

# De la possibilité d'utiliser une base de Slater uniquement *s* dans les calculs relatifs aux atomes et aux molécules

MICHEL ROCHE et JACQUES-CLAUDE SIMON

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo,  
F-13 Marseille (3e), France

Reçu le 23 juin 1972

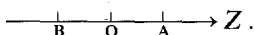
## *On the Possibility of Using a Basis of s-Slater Type Orbitals alone in Atomic and Molecular Calculations*

A  $2p$  STO may be replaced by a linear combination of  $1s$  and  $2s$  orbitals,  $\Phi = \alpha(1s_A - 1s_B) + \beta(2s_A - 2s_B)$ . Such a  $\Phi$  should improve LCAO-MO-SCF calculations in minimal STO basis set with simpler programs.

### 1. Introduction

Deux types d'orbitales atomiques (OA) sont généralement utilisés comme base dans la détermination des orbitales moléculaires: d'une part les orbitales hydrogénoïdes et de Slater, d'autre part les orbitales gaussiennes. Dans les deux cas le nombre d'intégrales polycentriques à calculer est multiplié par la présence d'OA qui ne sont pas de symétrie sphérique, en raison des projections nécessaires: aussi est-il tentant de ne considérer que des orbitales *s*. Cette possibilité, étudiée et utilisée avec succès pour les gaussiennes [1-4], a été également signalée, mais semble-t-il non exploitée, par Parr pour les OA hydrogénoïdes [5].

Soient  $2s$  et  $2p_z$  deux OA hydrogénoïdes de charge nucléaire effective  $Z$  centrées en O. Parr remplace  $2p_z$  par  $\phi_{2p} = \alpha(1s_A - 1s_B)$ , et  $2s$  par  $\phi_{2s} = \alpha 1s_O + \beta 1s'_O$



O, A, B désignent les centres des OA's (O est évidemment le milieu de BA),  $1s_O$  et  $1s'_O$  diffèrent par leur exposant. Les paramètres qui interviennent dans  $\phi_{2s}$  et  $\phi_{2p}$  sont déterminés en minimisant  $E(\phi) = \langle \phi | H | \phi \rangle$ , où  $H$  est l'hamiltonien hydrogénoïde:  $H = 1/2 V^2 - Z/z$ . Parr trouve que  $E(\phi_{2p})$  est trop grande de 5% par rapport à l'énergie exacte  $E(2p_z)$ , alors que  $E(\phi_{2s})$  est pratiquement égale à  $E(2s)$  (trop grande de 0,01%).

Nous nous bornerons dans ce travail à la couche 2 et nous envisagerons *a priori* une base constituée d'OA  $1s$  et  $2s$  de Slater et non pas exclusivement  $1s$  comme Parr. Le remplacement de  $2s$  par  $\phi_{2s}$  nous semble en effet peu intéressant, car il multiplie le nombre d'intégrales polycentriques à calculer, sans en contrepartie supprimer des projections. Il paraît plus avantageux de chercher à améliorer la représentation de  $2p_z$  en lui substituant:

$$\Phi = \alpha(n s_A - n s_B) + \beta(n' s_A - n' s_B),$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients à déterminer, et où  $n$  et  $n'$  sont les nombres quantiques principaux qui pourront prendre les valeurs 1 et 2.

Supposons qu'une telle orbitale  $\Phi$  simule  $2p_z$  avec précision. En introduisant  $\Phi$  dans un calcul LCAO-MO-SCF et en considérant les coefficients de  $ns_A, ns_B, n's_A, n's_B$  (qui peuvent alors être tous différents) comme des paramètres variationnels, on obtiendra, sans augmentation excessive des dimensions de la matrice de Hartree-Fock, une énergie plus basse que dans la base minimale de Slater, puisque la minimisation se fera par rapport à un plus grand nombre de paramètres; autrement dit, l'orbitale  $\Phi$  plus souple que  $2p_z$  pourra être mieux adaptée au système particulier considéré.

