Lorsqu'on utilise les règles de Slater, on a seulement  $\alpha \sim 1$ .

<sup>d</sup> On a en fait 2 valeurs de  $\alpha$  (2 groupes par couche de valence). La valeur indiquée est leur moyenne.



depassées que par des bases significativement plus vastes que les nôtres. Les bases qui, en nombre total de gaussiennes sont les plus semblables aux nôtres, (bases (3), (4), et (9)) fournissent des énergies assez nettement plus hautes que ce que l'on obtient par optimisation de notre base dans le cas contracté. Ceci est simple à comprendre: lorsqu'au lieu de contraindre 6 gaussiennes à représenter une orbitale de Slater 1s et une orbitale de Slater 2s, on les laisse se répartir en groupes, on obtient une meilleure représentation de la couche interne, qui fournit la contribution la plus importante à l'énergie totale.

Une autre constatation est l'importance des gains en énergie réalisés grâce à l'optimisation: on atteint presque l'énergie obtenue avec la base (5), qui, il est vrai, est légèrement contractée. Le coefficient du viriel s'améliore au cours de l'optimisation. Les gains sont plus importants dans le cas contracté que dans le cas non contracté, ce qui corrobore la constatation déjà faite pour l'hydrogène [2]: l'optimisation des exposants compense dans une certaine mesure les pertes dues à la contraction.

Un autre aspect de cette compensation est la *convergence* des grandeurs obtenues dans le cas contracté et le cas non contracté qui, à mesure qu'on effectue l'optimisation, tendent vers des valeurs voisines. C'est en particulier le cas des énergies des orbitales qui tendent, dans le cas contracté comme dans le cas non contracté, vers des valeurs voisines de celles qu'on obtient avec les bases plus vastes (5), (6), (7) et (11). C'est aussi le cas du coefficient de couplage en résonance quadrupolaire nucléaire: on obtient, après optimisation, les deux valeurs très voisines:  $235,8 \text{ kH}_z$  et  $237,96 \text{ kH}_z$ , qui sont dans la marge de l'incertitude expérimentale  $210 \pm 30 \text{ kH}_z$ <sup>1</sup>.

Si l'on compare nos valeurs obtenues dans le cas contracté à celles de Pitzer (bases (1) et (2)) et à celles de Hehre et coll. (bases (8) et (9)), on voit que les résultats sont, somme toute, très analogues. Les facteurs d'échelle optimaux de Pitzer et de Hehre et coll. sont très voisins, ce qui est logique puisque Pitzer utilise une base minimale de Slater, que Hehre et coll. «simulent» par des combinaisons de gaussiennes. Les facteurs que nous obtenons sont assez voisins (1,22 contre 1,19<sup>2</sup> et 1,47 contre 1,40 ou 1,42). Les différences sont probablement dues à ce que notre base ne «simule» pas exactement une base minimale de Slater: on a d'abord 2 groupes 1s et les gaussiennes ne sont pas déterminées à l'aide de critères spatiaux. Les énergies des orbitales suivent une évolution analogue dans nos calculs et ceux de Pitzer; le coefficient du viriel s'améliore dans les deux cas, mais la variation se fait en sens contraires. Les charges nettes sur les hydrogènes – que nous analyserons ci-dessous plus en détail – évoluent de la même façon dans nos calculs et dans les Réfs. [3] et [9].

Les facteurs d'échelle optimaux trouvés sont très différents dans le cas non contracté et il ne semble pas qu'on puisse les relier au cas contracté par une loi analogue à celle de [1] et [2]. Ceci vient sans doute du fait que lorsque les coefficients du développement sont libres de varier, le problème est plus compliqué par suite du nombre plus élevé de paramètres. Il est d'autre part possible que le

<sup>1</sup> Il serait utile de disposer d'une valeur expérimentale plus précise.

