

Determination de bases de gaussiennes optimales pour les molécules

I. Cas de l'hydrogène

D.-J. DAVID

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris 5^e

B. MELY

Laboratoire de Biochimie Quantique, Institut de Biologie Physico-Chimique,
13, rue Pierre et Marie Curie, Paris 5^e

Reçu le 17 octobre 1969

Optimized Gaussian Bases for Molecules

I. Hydrogen

Bases of $n = 1, 2, 3, 4, 5$ Gaussian functions, whose exponents minimize the SCF total energy, have been determined for the hydrogen molecule. It is shown that a convenient process is found by applying a scaling factor to the exponents given by Huzinaga for the free atom. This optimized scaling factor agrees for $n = 1$ with the ξ_s value reported by Hirschfelder and Linnett from a Slater-type orbital calculation; it varies with n according to the formula $\alpha_{\text{opt}}(n) = 1 + (\xi_s^2 - 1)/\sqrt{n}$.

Des bases comprenant $n = 1, 2, 3, 4, 5$ fonctions gaussiennes, dont les exposants rendent minimale l'énergie SCF totale, ont été déterminées pour la molécule d'hydrogène. On montre qu'il suffit d'appliquer un facteur multiplicatif constant aux exposants donnés par Huzinaga pour l'atome libre. Pour $n = 1$, le facteur d'échelle optimal est en accord avec la valeur de ξ_s trouvée par Hirschfelder et Linnett dans un calcul en orbitales de Slater; la variation de ce facteur avec n obéit à la formule $\alpha_{\text{opt}}(n) = 1 + (\xi_s^2 - 1)/\sqrt{n}$.

Für das Wasserstoffmolekül sind für $n = 1, 2, 3, 4$ und 5 Basissätze von Gaußfunktionen, deren Exponenten bezüglich der SCF-Gesamtenergie optimiert wurden, bestimmt worden. Es wird gezeigt, daß eine bequeme Methode gefunden werden kann, indem man die von Huzinaga für das freie Atom bestimmten Exponenten mit einem multiplikativen Faktor versieht. Dieser optimierte Multiplikationsfaktor stimmt für $n = 1$ mit den ξ_s -Werten überein, die Hirschfelder und Linnett mit einer Rechnung unter Zugrundelegung von STO-Funktionen erhielten; er verifiziert jedoch mit n gemäß der Formel $\alpha_{\text{opt}}(n) = 1 + (\xi_s^2 - 1)/\sqrt{n}$.

1. Introduction

Depuis que Boys [1] a montré que l'emploi d'orbitales de base Gaussiennes au lieu d'orbitales de Slater, facilite considérablement le calcul rigoureux des intégrales biélectroniques multicentriques, l'usage de celles-ci s'est considérablement développé. L'expérience des calculs montre cependant que les Gaussiennes offrent une moins bonne représentation que les orbitales de Slater et qu'il faut utiliser une base au moins deux fois plus étendue dans le cas des Gaussiennes que dans le cas des orbitales de Slater [2]. Hehre *et al.* [3a] obtiennent, d'autre part, des résultats satisfaisants en développant chaque orbitale de Slater en trois fonctions gaussiennes [3b]. Enfin, les progrès des calculatrices électroniques qui ont vu augmenter à la fois leur rapidité de calcul et la taille de leur mémoire, ont rendu courants des calculs en bases très étendues optimisées pour les atomes seuls.