## 2. Representation de $2p_z$ par une combinaison linéaire $\Phi$ d'OA's

Plutôt que de minimiser  $E(\Phi)$  comme Parr, il nous a paru plus simple de reproduire directement une  $2p$  à l'aide de  $\Phi$ , en minimisant  $\int |2p_z - \Phi|^2 dV$ , ou, ce qui revient au même, en maximisant le recouvrement :

$$S = \int 2p_z \Phi dV.$$

On doit déterminer les valeurs optimales de :

- La distance  $R = OA = OB$ .
- Les charges nucléaires effectives  $Z_{ns_A} = Z_{ns_B}$  et  $Z_{n's_A} = Z_{n's_B}$ .
- Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ , liés par la condition de normation  $\int \Phi^2 dV = 1$ .

Remarquons qu'on peut se contenter d'étudier le comportement de  $S$  pour une valeur donnée de la charge nucléaire effective  $Z$  de  $2p_z$ . En effet,  $S = \alpha(S_{2pns_A} - S_{2pns_B}) + \beta(S_{2pn's_A} - S_{2pn's_B})$ ; or  $S_{2pns_A}$  par exemple ne dépend que de  $\tau = (z - z_{ns_A}) / (Z + Z_{ns_A})$  et de  $\rho = (Z + Z_{ns_A})R/2$ . Les deux jeux de paramètres suivants:  $Z, R, Z_{ns_A}, Z_{ns_B}, \alpha, \beta$ , d'une part, et  $\lambda^Z, R/\lambda, \lambda^{Z_{ns_A}}, \lambda^{Z_{ns_B}}, \alpha, \beta$  d'autre part, donnent donc la même valeur de  $S$ . Il en résulte que si  $\Phi_1$  simule une orbitale  $2p(Z_1)$  de charge nucléaire effective  $Z_1$ , l'orbitale  $\Phi_2$  simulant  $2p(Z_2)$  sera obtenue en multipliant les  $Z_{ns}$  par  $Z_2/Z_1$  et en divisant  $R$  par ce même rapport, les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  restant constantes.

Nous supposons dans ce paragraphe  $Z = 3,25$ .

Pratiquement nous avons opéré ainsi: nous avons considéré diverses valeurs de  $R$ : pour chacune d'elles nous avons déterminé  $Z_{ns_A}$  et  $Z_{n's_A}$  en les faisant varier directement par pas de 0,01 (ce procédé brutal s'est avéré nécessaire par suite de la platitude du maximum de  $S$ ),  $\alpha$  et  $\beta$  étant chaque fois calculés algébriquement. Nous avons envisagé les cinq possibilités différentes correspondant à  $n$  (et  $n'$ )  $\leq 2$  (avec la possibilité  $\beta = 0$ ).

Les meilleurs résultats sont obtenus pour  $n = 1, n' = 2$  et  $n = 1, n' = 1$ . Dans ces deux cas  $S$  ne montre pas de maximum en fonction de  $R$  mais décroît régulièrement quand  $R$  augmente. Les valeurs de  $S$  pour quelques distances sont données dans les Tableaux 1 et 2. Nous y avons noté également les paramètres  $Z_{ns}, \alpha, \beta$

Tableau 1.  $\Phi = \alpha(1s_A - 1s_B) + \beta(2s_A - 2s_B)$

$R(\text{\AA})$	0,001	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2
$S$	1,000000	1,000000	0,999999	0,999979	0,999886	0,999610
$Z_{1s}$	1,62 (5)	1,62	1,64	1,77	1,84	1,72
$Z_{2s}$	3,25	3,25	3,25	3,26	3,27	3,25
$\alpha$	162,8620	16,3663	3,2357	1,4749	0,9627	0,8399
$\beta$	282,0842	28,1187	5,6801	3,0251	2,0633	1,4378
$\langle z^2 \rangle$ u.a. <sup>a</sup>	1,7041	1,7042	1,7062	1,7124	1,7232	1,7402
$\langle x^2 \rangle$ u.a. <sup>a</sup>	0,5680	0,5680	0,5670	0,5640	0,5589	0,5521
$\theta_0^a$	62,1873	61,8001	59,9304	57,4218	54,6610	51,5869
$r_{\max}(\text{\AA})$	$< 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$

<sup>a</sup> Pour  $2p_z$ :  $\langle z^2 \rangle = 1,7041$ ,  $\langle x^2 \rangle = 0,5680$ ,  $\theta_0 = 62,2308$ .

