

Application des orbitales atomiques perturbées au calcul de la constante de couplage entre les spins nucléaires de la molécule HD

Alain Delpuech, Jacques Paviot et Jean Hoarau

*Equipe de Recherche de Physicochimie Théorique Associée au C.N.R.S.,
Laboratoire de Chimie Physique A, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la
Libération, 33405 Talence, France*

*Application of Perturbed Atomic Orbitals in the Calculation of the Coupling Constant
between the Nuclear Spins of the Molecule HD*

Nuclear spin-spin coupling constant J_{HD} of the deuterated hydrogen molecule is determined by minimizing the self-coupling energy evaluated with the Gregson, Hall and Rees operator. The family of variational functions used is suggested by the form of the hydrogen-like atomic orbitals perturbed by this operator.

The comparison of the results with those previously obtained with a different family of functions shows that it is necessary for those calculations to use a perturbed function which is as perfectly adapted to the perturbation in the immediate neighbourhood of the nucleus, as in the remainder of the molecular domain.

Key words: Nuclear spin coupling constant of the HD molecule.

1. Introduction

Les énergies de couplage dont dérivent les constantes de couplage entre spins nucléaires, calculées dans la majeure partie des cas à l'aide de l'opérateur de contact de Fermi, ne sont pas des extrémums mais simplement des états stationnaires [1]. Il en résulte qu'un calcul variationnel correct des constantes de couplage nécessite la convergence de l'énergie totale du second ordre ou à défaut des énergies de self-couplage qui doivent être extrémales [2]. Cette convergence ne peut être atteinte qu'en utilisant une forme de fonction d'onde perturbée bien adaptée à la perturbation. L'emploi de l'opérateur de contact de Fermi pris sous sa forme habituelle [3] conduit alors à des énergies de self-couplage infinies, ce qui rend difficile la stabilisation de la fonction variationnelle. Pour pallier cette difficulté, il a été proposé [2, 4, 5, 6] de remplacer l'opérateur de Fermi par un opérateur présentant une singularité moins forte, par exemple par ceux définis par Blinder [7] ou Gregson, Hall et Rees [8]. Signalons que les énergies de self-couplage ainsi calculées, très éloignées des énergies que Pyykkö et coll. ont obtenu à l'aide d'un traitement relativiste [9], n'ont pas de sens physique. Leur détermination a seulement pour but d'assurer la convergence mathématique de l'énergie totale du second ordre, condition nécessaire à la stabilisation de la fonction d'onde perturbée, et par suite de l'énergie de couplage.

Bien que les énergies de self-couplage dépendent essentiellement de la partie de la fonction d'onde située au voisinage immédiat des noyaux et sont par conséquent très sensibles à la forme de l'opérateur de contact utilisé, les énergies de couplage n'en dépendent que très peu. On a d'ailleurs pu montrer qu'en éliminant une partie des singularités de l'équation

perturbée au premier ordre, on obtenait pratiquement les mêmes équations avec l'opérateur de Gregson, Hall et Rees et avec l'opérateur de Fermi [10].

Très peu de calculs ayant été jusqu'à présent réalisés dans cette voie nous explicitons dans ce travail les résultats obtenus dans le cas de la molécule d'hydrogène deutériée en utilisant l'opérateur de Gregson, Hall et Rees avec une nouvelle forme de fonction d'onde variationnelle. Cette fonction est une fonction de type L.C.A.O.M.O. ou Heitler-London construite à l'aide d'orbitales atomiques hydrogénoïdes perturbées. Les résultats sont comparés à ceux obtenus de manière analogue avec une fonction variationnelle de forme différente [5].

