

Etude variationnelle d'une double perturbation. Application au calcul des constantes de couplage entre spins nucléaires

II. Méthode de la fonction d'onde perturbée*

Jacques Paviot et Jean Hoarau

Equipe de Recherche de Physico-Chimie Théorique Associée au C.N.R.S.,
Laboratoire de Chimie Physique A, Université de Bordeaux I, France

Reçu le 20 juin 1973/8 mai 1974

Double Perturbation Variational Study. Application to Nuclear Spin-Spin Coupling Constants

II. Perturbed Wavefunction Method

Fermi contact contribution to nuclear spin coupling constants of the H-D molecule is calculated with two kinds of variational functions which include a singularity at the nuclei. With the first function the total perturbed second order energy is minimized, while with the second one we have used the minimum condition of the self-coupling energy. These calculations necessitate a perturbation operator having a weaker singularity than the classical Fermi operator. We have used the Gregson, Hall, and Rees operator.

Key words: Nuclear spin coupling constant of the HD molecule

1. Introduction

L'opérateur de contact sous la forme proposée par Fermi [1] n'est pas adapté au calcul variationnel des constantes de couplage [2].

En effet, par suite de la divergence de l'énergie totale du second ordre, les différents auteurs ont été conduits

– soit à utiliser comme critère variationnel la stationnarité de l'énergie de couplage,

– soit à minimiser les énergies de self-couplage, calculées avec des fonctions perturbées ne présentant pas de singularité au noyau afin de conserver à ces énergies des valeurs finies.

Le premier critère ne repose en fait sur aucun fondement théorique si les fonctions d'ondes perturbées par les deux moments nucléaires envisagés sont développées sur deux bases différentes.

On peut également se poser des questions sur le critère utilisé dans la seconde méthode qui porte sur la minimisation d'une quantité qui devrait être infinie.

* Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat-ès-Sciences de Monsieur J. Paviot (Bordeaux 1971) enregistrée aux archives originales du C.N.R.S., sous la n° AO 2755.

Nous proposons dans ce travail une évaluation de la contribution du terme de contact à la constante de couplage de la molécule H-D par une méthode variationnelle, en utilisant l'opérateur de contact sous la forme proposée par Gregson, Hall et Rees [3]

$$\begin{aligned}
 H^1 &= \mu H_{10} + \nu H_{01} \\
 \mu &= \frac{4\beta\hbar}{3} \gamma_N I_{Nz} & H_{10} &= \sum_i A_{iN} S_{iz} \\
 \nu &= \frac{4\beta\hbar}{3} \gamma_{N'} I_{N'z} & H_{01} &= \sum_i A_{iN'} S_{iz} \\
 A_{iN} &= \frac{K \exp[-Kr_{iN}]}{r_{iN}^2} & K &= 37.559,8 \text{ u.a} \\
 & & & \text{(pour l'atome d'hydrogène).}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Dans ces expressions, les différentes constantes ont leur signification habituelle. S_{iz} , I_{Nz} , et $I_{N'z}$ désignent respectivement les composants suivant z des spins de l'électron i , et des noyaux d'hydrogène et de deutérium. γ_N et $\gamma_{N'}$ sont les rapports gyromagnétiques correspondants.

Une telle forme, qui constitue une approximation de l'opérateur de Blinder [4], conduit en effet, comme ce dernier, à des énergies de self couplage finies, mais introduit dans les calculs moléculaires des intégrales plus faciles à évaluer [5].

2. Choix des fonctions de variations

La fonction d'onde non perturbée sera prise sous la forme

$$\Psi_{00} = \varphi_{00} \Phi_S \quad \Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha). \tag{2}$$

Dans le cas d'une molécule à couches complètes, l'énergie du premier ordre est nulle par suite de la présence de l'opérateur de spin dans (1).

