

Energie des systèmes H_2 , HHe^+ et LiH *

GUY POUZARD et LOUIS PUJOL

Laboratoires de Chimie Organique Structurale et de Chimie Structurale Théorique
(Associés CNRS n° 109)

Université de Provence – Centre de Saint-Jérôme – 13 Marseille (13°), France

Reçu le 17 février 1972

Energy of the Systems H_2 , HHe^+ and LiH

The ground state and first electronic transitions energies are calculated by the OMSCF method for H_2 , HHe^+ and LiH . The basis consists in a Slater type orbitals of atoms and in a product of these. First transition energies are improved in comparison with minimal basis.

1. Introduction

Les molécules H_2 , HHe^+ et LiH sont des systèmes électroniques simples qui ont servi de base à de très nombreux calculs. En général, on s'efforce de trouver des fonctions conduisant à la meilleure énergie calculée possible.

Notre propos est de présenter une base de description qui conduise à une meilleure énergie de l'état fondamental que celle obtenue par la méthode des orbitales moléculaires en base minimale de Slater, sans qu'elle représente une extension trop importante. Nous montrerons de plus, que l'utilisation de cette base améliore l'énergie des premières transitions électroniques qui est toujours surestimée dans la méthode des orbitales moléculaires sans interaction de configuration.

La méthode que nous avons utilisée est celle des orbitales moléculaires du champ auto-cohérent (OMCAC ou OMSCF). L'hamiltonien du système est l'hamiltonien électronique non relativiste, dans l'approximation des noyaux fixes de Born Oppenheimer. La fonction qui décrit l'état fondamental est un déterminant de Slater construit sur un jeu d'orbitales moléculaires ψ , elles-mêmes combinaisons linéaires d'orbitales de base.

2. Orbitales de base

Chaque OM est de la forme $\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \phi_{\mu}$, où ϕ_{μ} est une des N orbitales de base et $C_{i\mu}$ un coefficient réel. Le tableau suivant résume le choix des orbitales

* Ce mémoire constitue une partie du Doctorat ès Sciences Physiques que doit soutenir G. Pouzard devant l'Université de Provence (n° CNRS AO 6610).

de base dans les différents cas:

| Molécule | | Base | Utilisée |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|
| H ₂ | $\phi_1 = N_1 e^{-\alpha r_H}$ | $\phi_2 = N_2 e^{-\alpha r_H}$ | $\phi_3 = N_3 \phi_1 \phi_2$ |
| HHe ⁺ | $\phi_1 = N_1 e^{-\alpha r_H}$ | $\phi_2 = N_2 e^{-\beta r_{He}}$ | $\phi_3 = N_3 \phi_1 \phi_2$ |
| LiH | $\phi_1 = N_1 e^{-\alpha r_H}$ | $\phi_2 = N_2 e^{-\gamma r_{Li}}$ | $\phi_3 = N_3 r_{Li} e^{-\beta r_{Li}}$ |
| | | $\phi_4 = N_4 \phi_1 \phi_3$ | |

Nous utilisons les orbitales de type Slater des atomes A et B et un produit de ces orbitales que nous normons. A notre connaissance, l'utilisation conjointe de la base de Slater minimale et de la fonction produit n'a été faite de façon explicite que dans le cas de la molécule H₂⁺ [1, 2], où il n'y a qu'un seul électron. Le calcul de l'énergie de l'état fondamental est fait en minimisant celle-ci par rapport aux coefficients $C_{i\mu}$ et par rapport aux exposants α , β et γ , pour une distance égale à la distance d'équilibre de la molécule. A partir des orbitales moléculaires du fondamental, nous avons également évalué l'énergie des premiers états excités monoélectroniques (singulet et triplet) pour comparer les résultats obtenus avec ceux donnés par la description en base de Slater minimale.

Les intégrales intervenant dans le calcul sont pour la majeure partie évaluées par le programme de Corbato et Switendick [3]. Certaines intégrales cinétiques ne pouvant être évaluées à partir de ce programme sont calculées séparément en coordonnées elliptiques.

3. Résultats

Les valeurs calculées de l'énergie de l'état fondamental pour les molécules H₂, HHe⁺ et LiH se trouvent dans les Tableaux 1, 2 et 3. Nous y avons adjoint, pour comparaison, les valeurs trouvées par d'autres auteurs utilisant la méthode OMCAC sans interaction de configuration. Nous donnons également le diagramme des orbitales moléculaires correspondant, ainsi que la valeur optimisée des exposants.