2. Expressions générales

La contribution la plus importante à la constante de couplage entre deux spins nucléaires N et N' provient de la perturbation du second ordre correspondant à l'opérateur de contact:

$$H^1 = \frac{4\beta^2 \hbar}{3} \sum_i (\gamma_N A_{iN} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I}_N + \gamma_{N'} A_{iN'} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I}_{N'}) \quad (1)$$

où γ_N et $\gamma_{N'}$ sont les rapports gyromagnétiques des noyaux considérés, \mathbf{I}_N et $\mathbf{I}_{N'}$ leurs spins nucléaires et \mathbf{S}_i le spin de l'électron i .

Nous utiliserons dans nos développements l'opérateur de contact A_{iN} de Gregson, Hall et Rees [8]:

$$A_{iN} = \frac{K \exp[-Kr_{iN}]}{r_{iN}^2} \quad \text{avec } K = 37\,559.38 \text{ u.a.} \quad (2)$$

Cet opérateur présente sur celui de Fermi l'avantage de posséder une singularité moins forte et par conséquent de conduire à des énergies de self-couplage élevées mais finies. Le tenseur de couplage étant isotrope [11] nous n'effectuerons les calculs que sur une composante (la composante z par exemple).

Après avoir adopté les notations suivantes:

$$H_{10} = \sum_i A_{iN} S_{iz} \quad (3a)$$

$$H_{01} = \sum_i A_{iN'} S_{iz} \quad (3b)$$

$$\mu = \frac{4\beta \hbar}{3} \gamma_N I_{Nz} \quad (3c)$$

$$\nu = \frac{4\beta \hbar}{3} \gamma_{N'} I_{N'z} \quad (3d)$$

L'opérateur hamiltonien du système se met sous la forme:

$$H = H_{00} + \mu H_{10} + \nu H_{01} \quad (4)$$

Dans le cas de molécules à couches complètes, les énergies perturbées au premier ordre étant nulles, l'énergie s'écrit:

$$E = E_{00} + \mu^2 E_{20} + \nu^2 E_{02} + \mu\nu E_{11} + \dots \quad (5)$$

Compte tenu du fait que les opérateurs et les fonctions perturbées sont réels, les constantes de couplage et de self-couplage s'écrivent dans le formalisme de la méthode de double perturbation, en explicitant E_{11} et E_{20} :

$$J_{NN'} = \frac{16\beta^2 \hbar^2}{9\hbar} \gamma_N \gamma_{N'} \{ \langle 00 | H_{00} - E_{00} | 11 \rangle + \langle 01 | H_{00} - E_{00} | 10 \rangle \\ + \langle 00 | H_{10} | 01 \rangle + \langle 00 | H_{01} | 10 \rangle \} \quad (6a)$$

$$J_{NN} = \frac{16\beta^2 \hbar^2}{9\hbar} \gamma_N^2 \{ 2\langle 00 | H_{00} - E_{00} | 20 \rangle + \langle 10 | H_{00} - E_{00} | 10 \rangle \\ + 2\langle 00 | H_{10} | 10 \rangle \} \quad (6b)$$

Gregson, Hall et Rees ont montré [8] que les solutions rigoureuses de l'équation de Schrödinger au premier ordre relative à un atome hydrogénéoïde dans l'état 1s perturbé par le moment nucléaire de son noyau sont de la forme:

$$\chi_N(i) \psi_S(i) = [\chi_N^0(i) + 2\mu F_N(i) S_{iz} \chi_N^0(i)] \psi_S(i) \quad (7)$$

Dans cette expression $\psi_S(i)$ est la fonction de spin de l'électron i , $\chi_N^0(i)$ l'orbitale hydrogénéoïde 1s non perturbée $(\alpha^3/\pi)^{1/2} \exp[-\alpha r_{iN}]$. α représente la charge nucléaire effective du noyau N .

$$F_N(i) = \sum_{k=1}^3 a_k^N f_k^N(i) \quad (8)$$

Dans le cas où l'opérateur de contact A_{iN} utilisé est celui défini par Gregson, Hall et Rees, les fonctions $f_k^N(i)$ ont pour expressions:

$$f_1^N(i) = U_{iN} = \int_{r_{iN}}^{\infty} \frac{1 - \exp[-KS]}{S^2} dS \\ f_2^N(i) = \text{Log } r_{iN} \\ f_3^N(i) = r_{iN} \quad (9)$$