La forme de l'équation de perturbation du premier ordre

$$(H_{00} - E_{00}) \Psi_{10} + H_{10} \Psi_{00} = 0 \tag{3}$$

conduit à poser $\Psi_{10} = \varphi_{10} \Phi_T$ avec $\Phi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$.

Nous avons utilisé pour exprimer φ_{10} la technique de la fonction \mathcal{F} de Dalgarno et Lewis [6]

$$\varphi_{10} = [F_N(1) - F_N(2)] \varphi_{00}. \tag{4}$$

Dans le cas où φ_{00} est égal au produit de deux orbitales moléculaires $\varphi_{00} = \varphi_0(1) \varphi_0(2)$, l'équation (3) devient

$$\begin{aligned}
 [A_1, F_N(1)] \varphi_0(1) &= (A_{iN} - \lambda) \varphi_0(1) \\
 \lambda &= \langle \varphi_0(2) | A_{2N} | \varphi_0(2) \rangle.
 \end{aligned}$$

Cette équation est formellement identique à celle relative à un atome d'hydrogène dont la solution a été donnée par Gregson, Hall et Rees [3], pour

une fonction d'onde $1s$

$$\begin{aligned}\varphi_0(1) &= \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp[-\alpha r_{1N}] \\ F_{N1s}(1) &= \frac{K}{K+2\alpha} [U(r_{1N}) + 2\alpha \ln r_{1N} + 2\alpha^2 r_{1N}^2] \\ U(r_{1N}) &= \int_{r_{1N}}^{\infty} \frac{1 - \exp[-Ks]}{s^2} ds.\end{aligned}\quad (5)$$

Cette fonction ne diffère de la fonction obtenue par Schwartz [7] avec l'opérateur de Fermi:

$$A_{iN} = 4\pi\delta(r_{iN})$$

que par le remplacement de la fonction $1/r_{iN}$ par $U(r_{iN})$.

L'analogie des équations de perturbation au premier ordre atomique et moléculaire montre que la fonction $F_N(i)$ doit avoir au voisinage du noyau N une forme analogue à (5), ce qui suggère de prendre des fonctions variationnelles de la forme suivante:

$$\varphi_{10} = \sum_{k=1}^n a_k (F_{kN}(1) - F_{kN}(2)) \varphi_{00} \quad (6-a)$$

avec

$$\begin{cases} F_{1N}(i) = U(r_{iN}) \\ F_{2N}(i) = \ln r_{iN} \\ F_{3N}(i) = r_{iN} \\ F_{4N}(i) = z_{iN} \\ F_{5N}(i) = r_{iN}^2 \end{cases}$$

et de façon analogue:

$$\varphi_{01} = \sum_{k=1}^n b_k (F_{kN'}(1) - F_{kN'}(2)) \varphi_{00} \quad (6-b)$$

Ces considérations ont conduit à développer ces deux fonctions sur deux bases distinctes, un tel développement est moins satisfaisant qu'un développement sur une base unique, car ce n'est que dans ce cas que le minimum de l'énergie totale du second ordre coïncide avec le minimum des énergies de self-couplage et l'état stationnaire de l'énergie de couplage, ce qui rend les paramètres variationnels indépendants des valeurs des rapports gyromagnétiques des atomes [2]. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé un second type de fonction variationnelle:

$$\varphi_{10} = \left[\sum_{k=1}^n a_k^N [F_{kN}(1) - F_{kN}(2)] + \sum_{k=1}^n b_k^N [F_{kN'}(1) - F_{kN'}(2)] \right] \varphi_{00}, \quad (7-a)$$

$$\varphi_{01} = \left[\sum_{k=1}^n a_k^{N'} [F_{kN}(1) - F_{kN}(2)] + \sum_{k=1}^n b_k^{N'} [F_{kN'}(1) - F_{kN'}(2)] \right] \varphi_{00}. \quad (7-b)$$