Tableau 1. Energie de la molécule H₂. Méthode OMCAC avec optimisation des exposants

| Base utilisée | Energie totale (en u.a.) | R (u.a.) | Références |
|---|--------------------------|----------|-----------------------------|
| 1S _{HA} , 1S _{HB} , 1S _{HA} · 1S _{HB} | -1,13291 ^a | 1,44 | Ce travail |
| Orbitales de bases monocentriques | -1,03447 | 1,4 | Joy <i>et al.</i> [7] |
| Orbitales monocentriques, série d'harmoniques sphériques | -1,12817 | 1,4 | Keefer <i>et al.</i> [8] |
| Base de Slater minimale | -1,12891 | 1,383 | Coulson [4] |
| Base de Slater étendue | -1,13363 | 1,44 | Kolos <i>et al.</i> [9] |
| Expérience | -1,1744 | 1,44 | Herzberg <i>et al.</i> [10] |

^a La valeur absolue du Viriel (rapport de l'énergie cinétique à l'énergie potentielle) est trouvée égale à 0,497.

Diagramme des orbitales moléculaires

$$\begin{aligned}
 e_3 &= 1,27398 & \psi_3 &= -0,9521 \phi_1 - 0,9521 \phi_2 + 1,9818 \phi_3 \\
 e_2 &= 0,52514 & \psi_2 &= 1,2287 \phi_1 - 1,2287 \phi_2 \\
 e_1 &= -0,58866 & \psi_1 &= 0,4902 \phi_1 + 0,4902 \phi_2 + 0,1098 \phi_3 \quad \alpha = 1,106.
 \end{aligned}$$

L'énergie calculée par Kolos et Roothaan [9] représente pratiquement la limite de Hartree-Fock. L'introduction de la seule fonction ϕ_3 permet d'arriver à $7 \cdot 10^{-4}$ u.a. de cette limite alors que la base minimale de Slater donne une valeur située à $5 \cdot 10^{-3}$ u.a.

Tableau 2. Energie de l'ion moléculaire HHe⁺. Méthode OMCAC, optimisation des exposants

| Base utilisée | Energie totale (u.a.) | R (u.a.) | Références |
|---|-----------------------|----------|--------------------------|
| 1S _H , 1S _{He} , 1S _H · 1S _{He} | -2,92717 ^a | 1,44 | Ce travail |
| Base de Slater minimale | -2,91281 | 1,482 | Coulson [5] |
| Orbitales monocentriques développées en série d'harmoniques sphériques | -2,91742 | 1,4 | Keefer <i>et al.</i> [8] |
| Cinq orbitales de Slater | -2,93213 | 1,4 | Anex [11] |
| Douze orbitales de Slater | -2,93259 | 1,44 | Peyerimhoff [12] |

^a La valeur absolue du Viriel est de 0,5001.

Diagramme des orbitales moléculaires pour HHe⁺ à R = 1,44 u.a.

$$\begin{aligned}
 e_3 &= 1,93468 & \psi_3 &= -0,6740 \phi_1 - 1,3876 \phi_2 + 2,0328 \phi_3 \\
 e_2 &= -0,03449 & \psi_2 &= 1,1370 \phi_1 - 0,7285 \phi_2 - 0,0472 \phi_3 \\
 e_1 &= -1,63991 & \psi_1 &= 0,2090 \phi_1 + 0,7396 \phi_2 + 0,0979 \phi_3.
 \end{aligned}$$

La valeur des exposants optimisés est: $\alpha = 1,412$, $\beta = 1,845$.

Tableau 3. Energie de LiH. Méthode OMCAC, optimisation des exposants

| Base utilisée | Energie calculée (u.a.) | R (u.a.) | Références |
|--|-------------------------|----------|---------------------------|
| 1S _H , 1S _{Li} , 2S _{Li} , 1S _H · 2S _{Li} | -7,96940 ^a | 3,015 | Ce travail |
| Orbitales monocentriques développées en série d'harmonies sphériques | -7,9357 | 3,015 | Keefer <i>et al.</i> [8] |
| Orbitales monocentriques | -7,59411 ^b | 3,6971 | Bishop <i>et al.</i> [14] |
| Base de Slater minimale incluant 2p _σ | -7,9699 | 3,015 | Ransil [6] |
| Base Gaussienne avec 14 OG sur Li et 7 OG sur H | -7,98421 | 3,02 | Czizmadia [15] |
| 24 orbitals de Slater | -7,98731 | 3,015 | Cade <i>et al.</i> [16] |
| Expérience | -8,075 | 3,015 | Cade <i>et al.</i> [17] |

^a La valeur absolue du Viriel est de 0,5005 et le moment dipolaire vaut $-5,79 D$, dans le sens Li⁺H⁻.