La résolution du problème atomique conduit aux valeurs a_k^N suivantes:

$$a_1^N = -1 \quad a_2^N = 2\alpha \quad a_3^N = 2\alpha^2 \quad (10)$$

Notons que l'on obtient une expressions $F_N(i)$ analogue [12] si l'on utilise l'opérateur de contact de Fermi [3]:

$$A_{iN} = 4\pi \delta(\mathbf{r}_{iN}) \quad (11)$$

Seule la fonction $f_1^N(i)$ est différente et prend la forme:

$$f_1^N(i) = \frac{1}{r_{iN}} \quad (12)$$

Nous avons réalisé un calcul variationnel en utilisant une fonction d'onde perturbée de la molécule d'hydrogène deutériée construite à l'aide des orbitales atomiques perturbées précédentes:

$$\psi = \mathcal{N} \{ \chi_H(1) \chi_D(2) + \chi_H(2) \chi_D(1) + \eta \chi_H(1) \chi_H(2) + \eta \chi_D(1) \chi_D(2) \} \Phi_S^0 \quad (13)$$

Dans cette fonction les orbitales atomiques perturbées $\chi_N(i)$ sont données par les équations (7), (8) et (9) mais les coefficients $a_k^N(i)$ ne sont pas pris égaux aux valeurs données par les équations (10) et sont considérés comme des paramètres variationnels. \mathcal{N} est le coefficient de normalisation et Φ_3^0 la fonction d'onde singulet des deux spins électroniques. Le paramètre η permet de se ramener aux fonctions du type L.C.A.O.M.O. ($\eta = 1$), Heitler-London ($\eta = 0$) et Weinbaum ($\eta = 0.256$).

Nous avons utilisé une méthode basée sur la minimisation du self-couplage:

$$J_{\text{HH}} = \frac{e^2 h}{9\pi^2 m c^2} \gamma_{\text{H}}^2 E_{20} \quad (14)$$

La condition de stationnarité

$$\frac{\partial J_{\text{HH}}}{\partial a_k^{\text{H}}} = 0 \quad (15)$$

permet le calcul des paramètres a_k^{H} et par conséquent la détermination de J_{HD} à l'aide de la relation:

$$J_{\text{HD}} = \frac{e^2 h}{9\pi^2 m c^2} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{D}} E_{11} \quad (16)$$

Les expressions de E_{20} et E_{11} sont données dans l'appendice.

Notons que par suite de la forme de la fonction choisie il n'est pas possible d'appliquer la technique de la fonction \mathcal{F} de Dalgarno et Lewis [13], ce qui complique notablement les calculs [2]. De plus nous n'avons pas procédé à l'approximation couramment utilisée dans les travaux de nombreux auteurs qui consiste à supposer la fonction d'onde non perturbée fonction propre de l'opérateur H_{00} .

La détermination de la valeur de la constante de couplage pour les différentes fonctions envisagées nécessite l'évaluation d'intégrales mono et biélectroniques dont le calcul est rendu difficile par suite de la forme de $F_N(i)$ qui inclut notamment le terme $\text{Log } r_{iN}$. Il est toutefois possible de calculer les différents termes de E_{11} en remplaçant l'opérateur de Gregson, Hall et Rees et la fonction U_{iN} respectivement par l'opérateur de Dirac et la fonction $1/r_{iN}$ chaque fois que les intégrales correspondantes ne sont pas infinies. Nous avons vérifié qu'une telle approximation n'introduit dans les valeurs des intégrales qu'un écart relatif inférieur à 10^{-4} .