Tableau 2.  $\Phi' = \alpha(1s_A - 1s_B) + \beta(1s'_A - 1s'_B)$

$R(\text{\AA})$	0,001	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2
$S$	1,000001 <sup>b</sup>	1,000000	0,999999	0,999979	0,999885	0,999610
$Z_{1s}$	1,62	1,62	1,62	1,60	1,59	1,57
$Z_{1s'}$	1,63	1,63	1,63	1,65	1,66	1,68
$\alpha$	26669,3043	2666,6561	532,1163	54,4742	26,0183	12,5896
$\beta$	-26262,1446	-2625,9380	-523,9617	-50,3786	-23,2678	-10,5042
$\langle z^2 \rangle$ u.a. <sup>a</sup>	1,7042 <sup>b</sup>	1,7042	1,7062	1,7126	1,7232	1,7401
$\langle x^2 \rangle$ u.a. <sup>a</sup>	0,5681 <sup>b</sup>	0,5680	0,5670	0,5640	0,5589	0,5521
$\theta_0^a$	62,2291	61,8073	59,9173	57,3810	54,5783	51,5578
$r_{\max}(\text{\AA})$	$< 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$

<sup>a</sup> Pour  $2p_z$ :  $\langle z^2 \rangle = 1,7041$ ,  $\langle x^2 \rangle = 0,5680$ ,  $\theta_0 = 62,2308$ .

<sup>b</sup> Le dernier chiffre est très probablement faux.

correspondants, les valeurs des composantes  $\langle z^2 \rangle$  et  $\langle x^2 \rangle$  du moment quadrupolaire, l'angle  $\theta_0$  en degrés de la tangente à l'origine le long de  $OZ$  et la valeur maximale  $r_{\max}$  de  $|\Phi_\theta/\Phi_0 - \cos\theta|$  - qui vaut 0 pour  $2p_z$  - pour  $\theta = \pi/4$ .

On voit qu'à la précision des calculs<sup>1</sup>,  $S \simeq 1$  pour  $R \leq 0,01 \text{\AA}$ ,  $S$ ,  $\langle z^2 \rangle$ ,  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\theta_0$ ,  $r_{\max}$ , sont très sensiblement les mêmes, à  $R$  fixé, pour  $\Phi$  et pour  $\Phi'$ . On notera que  $\alpha$  et  $\beta$  croissent quand  $R$  diminue, et qu'en outre ils sont beaucoup plus grands dans le cas de  $\Phi'$  que dans le cas de  $\Phi$ .

La Fig. 1 donne le long de  $OZ$  la forme de  $\Phi$  pour  $R = 0,1 \text{\AA}$  et  $R = 0,2 \text{\AA}$ , ainsi que celle de  $2p_z$  comme référence.

Les courbes correspondant à  $\Phi'$  sont pratiquement identiques aux précédentes et n'ont pas été reportées.

On peut dire en conclusion de cette étude que l'on peut reproduire une  $2p$  de Slater de façon quasiment parfaite à l'aide de  $\Phi$  (ou de  $\Phi'$ ), à condition de prendre  $R$  suffisamment petit.

<sup>1</sup> Tous les calculs ont été effectués sur IBM 360-44 en double précision.  $S$ ,  $\langle z^2 \rangle$ ,  $\langle x^2 \rangle$  ont été évalués à l'aide des fonctions auxiliaires  $A_n$  et  $B_n$  [6].