^b Cette valeur est calculée pour une distance différente de la distance d'équilibre, ce qui explique la grande variation par rapport aux autres valeurs du tableau.

Pour cette molécule, la limite de Hartree-Fock semble être la valeur obtenue par Peyerimhoff [12]. La fonction que nous avons utilisée conduit à une énergie ne diffère de cette limite que de $5 \cdot 10^{-3}$ u.a. alors qu'elle donne une amélioration de $1,5 \cdot 10^{-2}$ u.a. par rapport à la base minimale.

Diagramme des orbitales moléculaires de LiH pour $R = 3,015$ u.a.

$$\begin{aligned} e_4 &= 0,4471 & \psi_4 &= -0,3867 \phi_1 - 0,0365 \phi_2 - 0,2436 \phi_3 - 3,5859 \phi_4 \\ e_3 &= 0,0216 & \psi_3 &= -1,8372 \phi_1 - 0,0889 \phi_2 + 1,1609 \phi_3 + 1,0197 \phi_4 \\ e_2 &= -0,3052 & \psi_2 &= -0,3712 \phi_1 - 0,1549 \phi_2 + 0,2469 \phi_3 + 0,4910 \phi_4 \\ e_1 &= -2,4196 & \psi_1 &= -0,0460 \phi_1 + 0,9965 \phi_2 + 0,0156 \phi_3 + 0,0510 \phi_4. \end{aligned}$$

La valeur optimisée des exposants est: $\alpha = 0,8133$; $\beta = 0,5843$; $\gamma = 2,692$.

L'orbitale moléculaire interne ψ_1 est essentiellement constituée par l'orbitale atomique $1S_{Li}$, avec un exposant pratiquement égal à celui obtenu par application des règles de Slater. Ceci est en accord avec la localisation des deux électrons $1S$ du lithium au voisinage de ce noyau.

Pour cette molécule, nous avons à $4 \cdot 10^{-4}$ u.a. près, la même valeur que celle donnée par Ransil [6]. Elle se situe à $1,8 \cdot 10^{-2}$ u.a. de la limite de Hartree-Fock donnée par les calculs de Cade et Huo [16]. Cependant, Ransil tient compte de l'hybridation, en introduisant une orbitale $2p_\sigma$ sur l'atome de lithium. Nous n'utilisons que des orbitales de type s , ce qui représente un avantage certain pour les calculs numériques.

4. Discussion

Par rapport à une base d'orbitales atomiques minimale, notre fonction, sans étendre la base d'une façon importante améliore d'une manière satisfaisante l'énergie de l'état fondamental de ces systèmes, aussi bien pour un système non polaire comme H_2 que pour un système fortement polaire comme HHe^+ . Il nous a paru intéressant de voir si l'introduction de la fonction produit dans la base de description permettait d'abaisser les énergies des premières transitions électroniques qui, en base minimale sont toujours surestimées.

Bien que, pour les systèmes étudiés, la géométrie des états excités soit très différente de celle du fondamental [21], nous avons calculé les énergies de transition à partir de la géométrie de l'état fondamental et en utilisant la valeur des exposants déterminés dans ce cas. Nous pensons en effet étendre la méthode à des molécules plus importantes, pour lesquelles en général, la géométrie des états excités est beaucoup plus voisine de celle de l'état fondamental. Les résultats obtenus pour les énergies de transition sont résumés dans le tableau [5].

Tableau 4. Energie des premières transitions électroniques calculés en eV

| Molécule | $E_{\text{triplet.}} - E_{\text{fond.}}$ | | $E_{\text{singulet.}} - E_{\text{fond.}}$ | | ΔE | |
|----------|--|------------|---|------------|------------|-------|
| | Base mini | Ce travail | Base mini | Ce travail | Trip. | Sing. |
| H_2 | 14,4 | 13,1 | 23,7 | 21,8 | 1,3 | 1,9 |
| HHe^+ | 24,9 | 23,5 | 34,4 | 32,8 | 1,4 | 1,6 |

ΔE représente l'abaissement apporté par notre base par rapport à la base minimale.