Néanmoins l'extension de la base n'est pas sans inconvénients. D'abord, en ce qui concerne les grosses molécules telles que celles qui ont un intérêt biologique (~ 10 atomes lourds), on est obligé de se borner à une base peu étendue si on veut conserver des temps de calcul raisonnables, et ce, quelle que soit la puissance de l'ordinateur dont on dispose. En effet, les temps de calcul correspondant à un programme tel qu'IBMOL sont proportionnels à la puissance quatrième du nombre de fonctions de base [4]. D'autre part, il semble que, même étendues, des bases adaptées aux atomes ne donnent pas toujours des résultats excellents pour des grandeurs autres que l'énergie totale [5]. En particulier, il semble que les excès de charge positive (de l'ordre de 0,2 e) qu'on trouve souvent sur les atomes d'hydrogène sont trop grands [6]. C'est pourquoi il peut sembler préférable de se borner à une base réduite, mais dont les composantes sont déterminées par un calcul variationnel sur la molécule et non plus sur l'atome libre [7]. Les résultats de Pitzer [8] qui a déterminé les meilleurs exposants d'une base minimale de Slater dans le cas du méthane sont en ce sens très encourageants: l'énergie est considérablement améliorée, et surtout les excès de charge positive des hydrogènes passent de 0,151 e à la valeur plus vraisemblable de 0,021 e. C'est pourquoi on a voulu étudier le comportement de l'énergie de la molécule d'hydrogène en fonction des exposants des fonctions gaussiennes utilisées. On a traité les cas de 1, 2, 3, 4 et 5 gaussiennes 1s par atome. Les exposants de départ étaient ceux d'Huzinaga [2] qui, rappelons-le, sont déterminés afin que les n_g gaussiennes utilisées représentent le mieux possible l'orbitale 1s de Slater de $\xi_s = 1$ (par minimisation de la valeur moyenne d'un hamiltonien dont les fonctions de Slater sont solutions). Les calculs ont été effectués pour une distance interatomique de 1,40161 U. A. (valeur expérimentale).

2. Résultats

A. Variation séparée des exposants

On a fait varier séparément chaque exposant dans le cas de 2 et 3 gaussiennes. On a obtenu des gains d'énergie très faibles (au mieux 0,003 U. A.).

On a d'autre part effectué une variation simultanée des exposants en multipliant les exposants de départ par un même facteur d'échelle. Les résultats sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

Lorsque le facteur d'échelle est égal à 1, les exposants sont identiques à ceux d'Huzinaga.

Tableau 1. *Variation simultanée des exposants dans le cas de 2 gaussiennes*

Facteur d'échelle	0,8	1	1,2	1,3	1,4	1,5
Energie (U. A.)	-1,085525	-1,094332	-1,098419	-1,098716	-1,097864	-1,095878

Tableau 2. *Variation simultanée des exposants dans le cas de 3 gaussiennes*

Facteur d'échelle	1	1,1	1,2	1,32	1,4	1,56	1,6
Energie (U. A.)	-1,121857	-1,122597	-1,122917	-1,122741	-1,122276	-1,120421	-1,119526

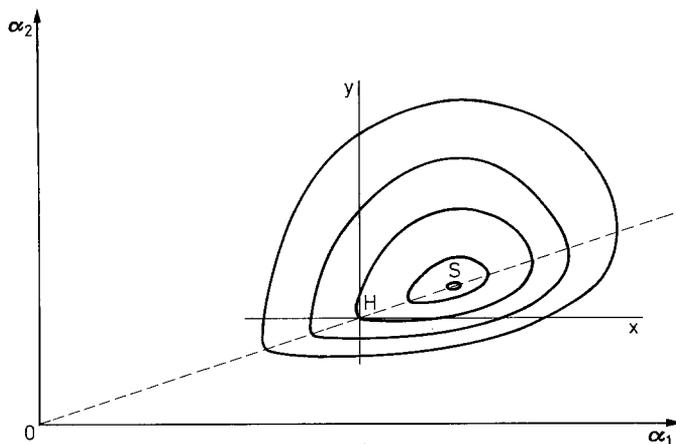


Fig. 1. Esquisse de quelques lignes de niveau de la surface $z = E(\alpha_1, \alpha_2)$. H représente la base d' Huzinaga. S représente le point optimum. $\frac{OS}{OH}$ = facteur d' échelle optimum. OHS est la projection de la ligne de crête le long de laquelle se fait l' optimisation simultanée. Les variations séparées se font le long des courbes projetées en Hx et Hy

On voit alors que la variation séparée des exposants est moins efficace que la variation simultanée. Dans la variation séparée, tout se passe comme si les valeurs de départ étaient déjà très proches des valeurs optimales de sorte que l'amélioration de l'énergie qu'on peut espérer retirer de la variation séparée est inférieure à celle qu'on obtient dans l'optimisation simultanée. Pour confirmer ce résultat, on a effectué, dans le cas de 3 gaussiennes, des variations séparées des exposants mais à partir des valeurs obtenues par multiplication par 1,2 (valeur proche de la valeur optimale du facteur d'échelle). On constate qu'on ne peut obtenir qu'une amélioration insignifiante si l'on part de valeurs déjà multipliées.