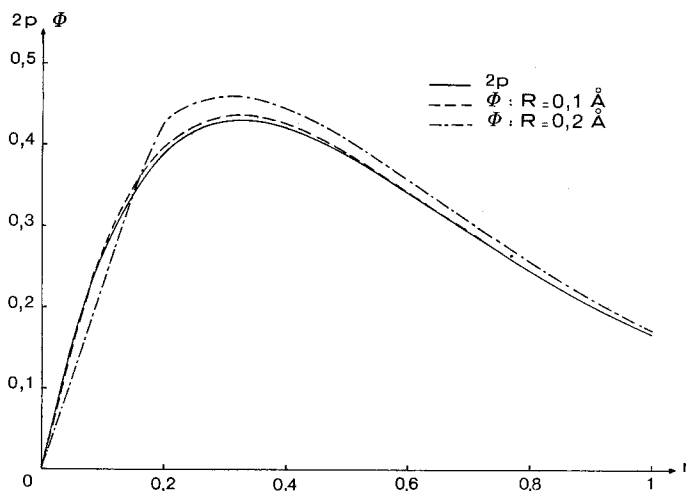


Fig. 1

### 3. Sur l'utilisation pratique de $\Phi$ dans les atomes et les molécules

La précision avec laquelle on peut calculer les intégrales polycentriques  $(pq, rs)$  n'est pas illimitée mais dépend des programmes et de l'ordinateur mis à la disposition de l'utilisateur. Cela sera déterminant dans le choix pratique de l'orbitale  $\Phi$  à employer. En effet il ne suffit pas que  $\Phi$  simule au mieux  $2p_z$ : nous avons vu que  $\alpha$  et  $\beta$  augmentaient avec  $S$  lorsque  $R$  diminuait. En introduisant  $\Phi$  dans un calcul LCAO-MO-SCF on trouvera en particulier des intégrales telles que  $J = \int \Phi_A(1)\Phi_B(1)(1/r_{12})\Phi_C(2)\Phi_D(2) dV_1 dV_2$ , qui, développées feront apparaître des  $(pq, rs)$  entre OA's pondérées par  $\alpha^m\beta^n$  avec  $m+n=4$ . La précision sur  $(pq, rs)$  étant donnée, celle sur  $J$  sera d'autant plus faible que  $\alpha$  et  $\beta$  seront grands. On constate d'autre part que la précision des programmes disponibles<sup>2</sup>, qui permet de calculer les intégrales à environ  $10^{-6}$  u.a. près aux distances usuelles des liaisons chimiques diminue rapidement pour les faibles distances, de quelques dixièmes d'angströms.

Il s'agit donc dans chaque cas particulier de trouver le meilleur compromis entre les trois faits suivants:

- $S$  est d'autant plus grand que  $R$  est petit.
- $\alpha$  et  $\beta$  sont d'autant plus grands que  $R$  est petit.
- La précision sur les intégrales et notamment  $(pq, rs)$  est d'autant plus faible que  $R$  est petit; on peut certes l'augmenter<sup>3</sup> mais au détriment des temps de calcul.

<sup>2</sup> Programmes standards du QCPE.

– QCPE 43 (Corbato-Switendick) pour les intégrales mono et dicentriques.

– QCPE 86, 87, 24 (Wright-Pitzer) pour:  $(1/r_A, bc)$  et  $(a^2, bc)$ ,  $(ab, ac)$ ,  $(ab, cd)$ , respectivement.

<sup>3</sup> Afin d'obtenir aux petites distances une précision suffisante et sensiblement la même pour les différents types d'intégrales (quelques unités sur le sixième chiffre en général) nous avons dû prendre un plus grand nombre de points dans les intégrations numériques relatives aux intégrales tri et tétra-centriques. Les résultats du Tableau 3 ont été obtenus avec 36 points (Gauss-Legendre) pour  $(a^2, bc)$  et  $(1/r_A, bc)$ , 24 points (Gauss-Legendre et Gauss-Laguerre) pour  $(ab, ac)$  et  $(ab, cd)$ .