<sup>2</sup> Les nombres que nous citons sont  $\left(\frac{\zeta_{\text{opt.}}}{r_{\text{atome}}}\right)^2$  car c'est le carré du facteur d'échelle des orbitales de Slater qui est applicable aux gaussiennes [2, 6].

déséquilibre déjà noté entre le groupe 2s du carbone (1 seule gaussienne) et les groupes 2p (3 gaussiennes) joue ici alors qu'il est masqué lorsque les 3 fonctions p sont contractées en 1 seule.

Enfin, il est intéressant de regarder ce que donne l'optimisation des exposants pour l'hydrogène seul: en effet, de nombreux auteurs appliquent des facteurs d'échelle aux hydrogènes seuls [11, 16], base (8) de la Réf. [9]. On voit alors que l'optimisation des exposants de l'hydrogène seul donne des résultats tout à fait différents de l'optimisation complète: l'énergie totale s'améliore beaucoup moins, les énergies de orbitales ne convergent pas du tout vers leurs valeurs finales, quant aux charges  $q_H$  elles varient en sens inverse de la variation obtenue par optimisation totale!

### Analyse de population

Les charges nettes que l'on trouve sur l'hydrogène lorsqu'on effectue une analyse de population au sens de Mulliken à partir d'une fonction d'onde calculée en base non optimisée varient souvent de 0,15 à 0,20 u.a. (cf. ce travail, les Réfs. [3, 9, 11, 16, 5] et les références qui sont citées dans cette dernière).

Les charges de Mulliken n'étant pas des observables, on ne peut les comparer à l'expérience. On ne peut que qualifier les valeurs obtenues de «raisonnables» ou non, compte tenu du sens chimique qu'on veut leur attribuer. On s'accorde généralement à considérer que les valeurs de 0,15 à 0,20 u.a. sont excessives [5, 16].

Il est alors intéressant de noter que dans tous les cas vus ici, l'optimisation complète des exposants fait décroître considérablement la valeur de  $q_H$ : de 0,151 à 0,021 u.a. dans la Réf. [3], de 0,129 à 0,022 u.a. dans la Réf. [9], de 0,173 à 0,033 dans notre cas non contracté et de 0,205 à 0,071 dans notre cas contracté. Il est très vraisemblable que les valeurs après optimisation soient «meilleures». Il faut noter que l'on obtient aussi une décroissance de  $q_H$  (de 0,184 à 0,064 et 0,038 u.a.) lorsqu'on ajoute des orbitales de polarisation [16]. Sur ce point, l'optimisation des exposants est en quelque sorte équivalente à l'addition d'orbitales de polarisation.

Le Tableau 7 qui contient une analyse plus précise des populations permet de se faire une idée du mécanisme de l'optimisation des exposants. En donnant aux orbitales de valence les rayons les plus favorables, l'optimisation des exposants favorise l'hybridation  $sp^3$  en faisant jouer le rôle le plus symétrique possible aux orbitales 2s et 2p du carbone. Cela se voit à ce que les populations 2s et 2p du

Tableau 7. Charges atomiques selon Mulliken

Calcul	Pitzer [3] optimisé	Ce travail cas non contracté			Ce travail cas contracté		
		Non optimisé	Optimisation de H	Optimisation complète	Non optimisé	Optimisation de H	Optimisation complète
H 1s <sup>a</sup>	0,981	0,827	0,824	0,967	0,795	0,764	0,929
C 1s	1,994	1,988	1,988	1,977	1,990	1,990	1,988
C 2s	1,131	1,356	1,359	1,034	1,319	1,309	1,107
C 2p <sup>x</sup> <sup>b</sup>	0,983	1,116	1,139	1,021	1,170	1,215	1,063

<sup>a</sup> Mêmes résultats sur chacun des 4 hydrogènes.

<sup>b</sup> Mêmes résultats pour C 2p<sub>y</sub> et C 2p<sub>z</sub>.