Dans tous les cas, l'énergie des transitions est abaissée de 1,3 à 1,9 eV. Qualitativement cette amélioration peut se prévoir par l'examen de la structure des fonctions décrivant les différents états de la molécule H₂ par exemple:

Etat $^1\Sigma_u^+$.

En base minimale, les OM utilisées pour décrire le singulet $^1\Sigma_u^+$ sont:

$$\psi_1 = 1/(2(1+S))^{1/2} \cdot (s_a + s_b) \quad \text{et} \quad \psi_2 = 1/(2(1-S))^{1/2} \cdot (s_a - s_b) .$$

La fonction d'espace est alors:

$$\psi(^1\Sigma_u^+) = 2/(1-S^2)^{1/2} \cdot [s_a(1)s_a(2) - s_b(1)s_b(2)] .$$

Cette fonction possède un caractère essentiellement ionique qui la rend impropre à une bonne description de l'état excité. Avec notre base, les OM utilisées sont les suivantes:

$$\psi_1 = c_1(s_a + s_b) + c_2 s_a s_b \quad \text{et} \quad \psi_2 = 1/(2(1-S))^{1/2} \cdot (s_a - s_b) .$$

En effet par raison de symétrie, le produit n'apparaît pas dans l'OM ψ_2 pour la molécule H₂.

Dans ces conditions la fonction d'espace s'écrit:

$$\begin{aligned} \psi(^1\Sigma_u^+) = & 2/(2(1-S))^{1/2} \cdot [c_1 \{s_a(1)s_a(2) - s_b(1)s_b(2)\} + c_2 \{s_a(1)s_a(2)s_b(1) \\ & + s_a(2)s_a(1)s_b(2) - s_b(1)s_b(2)s_a(1) - s_b(2)s_b(1)s_a(2)\}] . \end{aligned}$$

Le caractère purement ionique est atténué par le caractère covalent des produits de la forme $s_a(2)s_b(1)$ qui sont introduits dans la deuxième partie de la fonction, grâce à la fonction de base bicentrique. L'introduction de ce caractère covalent se traduit par une amélioration de la description de l'énergie de l'état singulet. Une discussion plus approfondie de ce cas est donnée par Hansen et Kampp [18], également par Kolos et Wolniewicz [19].

Etat $^3\Sigma_u^+$.

En base minimale, la fonction de l'état triplet s'écrit:

$$\psi(^3\Sigma_u^+) = 2/(1-S^2)^{1/2} \{s_a(1)s_b(2) - s_a(2)s_b(1)\} .$$

Elle a donc un caractère essentiellement covalent, à l'inverse de la fonction du singulet. Elle n'est donc pas correcte pour décrire l'état triplet. Avec notre base, la fonction de l'état $^3\Sigma_u^+$ s'écrit:

$$\begin{aligned} \psi(^3\Sigma_u^+) = & 2c_1 \{2(1-S)\}^{1/2} \{s_a(1)s_b(2) - s_a(2)s_b(1)\} + 2c_2 \{2(1-S)\}^{1/2} \\ & \cdot \{s_a(1)s_a(2)s_b(1) - s_a(1)s_a(2)s_b(2) + s_b(1)s_b(2)s_a(2) \\ & - s_b(1)s_b(2)s_a(1)\} . \end{aligned}$$

Dans ce cas, c'est le caractère purement covalent de la fonction qui est atténué par le caractère ionique des produits de type $s_a(1)s_a(2)$ qui apparaissent dans la deuxième partie de la fonction.

Dans les deux cas, la fonction produit permet donc d'atténuer le caractère limite des fonctions écrites en base minimale. Ceci se traduit par une amélioration de l'énergie des états excités¹. Si l'on désire améliorer les énergies de transitions, il est nécessaire que l'état fondamental soit moins stabilisé que les états excités. Pour cela, nous devons examiner la structure de la fonction qui décrit l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$ en base minimale:

$$\psi(^1\Sigma_g^+) = 1/(1+S) \{s_a(1)s_a(2) + s_b(1)s_a(2) + s_a(1)s_b(2) + s_b(2)s_b(1)\}.$$

Elle contient donc un double caractère ionique et covalent. Aussi, l'introduction de la fonction produit en atténuant le caractère limite des fonctions écrites en base minimale pour les états excités améliore davantage l'énergie de ces états que celle du fondamental. L'énergie des transitions électroniques est de ce fait mieux décrite.