3. Expressions des énergies de self-couplage et de couplage

L'énergie d'une molécule à couches complètes s'écrit:

$$E = E_{00} + \mu^2 E_{20} + \nu^2 E_{02} + \mu\nu E_{11}.$$

Compte tenu de l'hermiticité des opérateurs et du fait que les diverses fonctions sont réelles, on obtient après intégration sur les coordonnées de spin:

$$\begin{aligned} E_{20} &= \langle \varphi_{10} | H_{00} - E_{00} | \varphi_{10} \rangle + \langle \varphi_{00} | A_{1N} - A_{2N} | \varphi_{01} \rangle \\ &\quad + \langle \varphi_{00} | A_{1N'} - A_{2N'} | \varphi_{10} \rangle \\ E_{11} &= 2 \langle \varphi_{01} | H_{00} - E_{00} | \varphi_{10} \rangle + \langle \varphi_{00} | A_{1N} - A_{2N} | \varphi_{01} \rangle \\ &\quad + \langle \varphi_{00} | A_{1N'} - A_{2N'} | \varphi_{10} \rangle. \end{aligned}$$

Ces expressions peuvent être transformées en effectuant la substitution (4) et en utilisant des relations telles que:

$$\langle \varphi_{00} | H_{00} - E_{00} | \varphi_{10} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \varphi_{00} | (F_{N'}(1) - F_{N'}(2)) | [A_1, F_N(1)] - [A_2, F_N(2)] | \varphi_{00} \rangle$$

et

$$\langle \varphi_{00} | F_{N'}(i) | [A_j, F_N(j)] | \varphi_{00} \rangle = -\delta_{ij} \langle \varphi_{00} | \nabla_i F_{N'}(i) \cdot \nabla_j F_N(j) | \varphi_{00} \rangle.$$

(Cette dernière relation résulte d'une intégration par parties après développement du commutateur; δ_{ij} est le symbole de Kronecker.)

Il est alors commode d'introduire les matrices carrés A et D^N et les matrices colonnes B^N , $B^{N'}$ et C^N dont les éléments sont:

$$\begin{aligned} A_{kl} &= \langle \varphi_{00} | \nabla_1 F_{kN}(1) \cdot \nabla_1 F_{1N'}(1) | \varphi_{00} \rangle \\ D_{kl}^N &= \langle \varphi_{00} | \nabla_1 F_{kN}(1) \cdot \nabla_1 F_{1N}(1) | \varphi_{00} \rangle \\ C_k^N &= \langle \varphi_{00} | F_{kN}(1) [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_{00} \rangle \\ B_k^N &= \langle \varphi_{00} | F_{kN}(1) [A_{1N'} - A_{2N'}] | \varphi_{00} \rangle \\ B_k^{N'} &= \langle \varphi_{00} | F_{kN'}(1) [A_{1N} - A_{2N}] | \varphi_{00} \rangle. \end{aligned}$$

a) Dans le cas d'un développement sur une seule base [fonctions de variation (7-a) et (7-b)], les énergies s'écrivent alors:

$$\begin{aligned} E_{20} &= (\tilde{a}^N \quad \tilde{b}^N) \begin{pmatrix} D^N & A \\ A & D^{N'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^N \\ b^N \end{pmatrix} + 2(\tilde{a}^N \quad \tilde{b}^N) \begin{pmatrix} C^N \\ B^{N'} \end{pmatrix} \\ E_{11} &= 2(\tilde{a}^{N'} \quad \tilde{b}^{N'}) \begin{pmatrix} A & D^N \\ D^{N'} & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^N \\ b^N \end{pmatrix} \\ &\quad + 2(\tilde{a}^N \quad \tilde{b}^N) \begin{pmatrix} B^N \\ C_{N'} \end{pmatrix} + 2(\tilde{a}^{N'} \quad \tilde{b}^{N'}) \begin{pmatrix} B_{N'} \\ C_N \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

a et b sont les matrices colonnes dont les éléments sont les coefficients a_k et b_k de (7-a) et (7-b); \tilde{a} et \tilde{b} sont les matrices transposées.