Tableau 8. Coefficients de la fonction d'onde

Calcul	Pitzer <sup>a</sup>		Ce travail (cas contracté)			
	Non optimisé	Optimisé	Non optimisé	H optimisé	Opt. complète	
O.M. O.A.						
1a <sub>1</sub>	H 1s	-0,00601	-0,00490	-0,01382	-0,01231	-0,01084
	C 1s	0,99514	0,99451	0,21932	0,21927	0,21913
	C 1s <sup>b</sup>			0,85025	0,85034	0,84892
	C 2s	0,02998	0,02660	0,03174	0,03057	0,03134
2a <sub>1</sub>	H 1s	0,12857	0,18837	0,37749	0,38434	0,49164
	C 1s	-0,20846	-0,21779	-0,03811	-0,03761	-0,03890
	C 1s			-0,21613	-0,21383	-0,22633
	C 2s	0,69980	0,59255	0,69391	0,69074	0,60360
1t <sub>2</sub>	H 1s	0,30513	0,31600	0,46552	0,45104	0,52605
	C 2p	0,58884	0,55589	0,62210	0,64711	0,58330

<sup>a</sup> à la distance C-H de 2,00 u.a.

<sup>b</sup> Coefficient de l'orbitale moléculaire (O.M.) sur l'orbitale atomique (O.A.) formée par le 2ème groupe 1s du carbone.

carbone sont plus voisines lorsque l'optimisation est faite. On le voit aussi sur les coefficients de la fonction d'onde donnés dans le Tableau 8: les coefficients de l'orbitale moléculaire 1a<sub>1</sub> sur 1s<sub>H</sub> et 2s<sub>C</sub> d'une part, de 1t<sub>2</sub> sur 1s<sub>H</sub> et 2p<sub>C</sub> d'autre part, s'équilibrent mieux après optimisation.

On n'a pas du tout ces résultats lorsqu'on n'effectue l'optimisation que sur les exposants de l'hydrogène: en particulier les charges nettes q<sub>H</sub> augmentent au lieu de diminuer comme elles le font lors de l'optimisation complète.

#### 4. Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes:

1°) L'optimisation des exposants procure des améliorations essentielles dans les calculs moléculaires tant pour les énergies que pour la qualité de la fonction d'onde. Comme on l'a déjà noté en [2], on rattrape en grande partie les inconvénients de la contraction. L'optimisation permet d'obtenir des résultats qui, sans elle, exigeraient une base plus vaste: on a en particulier obtenu des résultats analogues à ceux que Roos et Siegbahn [16] ont obtenus en ajoutant des orbitales de polarisation.

2°) L'optimisation des exposants ne donne de résultats convenables que lorsqu'elle est complète: l'optimisation des seuls exposants de l'hydrogène est insuffisante. En revanche les couches internes ne sont pratiquement pas touchées et on peut ne faire porter l'optimisation que sur les couches de valence.

Le processus d'optimisation est cependant assez coûteux et il serait intéressant de disposer de facteurs d'échelle standard adaptés à différentes situation chimi-

ques typiques. Il semble en particulier que dans le cas contracté, les facteurs d'échelle optimaux soient assez voisins des facteurs correspondants valables pour une base minimale de Slater.

3°) Les énergies optimales obtenues varient beaucoup en fonction de la base atomique de départ. A nombre total de gaussiennes égal, notre choix semble être un des meilleurs: il assure une énergie totale assez basse sans que ce soit au détriment des autres grandeurs pour lesquelles nous obtenons des résultats analogues à ceux des autres auteurs.

Notre base atomique est choisie comme suit: les exposants sont choisis de façon à minimiser l'énergie totale; les coefficients aussi, mais en étant totalement libres de varier suivant le processus SCF. En particulier il n'y a aucune contrainte imposant a priori la répartition des gaussiennes entre la couche 1s et la couche 2s: cette répartition résulte des coefficients obtenus. On voit alors qu'il y a répartition en 3 groupes, la couche 1s (qui est la plus importante en énergie) s'arrogeant 2 groupes. Dans le cas d'une base 6s, la couche 2s est représentée par une seule gaussienne: la répartition est donc très différente de la répartition 3 + 3 que l'on supposerait a priori.