Ce résultat peut également s'interpréter en comparant l'énergie des états fondamentaux de l'ion H_2^+ et de la molécule H_2 . Pour cette dernière, une fonction de type $s_a + s_b$ donne de meilleurs résultats que la fonction $s_a \cdot s_b$, alors que c'est le contraire pour H_2^+ [20, 21]. Or, schématiquement, on peut dire que dans l'état excité, l'un des électrons est en «moyenne» plus proche des noyaux que l'autre. Il s'apparente plus à l'électron de H_2^+ et de ce fait il doit être mieux décrit par une orbitale moléculaire contenant le produit $s_a \cdot s_b$. L'autre électron en «moyenne» plus loin des noyaux doit être mieux décrit par une orbitale moléculaire qui ne contient pas le produit. Ceci est rigoureux dans le cas de la molécule H_2 où par raison de symétrie, la fonction $s_a \cdot s_b$ n'apparaît pas dans l'orbitale moléculaire ψ_2 . L'état excité, qui représente une situation intermédiaire entre le fondamental et l'état ionisé, mais plus voisin de ce dernier [21], est donc mieux décrit que le fondamental lorsque l'on introduit la fonction produit dans la base.

Les mêmes résultats se retrouvent pour la molécule HHe^+ , bien que la symétrie moins élevée de la molécule se prête moins bien à une interprétation aussi simple. On peut cependant remarquer que le poids de la fonction produit est moins élevé dans la fonction ψ_2 que dans la fonction ψ_1 , ce qui est en accord avec ce modèle simplifié.

En conclusion, l'introduction de la fonction produit dans la base de description des systèmes simples H_2 , HHe^+ et LiH , améliore la description de l'énergie de l'état fondamental par rapport à la base minimale. D'autre part, l'énergie des premières transitions électroniques est abaissée de 5 à 10% suivant les cas.

Les calculs relatifs à ce travail ont été réalisés sur l'IBM 360-44 du centre de calcul de la faculté des Sciences de Luminy, à Marseille.

Références

1. Dalgarno, A., Poots, G.: Proc. Roy. Soc. (London) **67** A, 343 (1953).
2. Radel, S.R., Gorman, R., Cutler, C., Kahn, L.: J. chem. Physics **50**, 3642 (1969).
3. Switendick, A. C., Corbato, F. J.: Diatomic Molecular Integral Program, Q.C.P.E. n° 29.
4. Coulson, C. A.: Trans. Faraday Soc. **33**, 1479 (1937).
5. — Duncanson, W. E.: Proc. Roy. Soc. (London) A **165**, 90 (1938).
6. Ransil, B. J.: Rev. mod. Physics **32**, 245 (1960).

¹ L'importance de la fonction produit serait accrue si l'on effectuait une minimisation directe de l'énergie des états excités par rapport aux différents paramètres.

7. Joy, H. W., Parr, R. G.: *J. chem. Physics* **28**, 448 (1958).
8. Keefer, J. A., Su-Fu, J. K., Belford, R. L.: *J. chem. Physics* **50**, 160 (1969).
9. Kolos, W., Roothaan, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **32**, 219 (1960).
10. Herzberg, G., Monfils, A.: *J. molecular Spectroscopy* **5**, 482 (1960).
11. Ancx, B. G.: *J. chem. Physics* **38**, 1651 (1963).
12. Peyerimhoff, S.: *J. chem. Physics* **43**, 998 (1965).
13. Wolniewicz, L.: *J. chem. Physics* **43**, 1087 (1965).
14. Bishop, D. M., Hoyland, J. R.: *Molecular Physics* **7**, 161 (1963).
15. Czizmadia, I. G.: *J. chem. Physics* **44**, 1849 (1966).
16. Cade, P. E., Huo, W. M.: *J. chem. Physics* **47**, 614 (1967).
17. - - *J. chem. Physics* **45**, 1063 (1966).
18. Hansen, A. E., Kampp, K.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 109 (1969).
19. Kolos, W., Wolniewicz, L.: *J. chem. Physics* **45**, 509 (1966).
20. Lyon, W. D., Matcha, R. L., Sanders, W. D., Meath, W. J., Hirschfelder, J. O.: *J. chem. Physics* **43**, 1095 (1965).
21. Kauzmann, W.: *Quantum chemistry*, p. 396. New York: Academic Press. Inc. 1957.

Dr. G. Pouzard
Laboratoires de Chimie Organique Structurale
et de Chimie Structurale Théorique
(Associés au C.N.R.S. n° 109)
Université de Provence
Centre de Saint-Jérôme
F-13013 Marseille, France