Les conditions de minimum de l'énergie totale du second ordre $E^{(2)} = \mu^2 E_{20} + \nu^2 E_{02} + \mu\nu E_{11}$ sont alors identiques aux conditions de minimum des énergies de self-couplage.

$$\frac{\partial E_{20}}{\partial a_k^N} = \frac{\partial E_{20}}{\partial b_k^N} = \frac{\partial E_{02}}{\partial a_k^{N'}} = \frac{\partial E_{02}}{\partial b_k^{N'}} = 0$$

et aux conditions de stationnarité de l'énergie de couplage

$$\frac{\partial E_{11}}{\partial a_k^N} = \frac{\partial E_{11}}{\partial b_k^N} = \frac{\partial E_{11}}{\partial a_k^{N'}} = \frac{\partial E_{11}}{\partial b_k^{N'}} = 0.$$

Elles conduisent au système d'équations linéaires

$$\begin{pmatrix} A & D^{N'} \\ D^N & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^N \\ b^N \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B^{N'} \\ C^N \end{pmatrix} = 0$$

et à un système-analogue obtenu en permutant N et N' pour la détermination des paramètres $a_k^{N'}$ et $b_k^{N'}$.

Compte tenu de ces relations les expressions de E_{20} et E_{11} se simplifient et deviennent [2]:

$$E_{20} = (\tilde{a}^N \quad \tilde{b}^N) \begin{pmatrix} C^N \\ B^{N'} \end{pmatrix}$$

$$E_{11} = 2(\tilde{a}^N \quad \tilde{b}^N) \begin{pmatrix} B^N \\ C^{N'} \end{pmatrix}.$$

b) Dans le cas d'un développement sur deux bases distinctes [fonction de variation (6-a) et (6-b)], on a:

$$E_{20} = \tilde{a} D^N a + 2 \tilde{a} C^N$$

$$E_{11} = 2 \tilde{a} A b + 2 \tilde{a} B^N + 2 \tilde{b} B^{N'}.$$

Nous avons utilisé comme critère la minimisation des énergies de self-couplage

$$\frac{\partial E_{20}}{\partial a_k} = \frac{\partial E_{02}}{\partial b_k} = 0$$

qui conduit aux systèmes d'équation:

$$\begin{aligned} D^N a + C^N &= 0 \\ D^{N'} b + C^{N'} &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

(différents de ceux correspondant à l'état stationnaire de E_{11}).

Compte tenu de (8), seule l'expression de E_{20} se simplifie et on obtient:

$$E_{20} = \tilde{a} C^N$$

4. Resultats

Nous avons appliqué les relations précédentes au calcul de la constante de couplage de la molécule d'hydrogène deutériée. La fonction d'onde moléculaire de l'état fondamental est prise sous la forme générale:

$$\varphi_{00} = N \{ e^{-\alpha(r_{1H} + r_{2D})} + e^{-\alpha(r_{2H} + r_{1D})} + \eta e^{-\alpha(r_{1H} + r_{2H})} + \eta e^{-\alpha(r_{1D} + r_{2D})} \}$$

dans laquelle N est le coefficient de normalisation, α la charge nucléaire effective. r_{iH} et r_{iD} définissent la distance de l'électron i aux noyaux d'hydrogène et de deutérium. Lorsque η vaut 0 ou 1, on retrouve respectivement la fonction de

Heitler-London [8] ou la fonction L.C.A.O.O.M. Pour $\eta = 0,256$, c'est alors la fonction de Weinbaum [9]. Comme précédemment, nous distinguerons les calculs effectués, soit avec deux bases distinctes, soit avec une base unique.

Les constantes de couplage J_{HD} et de self-couplage J_{HH} se déduisent des énergies de couplage et de self-couplage grace aux relations:

$$\mu\nu E_{11} = h J_{HD} \cdot I_{Hz} \cdot I_{Dz}$$

$$\mu^2 E_{20} = h J_{HH} \cdot I_{Hz} \cdot I_{Hz}$$

Elles sont exprimées en Hertz.