3. Résultats

Afin d'étudier la convergence de la constante de couplage en fonction du nombre de paramètres variationnels nous avons réalisé les calculs en ne prenant successivement que le premier terme de l'équation (8) ($k = 1$), les deux premiers termes ($k = 1, 2$) et les trois termes ($k = 1, 2, 3$). Les valeurs obtenues exprimées en Hertz sont rassemblées dans le tableau 1 dans lequel nous avons également fait figurer la distance internucléaire R utilisée. Les constantes de couplage calculées correspondent aux différentes fonctions non perturbées ψ_{00} caractérisées par les paramètres η et α . L'examen de ce tableau montre la grande sensibilité des résultats aux fonctions d'onde ψ_{00} utilisées. On enregistre notamment une très forte variation de la constante de couplage avec la charge effective α . Nous avons de plus vérifié la quasi-indépendance des résultats vis à vis du facteur K de l'opérateur de Gregson, Hall et Rees. Une variation de 20% de ce facteur ne modifiant que de 10^{-3} les

constantes de couplage, ceci confirme la faible influence des régions situées très près des noyaux.

Signalons que l'approximation qui consiste à supposer ψ_{00} fonction propre de H_{00} réduit notablement les calculs. Les résultats obtenus dans ce cas avec une fonction de variation à deux et trois paramètres ne diffèrent jamais de plus de deux hertz des valeurs précédentes.

3.1. Etude des paramètres

La comparaison des valeurs obtenues pour les paramètres a_k^N dans le cas d'une fonction variationnelle à trois termes avec les valeurs (10) caractérisant l'atome libre montre que le coefficient a_1^N associé à la fonction U_{iN} est toujours sensiblement égal à -1 ; a_2^N n'est que légèrement différent de la valeur atomique, alors que a_3^N est beaucoup plus faible. A titre d'exemple, dans le cas où la fonction d'onde ψ_{00} non perturbée est prise sous la forme L.C.A.O.M.O. avec $\alpha = 1.2$, les valeurs obtenues sont:

$$a_1^N = -0.999 \quad a_2^N = 2.370 \quad a_3^N = 1.102$$

On peut remarquer que la constante de couplage calculée en utilisant l'équation (6a) et les paramètres atomiques ($a_1^N = -1$; $a_2^N = 2.400$; $a_3^N = 2.880$) est négative: $J_{HD} = -14.12$ Hertz. La différence est donc principalement liée à la modification de a_3^N . Ceci met bien en évidence que, malgré le caractère très singulier de l'opérateur de perturbation aux noyaux, l'opérateur $f_3^N(i) = r_{iN}$ qui traduit la forme de la fonction d'onde dans le domaine où s'étend la liaison H-D joue un rôle particulièrement important.

3.2. Etude de la convergence

L'évolution des constantes de couplage lorsqu'on augmente la base montre une croissance continue qui ne fait pas apparaître de convergence évidente. Les résultats obtenus, pour des valeurs de α raisonnables, étant toujours inférieurs à la valeur de la constante de couplage expérimentale ($J_{HD} = 42.9 \pm 0.1$ Hz) on peut penser améliorer ce résultat en allongeant la base sur laquelle est développée $F_N(i)$ en incluant notamment des termes tels que $r_{iN}^2 + \dots$ qui apparaissent effectivement dans la résolution du problème atomique relatif à l'état $2s$ [12]. Cependant il est important de noter que dans le cas des fonctions

Tableau 1. Constante de couplage J_{HD} (Hz)