On a tenté dans la Fig. 1 d'esquisser de façon entièrement qualitative la surface d'équation $z = E(\alpha_1, \alpha_2)$ pour le cas de deux gaussiennes. Les résultats précédents montrent qu'elle possède une ligne de crête qui, à une bonne approximation, se projette sur la droite $\alpha_1/\alpha_2 = k$ représentant le rapport des exposants dans la base d'Huzinaga.

Cela signifie que les orbitales de Slater constituent la forme de référence à utiliser pour les orbitales atomiques de la molécule d'hydrogène. En effet, la meilleure façon de procéder consiste à fixer les rapports des exposants aux valeurs pour lesquelles l'ensemble des gaussiennes considérées représente le mieux une orbitale de Slater, selon le critère d'Huzinaga. La recherche du meilleur facteur d'échelle n'est alors pas autre chose que la détermination du meilleur ξ_s de l'orbitale de Slater de référence. Ce point de vue se rapproche beaucoup de celui de Hehre et coll. [3a] qui cherchent à construire la meilleure base d'orbitales de Slater en développant celles-ci en Gaussiennes pour faciliter les calculs. Il faut toutefois noter que, dans nos calculs, les coefficients du développement ont la possibilité de varier; ils varient en fait assez peu [2, 7a], ce qui est, dans un autre domaine, le fondement de la théorie de la contraction des orbitales [4a, 6a]¹.

¹ Des calculs d'optimisation avec contraction seront présentés ultérieurement.

Cette propriété, si elle se généralise aux autres molécules, peut permettre une grande économie dans la détermination des bases de Gaussiennes: il suffit en effet d'évaluer le meilleur ξ_s de chaque orbitale de Slater de référence, ce qui réduit beaucoup le nombre de paramètres.

B. Propriétés du facteur d'échelle

On a effectué la variation simultanée des exposants pour 1, 2, 3, 4 et 5 gaussiennes. Les résultats sont donnés dans les Tableaux 3, 4 et 5. Les meilleurs facteurs d'échelle sont déterminés graphiquement. Ils sont donc entachés d'une incertitude assez grande mais sans importance pour les énergies. On les trouvera au Tableau 6.

Le facteur d'échelle optimal varie avec n contrairement à l'hypothèse de Reeves [9].

La valeur trouvée pour $n = 1$ est significative: en appliquant la règle donnée par Huzinaga [2] selon laquelle le facteur d'échelle à appliquer à une Gaussienne est le carré du facteur d'échelle applicable à l'orbitale de Slater correspondante, on obtient:

$$\xi_{s\text{opt}} = \sqrt{\alpha_{\text{opt}}(1)} = 1,194,$$

valeur en parfait accord avec le ξ_s trouvé par Hirschfelder et Linnett [10]. Cela confirme le rôle de référence joué par les orbitales de Slater, du moins dans le cas où l'on utilise une seule Gaussienne.

Tableau 3. Variation de l'exposant dans le cas de 1 gaussienne

Facteur multiplicatif	0,6	0,8	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
Energie (U. A.)	-0,786450	-0,883469	-0,939606	-0,956678	-0,967945	-0,974255	-0,976291	-0,974615	-0,969690

Tableau 4. Variation simultanée des exposants dans le cas de 4 gaussiennes

Facteur multiplicatif	1	1,15	1,2	1,3	1,4	1,6
Energie (U. A.)	-1,126556	-1,126897	-1,126950	-1,126938	-1,126744	-1,125720

Tableau 5. Variation simultanée des exposants dans le cas de 5 gaussiennes

Facteur multiplicatif	1	1,2	1,4	1,6
Energie (U. A.)	-1,127982	-1,127990	-1,127863	-1,127451

Tableau 6. Facteur multiplicatif optimal en fonction du nombre n de gaussiennes utilisées

n	1	2	3	4	5
$\alpha_{\text{opt}}(n)$	1,42 ₅	1,29	1,23 ₅	1,22	1,19
$1 + \frac{\alpha_{\text{opt}}(1) - 1}{\sqrt{n}}$	1,42 ₅	1,30	1,24 ₅	1,21 ₃	1,19