4.1. Base unique

Le Tableau 1 donne les valeurs obtenues pour la constante de self-couplage J_{HH} et la constante de couplage J_{HD} .

Les constantes de self-couplage sont négatives et de l'ordre de 16^6 Hz, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur calculé pour l'atome [3].

On observe dans le cas de la fonction de Weinbaum une convergence satisfaisante de ces deux constantes lorsque l'on augmente le nombre de paramètres variationnels, bien que la constante de self-couplage n'ait pas atteint totalement sa valeur de convergence.

Dans le cas des fonctions de type Heitler et London et L.C.A.O., on observe que pour certaines valeurs de n le système linéaire permettant de déterminer les coefficients est mal conditionné et sa résolution impossible.

Les constantes de couplage obtenues sont supérieures à la valeur expérimentale $42,94 \pm 0,1$ [10]. Cet écart peut être attribué à la grande sensibilité des résultats au paramètre α dont les valeurs ont été fixées grâce à la valeur moyenne de l'énergie, alors que dans les calculs des constantes de couplage, les valeurs prises par les fonctions d'onde aux noyaux jouent un rôle important.

4.2. Bases différentes

Les constantes de self-couplage et de couplage calculées à partir des fonctions de variations (6-a) et (6-b) sont rassemblées respectivement dans les Tableaux 2 et 3.

On constate que les constantes de self-couplage sont très légèrement inférieures, en valeur absolue, à celles obtenues dans le cas précédent, ce qui est normal puisque les fonctions de variation sont ici plus réduites.

Dans le calcul final des constantes de couplage (où aucune intégrale ne présente de singularité), on a remplacé l'opérateur $A_{iN}(2)$ par l'opérateur de

Tableau 1. Constantes de couplage J_{HH} et de self-couplage J_{HD} calculées à partir des fonctions de variation (7-a) et (7-b) pour différentes valeurs de n

Fonction	η	α	R u.a.	1	2	3	4	5
J_{HD} Heitler-London	0	1	1,643	6,83	26,12	45,21	—	48,12
L.C.A.O.	1	1,2	1,398	6,63	21,66	29,97	—	—
Weinbaum	0,256	1,193	1,398	11,00	40,72	64,42	68,69	70,88
J_{HH} Weinbaum	0,256	1,193	1,398		—2908 304	—2908 394	—2908 464	—2908 479

Tableau 2. Constantes de self-couplage J_{HH} calculées à partir des fonctions de variation (6-a) pour différentes valeurs de n

	η	α	R	1	2	3	4	5
Heitler-London	1	1	1,643	-1770952,5	-1771108,4	-1771120,8	-1771172,3	-1771173,6
Wang	0	1,166	1,406	-2808165,1	-2808452,5	-2808475,3	-2808570,0	-2808572,4
Coulson	1	1,197	1,384	-2890256,6	-2890485,0	-2890491,0	-2890508,4	-2890509,2
L.C.A.O.	1	1	1,398	-1771820,2	-1771921,5	-1771924,2	-1771928,3	-1771928,3
	1	1,1	1,398	-2288782,7	-2288938,4	-2288942,4	-2288951,8	-2288952,0
	1	1,2	1,398	-2902265,0	-2902497,8	-2902504,0	-2902522,4	-2902523,3
	1	1,3	1,398	-3624407,4	-3624747,1	-3624757,1	-3624789,9	-3624792,7
	1	1,4	1,398	-4468424,6	-4468909,8	-4468926,3	-4468981,0	-4468987,8
Weinbaum	0,256	1,193	1,398	-2908013,6	-2908287,9	-2908303,8	-2908367,6	-2908369,4

Tableau 3. Constantes de couplage J_{HD} calculées à partir des fonctions de variation (6-a) et (6-b) pour différentes valeurs de n