Tableau 3. Intégrales pour C(<sup>3</sup>P) en u.a.  $\Phi = \alpha(1s_A - 1s_B) + \beta(2s_A - 2s_B)$

R(Å)	0,05	0,1	0,15	0,2	2p <sub>z</sub>
T <sup>a</sup>	1,2727	1,3198	1,3180	1,3135	1,3203
U <sup>a</sup>	-4,8898	-4,8732	-4,8665	-4,8492	-4,8750
J <sub>1sΦ</sub>	0,8099	0,8073	0,8064	0,8040	0,8075
J <sub>2sΦ</sub>	0,5835	0,5820	0,5819	0,5817	0,5820
J <sub>ΦxΦy</sub>	0,4474	0,5670	0,5660	0,5644	0,5675
K <sub>1sΦ</sub>	0,0173	0,0172	0,0169	0,0161	0,0173
K <sub>2sΦ</sub>	0,1222	0,1257	0,1257	0,1259	0,1257
K <sub>ΦxΦy</sub>	-0,0193	0,0337	0,0330	0,0320	0,0343
J <sub>ΦxΦx</sub>	0,2455	0,6372	0,6386	0,6405	0,6360
E <sub>T</sub>	-37,7882	-37,6167	-37,6101	-37,5946	-37,6186

<sup>a</sup> T = -1/2⟨Φ|∇<sup>2</sup>|Φ⟩, U = -⟨Φ|N/r|Φ⟩ (N = 6).

Ce sont *a priori* les intégrales intraatomiques telles que J<sub>ΦxΦy</sub>, K<sub>ΦxΦy</sub>, J<sub>ΦxΦx</sub> qui risquent d'être entachées de la plus grande erreur absolue. C'est pourquoi à titre d'exemple nous avons traité le cas de l'atome de carbone dans son état fondamental <sup>3</sup>P. Les diverses intégrales entrant dans le calcul de l'énergie totale E<sub>T</sub> et faisant intervenir Φ = α(1s<sub>A</sub> - 1s<sub>B</sub>) + β(2s<sub>A</sub> - 2s<sub>B</sub>), ou 2p, ainsi que J<sub>ΦxΦx</sub>, sont données dans le Tableau 3 pour plusieurs valeurs de R. Φ' = α(1s<sub>A</sub> - 1s<sub>B</sub>) + β(1s'<sub>A</sub> - 1s'<sub>B</sub>) donne des résultats moins satisfaisants que Φ: cela est du au fait que, toutes choses étant égales par ailleurs, α et β sont beaucoup plus grands pour Φ'.

Comme on devait s'y attendre les valeurs de T, U, J<sub>1sΦ</sub>, J<sub>2sΦ</sub>, K<sub>1sΦ</sub>, K<sub>2sΦ</sub> où se rencontrent les coefficients α<sup>m</sup>β<sup>n</sup> avec m + n = 2, sont moins affectées par la diminution de R (b) et c)), que les valeurs de J<sub>ΦxΦy</sub>, K<sub>ΦxΦy</sub>, J<sub>ΦxΦx</sub> où les coefficients sont α<sup>m</sup>β<sup>n</sup> avec m + n = 4.

La solution la plus satisfaisante correspond à R = 0,1 Å: soit Φ<sub>0</sub> l'orbitale Φ correspondante; Φ<sub>0</sub> est encore très proche de 2p<sub>z</sub> (Tableau 1). L'énergie totale E<sub>T</sub> est la même que celle calculée en base de Slater ordinaire à 2 · 10<sup>-3</sup> u.a. près. Si E(Φ<sub>0</sub>) = ⟨Φ<sub>0</sub> | -1/2∇<sup>2</sup> - z/r | Φ<sub>0</sub>⟩ nous avons obtenu E(Φ<sub>0</sub>) = -1,3198<sub>5</sub> u.a. En comparant cette valeur à E(2p<sub>z</sub>) = -1/8 Z<sup>2</sup> = -1,3203 u.a., nous constatons un écart de 0,03 % donc très inférieur aux 5 % de Parr. Ce gain appréciable justifie *a posteriori* la plus grande complexité de Φ<sub>0</sub>.