Pour $n > 1$, on observe que le facteur d'échelle diminue; ce résultat est tout-à-fait normal, puisqu'une part de l'amélioration de l'énergie est obtenue par la variation (ici possible) des coefficients du développement. Les résultats précédents montrent cependant que malgré la variation des coefficients, l'orbitale de Slater garde son caractère de référence très commode; il suffit simplement d'utiliser un facteur d'échelle légèrement corrigé. La variation du facteur d'échelle cadre très bien avec la fonction

$$\xi_s^2(n) = 1 + \frac{\alpha_{\text{opt}}(1) - 1}{\sqrt{n}} = 1 + \frac{\xi_s^2(1) - 1}{\sqrt{n}}.$$

Le fait que $\xi_s^2(n) = \alpha_{\text{opt}}(n)$ tende vers 1 si n tend vers l'infini, était très prévisible: un nombre infini de gaussiennes formant un système complet, il n'y a plus aucun calcul de variation à faire sur les exposants. Cependant, on constate que cette limite n'est atteinte que très lentement, $\xi_s^2(n) - 1$ variant en $n^{-1/2}$. Cela montre que si l'on voulait se dispenser du calcul variationnel sur les exposants, il faudrait faire appel à un très grand nombre de gaussiennes, d'où l'intérêt du procédé.

3. Conclusion

Les résultats précédents mettent en évidence les points suivants:

1. La détermination de la meilleure base par des calculs moléculaires permet des gains en énergie intéressants (c'est-à-dire non négligeables devant ceux qu'on obtient en augmentant la base) et d'autant plus appréciables que la base est plus restreinte.

2. Les orbitales de Slater jouent un rôle de référence commode. Le fait qu'on puisse se borner à déterminer un facteur multiplicatif diminue beaucoup le nombre de paramètres mis en jeu, ce qui procure une grande économie de calculs.

3. La variation du facteur d'échelle optimal en fonction du nombre n de gaussiennes est caractérisée par les faits suivants:

a) pour $n = 1$, il y a concordance parfaite avec le ξ_s optimum de l'orbitale de Slater associée.

b) lorsque n augmente α_{opt} tend vers 1, mais lentement. Le Tableau 7 résume les valeurs des exposants optimaux obtenus.

Tableau 7. *Exposants optimaux pour la molécule d'hydrogène^a*

Nombre de gaussiennes	Exposants	Nombre de gaussiennes	Exposants
1	0,403130	4	0,150447
(-0,9763 U. A.)		(-1,12696 U. A.)	0,553583
2	0,259970		2,45623
(-1,09878 U. A.)	1,71890		16,3010
3	0,186947	5	0,120558
(-1,12295 U. A.)	0,841377	(-1,12799 U. A.)	0,382161
	5,55797		1,36469
			6,01897
			40,0368

^a On a indiqué entre parenthèses les énergies correspondantes, obtenues, comme les facteurs d'échelle optimaux, par interpolation graphique.

Remerciements. Nous tenons à remercier ici Mme. A. Pullman et M. G. Berthier qui nous ont prodigué leurs conseils constructifs au cours de ce travail.

Références

1. Boys, S. F.: Proc. Roy. Soc. (London) A **200**, 542 (1950).
2. Huzinaga, S.: J. chem. Physics **42**, 1293 (1965).
3. a) Hehre, W. J., Stewart, R. F., Pople, J. A.: Symposia Faraday Society, **2**, 15 (1968).
b) Stewart, R. F.: J. chem. Physics **50**, 2485 (1969).
4. a) Clementi, E., Davis, D. R.: J. comput. Physics **1**, 223 (1966).
b) Veillard, A., David, D. J., Millié, Ph.: IBMOL CDC 3600 version. Laboratoire de Chimie de l'E. N. S., Paris (1967).
5. Nesbet, R. K.: J. chem. Physics **43**, S 30 (1965).
6. a) David, D. J.: Thèse de 3ème cycle, Laboratoire de Physique de l'E. N. S. Paris (1967).
b) Berthier, G., David, D. J., Veillard, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **14**, 329 (1969).
7. a) Mély, B.: Thèse de 3ème cycle, Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris (1969).
b) — Pullman, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **13**, 278 (1969).
8. Pitzer, R. M.: J. chem. Physics **46**, 4871 (1967).
9. Reeves, C. M.: J. chem. Physics **39**, 1 (1963).
10. Hirschfelder, J., Linnett, J.: J. chem. Physics **18**, 130 (1950).

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