4°) Le choix des bases de départ suppose une étude préalable sérieuse sur les calculs atomiques: il semble que l'on pourra mettre en évidence certaines régularités dans les bases atomiques optimales, telles que la répartition en groupes, le passage d'un atome à l'autre par facteur d'échelle, l'existence d'une suite standard pour les rapports entre exposants consécutifs. Ce dernier point est un perfectionnement des résultats de Csizmadia *et al.* [20] qui supposaient que les exposants sont en progression géométrique.

L'examen des groupes peut permettre de choisir le nombre de gaussiennes à utiliser: lorsque le nombre total de gaussiennes de type  $s$  est 5 6 7 8 9 et 10, les répartitions en groupes sont respectivement (2/2/1), (3/2/1), (3/2/2), (4/2/2), (5/2/2) et (5/2/3). On voit donc que lorsqu'on passe de 6s à 7s, le groupe 2s voit sa représentation passer de 1 fonction à 2 fonctions, ce qui donne un excellent équilibre à la base (7s 3p, H (3)). Cette base est à la fois économique et favorable: il faut passer à 10s pour avoir 3 fonctions dans le groupe 2s alors que les bases 8s et 9s ne procurent vraisemblablement pas d'amélioration dans la représentation de la couche de valence.

*Remerciements.* Nous tenons à remercier M. G. Berthier pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail et pour les conseils qu'il nous a donnés durant la rédaction du manuscrit. Les calculs ont été effectués à l'aide de la version CDC 6600 du programme IBMØL [21] que nous avons adaptée pour l'ordinateur IBM 360/75 du C.I.R.C.E. (C.N.R.S. Orsay).

## Références

1. David, D.-J., Mély, B.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 145 (1970).
2. — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **19**, 203 (1970).
3. Pitzer, R. M.: *J. chem. Physics* **46**, 4871 (1967).
4. Clementi, E., Davis, D. R.: *J. comput. Physics* **2**, 223 (1966).
5. David, D.-J.: Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle. Laboratoire de Physique de l'E.N.S., Paris (1967).
6. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
7. Whitman, D. R., Hornback, C. J.: *J. chem. Physics* **51**, 398 (1969).
8. Roos, B., Siegbahn, P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 209 (1970).

9. Hehre, W.J., Stewart, R.F., Pople, J.A.: *Symp. Faraday Soc.* **2**, 15 (1968).
10. — *J. chem. Physics* **51**, 2657 (1969).
11. Klessinger, M.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **15**, 353 (1969).
12. Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A.: *J. chem. Physics* **54**, 724 (1971).
13. Mély, B., Pullman, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 278 (1969).
14. Clementi, E., Clementi, H., Davis, D.R.: *J. chem. Physics* **46**, 4725 (1967); **46**, 4731 (1967); **46**, 4737 (1967).
15. Kuchitsu, K., Bartell, L.S.: *J. chem. Physics* **36**, 2470 (1962).
16. Roos, B., Siegbahn, P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 199 (1970).
17. Krauss, M.: *J. chem. Physics* **38**, 564 (1963).
18. Glockler, G.: *J. chem. Physics* **21**, 1242 (1953).
19. Caves, T., Karplus, M.: *J. chem. Physics* **45**, 1670 (1966).
20. Csizmadia, I.G., Harrison, M.C., Moskowitz, J.W., Sutcliffe, B.T.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **6**, 191 (1966).
21. David, D.-J.: IBMOL CDC 6600 version. Note technique du Centre de Calcul de l'E.N.S.J.F. Paris (1969).

Dr. D.-J. David  
Centre de Calcul de l'E.N.S.J.F.  
1, rue Maurice Arnoux  
F-92 Montrouge, France