Φ<sub>0</sub> pourra être utilisée telle quelle dans un calcul LCAO-MO-SCF. Si dans les molécules interviennent des charges nucléaires effectives Z' différentes de 3,25, on pourra prendre Φ'<sub>0</sub> avec les mêmes coefficients α, β que Φ<sub>0</sub>, Z'<sub>1s</sub> = Z<sub>1s</sub> × Z'/3,25, Z'<sub>2s</sub> = Z<sub>2s</sub> × Z'/3,25 et R' = R × 3,25/Z, ce qui donnera le même S que Φ<sub>0</sub>, comme nous l'avons remarqué au 2. Cependant si Z' est nettement plus grand que 3,25, par exemple Z' = 5,20 (pour le fluor d'après les règles de Slater), R' = 0,0625, mais le meilleur compromis entre les influences de a), b), c) pourra être obtenu pour une distance légèrement supérieure à R'.

L'OA 2p de Slater n'est pas la meilleure dans le cas des atomes (non hydrogénéoïdes) et des molécules. Pour les atomes, par suite de leur symétrie sphérique, un seul coefficient α ou β peut être considéré comme paramètre variationnel. En minimisant l'énergie totale E<sub>T</sub> de C(<sup>3</sup>P) par rapport à α de Φ<sub>0</sub> on obtient: E<sub>T</sub> = -37,6262 u.a. pour α = 1,5706 (β = 2,8523); cette énergie est très proche de

celle obtenue en optimisant tous les exposants de la base de Slater ordinaire:  $E_T = -37,6285$  u.a. [7]. Cela laisse espérer une amélioration significative des calculs LCAO-MO-SCF, dans lesquels, la symétrie étant abaissée, le nombre de paramètres variationnels introduits par la substitution d'orbitales  $\Phi$  aux OA  $2p$  sera plus important.

#### 4. Conclusion

Une OA  $2p$  de Slater centrée en O peut être représentée aussi bien que l'on veut par une combinaison linéaire  $\Phi$  d'OA's centrées en deux points A et B seulement. Le choix précis de l'orbitale  $\Phi$  à utiliser dépend des moyens dont on dispose pour calculer les intégrales polycentriques.  $\Phi_0 = \alpha(1s_A - 1s_B) + \beta(2s_A - 2s_B)$  avec  $R = OA = OB = 0,1$  Å donne des résultats très satisfaisants pour le carbone.

Malgré le plus grand nombre de centres ainsi introduits, l'intérêt d'utiliser une base uniquement *s* dans les molécules se résume dans les deux points suivants:

– Programmes plus simples: OA d'un seul type, et ne nécessitant pas de projections préalables suivant des directions privilégiées.

– Abaissement de l'énergie grâce à la flexibilité plus grande de  $\Phi$  par rapport à la  $2p$  classique: le gain est déjà de  $10^{-2}$  u.a. environ pour l'état fondamental  $^3P$  du carbone malgré la symétrie sphérique.

#### Bibliographie

1. Whitten, J. L.: J. chem. Physics **39**, 349 (1963).
2. — J. chem. Physics **44**, 359 (1966).
3. Harrison, J. F.: J. chem. Physics **46**, 1115 (1967).
4. Tinland, B.: Chem. Physics Letters **2**, 433 (1968).
5. Parr, R. G.: J. chem. Physics **26**, 428 (1957).
6. Mulliken, R. S., Rieke, C. A., Orloff, D., Orloff, H.: J. chem. Physics **17**, 1248 (1949).
7. Tubis, A.: Physic. Rev. **102**, 1049 (1956).

Dr. M. Roche  
Laboratoire de Chimie Théorique  
Faculté des Sciences  
Place Victor Hugo  
F-13 Marseille (3e)  
France