Fonction	η	α	R (u.a.)	1 1 terme	2 2 termes	3 3 termes
Heitler-London	0	1	1.643	15.17	18.68	21.64
Wang	0	1.166	1.406	23.63	28.13	31.37
L.C.A.O.	1	1	1.398	5.96	7.96	9.07
	1	1.1	1.398	9.18	12.63	15.12
	1	1.2	1.398	12.52	18.06	21.86
	1	1.3	1.398	16.44	30.12	39.27
	1	1.4	1.398	21.16	46.17	62.31
Weinbaum	0.256	1.193	1.398	19.93	23.98	26.58

utilisées nous sommes certainement encore éloignés de la valeur de convergence des énergies de self-couplage. En effet avec une autre forme de fonction variationnelle et les mêmes fonctions non perturbées, ψ_{00} , Paviot et Hoarau ont obtenu des énergies de self-couplage systématiquement inférieures [5]. Par exemple dans le cas de la fonction de Weinbaum, ils obtiennent $-2\,908\,369$ Hz, alors que nous obtenons $-2\,732\,120$ Hz. Ceci explique que les valeurs que nous avons obtenues pour les constantes de couplage soient assez différentes de celles calculées par ces auteurs. Dans le cas où la fonction ψ_{00} est prise sous la forme de Weinbaum nous obtenons $J_{\text{HD}} = 26.58$ Hz alors que les calculs de Paviot et Hoarau conduisent à une valeur $J_{\text{HD}} = 63.93$ Hz.

4. Conclusion

Les valeurs des constantes de couplage déterminées en minimisant l'énergie de self-couplage à partir d'une fonction d'onde construite à l'aide d'orbitales atomiques hydrogénoïdes perturbées dont les coefficients des différents termes sont considérés comme des paramètres variationnels ont un ordre de grandeur correct. Il faut cependant noter, d'une part, que les valeurs obtenues sont très sensibles aux choix de la fonction non perturbée et que, d'autre part, ces constantes sont assez différentes de celles déterminées par Paviot et Hoarau [8] avec une autre forme de fonction variationnelle.

Ces différences peuvent être attribuées au caractère très particulier de la théorie des constantes de couplage. Alors que ces constantes de couplage dépendent des valeurs prises par les fonctions d'onde perturbées dans tout l'espace et sont en particulier peu sensibles au domaine situé à proximité immédiate du noyau (malgré la forme de la fonction de Dirac intervenant dans l'opérateur de perturbation), les constantes théoriques de self-couplage qui interviennent dans le critère de choix de cette fonction perturbée sont au contraire principalement conditionnées par les valeurs très proches du noyau (quelques rayons nucléaires). Il est donc indispensable que la famille de fonctions variationnelles utilisées permette de très bien reproduire simultanément la fonction perturbée dans ces deux domaines.

L'emploi d'opérateurs tels que ceux de Blinder et Gregson, Hall et Rees présente sur l'utilisation de l'opérateur de contact de Fermi sous sa forme habituelle, l'avantage de permettre théoriquement la stabilisation de la fonction d'onde perturbée. Néanmoins cette stabilisation ne peut être obtenue qu'au prix d'un travail important, car la difficulté de principe liée à l'utilisation de l'opérateur de contact de Fermi se transforme en une difficulté pratique liée aux ordres de grandeurs très différents des deux termes de la perturbation.

Appendice

Les énergies perturbées du second ordre E_{11} et E_{20} intervenant respectivement dans ces expressions (14) et (16) des constantes de couplage et du self-couplage sont de la forme:

$$\begin{aligned} \frac{E_{11}}{4\mathcal{N}^2} \sum_{k,l} a_k^{\text{H}} a_l^{\text{D}} \{ & E_{00}(2P_{\text{HH}}(k)P_{\text{HH}}(l) + 4\eta P_{\text{HH}}(k)P_{\text{HD}}(l) \\ & + (1 + \eta^2)P_{\text{HD}}(k)P_{\text{HD}}(l) - (S + 2\eta + \eta^2 S)S_{\text{HD}}(k, l) \\ & - 2P_{\text{HD}}(k)(2\eta T_{\text{HH}}(l) + (1 + \eta^2)T_{\text{HD}}(l)) \\ & - 4P_{\text{HH}}(k)(T_{\text{HH}}(l) + \eta T_{\text{HD}}(l)) + (S + 2\eta + \eta^2 S)O_{\text{HD}}(k, l) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + ((1 + \eta^2)L_{\text{HD}} + 2\eta L_{\text{HH}})S_{\text{HD}}(k, l) + (1 + \eta^2)R_{\text{HD}}^{\text{HD}}(k, l) \\
& + 2\eta R_{\text{DD}}^{\text{HD}}(k, l) - 4\eta C_{\text{HH}}^{\text{HD}}(k, l) - 2C_{\text{HD}}^{\text{HD}}(k, l) \\
& - (1 + \eta^2)C_{\text{HD}}^{\text{DH}}(k, l) \} \\
& + \sum_k a_k^{\text{H}} \{ (S + 2\eta + \eta^2 S)G_{\text{HD}}^{\text{H}}(k) + (1 + 2\eta S + \eta^2)G_{\text{DD}}^{\text{H}}(k) \\
& - H_{\text{HD}}^{\text{H}}((1 + \eta^2)P_{\text{HD}}(k) + 2\eta P_{\text{HH}}(k)) \\
& - H_{\text{DD}}^{\text{H}}((\eta P_{\text{HD}}(k) + \eta^2 P_{\text{HH}}(k)) - H_{\text{HH}}^{\text{H}}(\eta P_{\text{HD}}(k) + P_{\text{HH}}(k))) \} \\
\frac{E_{20}}{2\mathcal{N}^2} = & \sum_{k,l} a_k^{\text{H}} a_l^{\text{H}} \{ E_{00}(2\eta^2 P_{\text{HH}}(k)P_{\text{HH}}(l) + (1 + \eta^2)P_{\text{HD}}(k)P_{\text{HD}}(l) \\
& - (1 + 2\eta S + \eta^2)S_{\text{HH}}(k, l) \\
& - 4\eta P_{\text{HH}}(k)(T_{\text{HD}}(l) + \eta T_{\text{HH}}(l)) - 2P_{\text{HD}}(k)[2\eta T_{\text{HH}}(l) + (1 + \eta^2)T_{\text{HD}}(l)] \\
& + (1 + 2\eta S + \eta^2)O_{\text{HH}}(k, l) + S_{\text{HH}}(k, l)((1 + \eta^2)L_{\text{HH}} + 2\eta L_{\text{HD}}) + R_{\text{DD}}^{\text{HH}}(k, l) \\
& - 2\eta^2 C_{\text{HH}}^{\text{HH}}(k, l) - (1 + \eta^2)C_{\text{DD}}^{\text{HH}}(k, l) - 4\eta C_{\text{HD}}^{\text{HH}}(k, l) + \eta^2 R_{\text{HH}}^{\text{HH}}(k, l) + 2\eta R_{\text{HD}}^{\text{HH}}(k, l) \} \\
& + \sum_k a_k^{\text{H}} \{ (S + 2\eta + \eta^2 S)G_{\text{HD}}^{\text{H}}(k) + (1 + 2\eta S + \eta^2)G_{\text{HH}}^{\text{H}}(k) \\
& - P_{\text{HH}}(k)[H_{\text{DD}}^{\text{H}} + 2\eta H_{\text{HD}}^{\text{H}} + \eta^2 H_{\text{HH}}^{\text{H}}] \\
& - P_{\text{HD}}(k)[(1 + \eta^2)H_{\text{HD}}^{\text{H}} + \eta H_{\text{DD}}^{\text{H}} + \eta H_{\text{HH}}^{\text{H}}] \}
\end{aligned}$$

Dans ces expressions, E_{00} est l'énergie du système non perturbé ayant pour opérateur hamiltonien:

$$H'_{00} = h_0(1) + h_0(2) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

avec:

$$h_0(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{1}{r_{i\text{H}}} - \frac{1}{r_{i\text{D}}}$$

En effet, les termes de E_{11} et E_{20} faisant toujours intervenir la différence $H_{00} - E_{00}$, le potentiel de répulsion internucléaire $1/R$ n'intervient pas.

S est l'intégrale de recouvrement: $\langle \chi_{\text{H}}^0(i) | \chi_{\text{D}}^0(i) \rangle$. Les intégrales mono et biélectroniques intervenant dans ces relations ont respectivement pour expressions:

$$\begin{aligned}
P_{\text{AB}}(k) &= \langle \chi_{\text{A}}^0(i) | F_k^{\text{B}}(i)\chi_{\text{B}}^0(i) \rangle \\
T_{\text{AB}}(k) &= \langle \chi_{\text{A}}^0(i) | h_0(i) | F_k^{\text{B}}(i)\chi_{\text{B}}^0(i) \rangle \\
S_{\text{AB}}(k, l) &= \langle F_k^{\text{A}}(i)\chi_{\text{A}}^0(i) | F_l^{\text{B}}(i)\chi_{\text{B}}^0(i) \rangle \\
O_{\text{AB}}(k, l) &= \langle F_k^{\text{A}}(i)\chi_{\text{A}}^0(i) | h_0(i) | F_l^{\text{B}}(i)\chi_{\text{B}}^0(i) \rangle \\
G_{\text{AB}}^{\text{H}}(k) &= \langle \chi_{\text{A}}^0(i) | A_{i\text{H}} | F_k^{\text{B}}(i)\chi_{\text{B}}^0(i) \rangle
\end{aligned}$$

$$H_{AB}^H = \langle \chi_A^0(i) | A_{iH} | \chi_B^0(i) \rangle$$

$$L_{AB} = \langle \chi_A^0(i) | h_0(i) | \chi_B^0(i) \rangle$$

et

$$C_{CD}^{AB}(k, l) = \left\langle \chi_A^0(1) F_k^A(1) \chi_A^0(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_D^0(2) F_l^B(2) \chi_B^0(2) \right\rangle$$

$$R_{CD}^{AB}(k, l) = \left\langle F_k^A(1) \chi_A^0(1) F_l^B(1) \chi_B^0(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_C^0(2) \chi_D^0(2) \right\rangle$$

Les indices A et B pour les intégrales monoélectroniques et A, B, C et D pour les biélectroniques correspondent aux centres (hydrogène ou deutérium). Par exemple:

$$C_{HD}^{HD}(k, l) = \left\langle \chi_H^0(1) F_k^H(1) \chi_H^0(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_D^0(2) F_l^D(2) \chi_D^0(2) \right\rangle.$$

Références

1. Kolker, H. J., Karplus, M.: J. Chem. Phys. **41**, 1259 (1964)
2. Hoarau, J., Paviot, J.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **35**, 243 (1974)
3. Fermi, E.: Z. Physik **60**, 320 (1930)
4. Paviot, J., Hoarau, J.: C.R. **272**, 1718 (1971)
5. Paviot, J., Hoarau, J.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **35**, 251 (1974)
6. Sängner, W., Voitländer, J.: Z. Naturforsch. **28a**, 1866 (1973)
7. Blinder, S. M.: J. Mol. Spectr. **5**, 17 (1960)
8. Gregson, M. J., Hall, G. G., Rees, D.: J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. **3**, 1195 (1970)
9. Pyykkö, P.: J. Mag. Res. **8**, 15 (1972); Theoret. Chim. Acta (Berl.) **39**, 185 (1975)
10. Meaume-Rayez, M. T., Hoarau, J.: Communication Privée
11. Longuet-Higgins, H. C., in: Quantum theory of atoms, molecules and the solid state, Löwdin, P. O., Ed. New York, London: Academic Press 1966
12. Schwartz, C.: Ann. Phys. (New York) **2**, 156 (1959)
13. Dalgarno, A., Lewis, J. T.: Proc. Roy. Soc. **70**, 1233 (1955)

Reçu le 14 mai 1975/5 mai 1976