Fonction d'onde φ_0	η	α	R	1	2	3	4	5
Heitler-London	0	1	1,643	6,83	25,76	34,65	44,18	45,69
Wang	0	1,166	1,406	12,59	47,40	63,71	81,27	84,03
Coulson	1	1,197	1,384	6,83	20,47	24,21	26,73	27,94
L.C.A.O.	1	1	1,398	1,80	5,17	6,23	7,22	7,33
	1	1,1	1,398	3,80	11,54	13,64	15,30	15,82
	1	1,2	1,398	6,63	21,47	25,42	28,00	29,36
	1	1,3	1,398	10,48	36,25	43,40	47,17	50,10
	1	1,4	1,398	15,59	57,49	70,08	75,33	80,89
Weinbaum	0,256	1,193	1,398	11,00	39,44	50,77	61,65	63,93

Tableau 4. Comparaison des valeurs des intégrales moléculaires calculées

Intégrales	Ke^{-Kr_{iN}/r_{iN}^2}	$4\pi\delta(r_{iN})$
$\langle \varphi_0 \nabla U_H \cdot \nabla r_H \varphi_0 \rangle$	-1,592539	-1,592617
$\langle \varphi_0 \nabla U_H \cdot \nabla z_H \varphi_0 \rangle$	-0,241837	-0,215519
$\langle \varphi_0 \nabla U_H \cdot \nabla r_H^2 \varphi_0 \rangle$	-1,814274	-1,814274
$\langle \varphi_0 A_{1N} r_{1H} \varphi_0 \rangle$	$0,774925 \cdot 10^{-4}$	0
$\langle \varphi_0 A_{1H} z_{1H} \varphi_0 \rangle$	$0,479419 \cdot 10^{-9}$	0
$\langle \varphi_0 A_{1H} r_{1H}^2 \varphi_0 \rangle$	$0,412618 \cdot 10^{-8}$	0
$\langle \varphi_0 A_{1H} U_{2H} \varphi_0 \rangle$	2,273771	2,273890

Fermi et la fonction $U(r_{iN})(5)$ par $1/r_{iN}$. Ces modifications, qui simplifient les calculs, n'introduisent pas d'erreur notable comme le montrent les intégrales moléculaires rassemblées dans le Tableau 4.

Bien que la valeur de convergence des énergies de self-couplage ne soient pas non plus atteintes et que la minimisation des énergies de self-couplage seules ne constituent pas un critère parfaitement satisfaisant, on constate encore une convergence monotone des constantes de couplage, la différence avec les valeurs obtenues précédemment étant de l'ordre de 10%.

L'évolution de J_{HH} et de J_{HD} en fonction de la charge nucléaire effective α et du nombre n de fonctions de base utilisées est comparable pour les deux méthodes. Il semble donc que l'on puisse considérer cette deuxième méthode comme une approximation acceptable de la première.

Ces résultats peuvent être comparés à l'absence totale de convergence obtenue avec les mêmes fonctions variationnelles en utilisant uniquement le critère de stationnarité de l'énergie de couplage [2].

4.3. Influence du coefficient K

Etant donné le grand rôle joué par l'opérateur (2) de Gregson, Hall et Rees dans le calcul du self-couplage et dans la détermination des paramètres variationnels, il apparaît nécessaire d'étudier l'influence du coefficient K sur les résultats obtenus. Ce coefficient est en effet déterminé pour paramétrer, de manière satisfaisante, l'opérateur de Blinder [4]:

$$A_{iN} = \frac{r_0}{r_{iN}^2(r_{iN} + r_0)^2}$$

où r_0 est une distance de l'ordre de grandeur du diamètre nucléaire:

$$r_0 = \frac{Ze^2}{2mc^2} = Z \times 1,4089 \times 10^{-13} \text{ cm}.$$

Si l'on choisit K de manière à ce que les opérateurs (4) et (25) aient la même valeur à l'origine, on obtient:

$$K = \frac{1}{r_0}.$$

C'est la valeur que nous avons utilisée dans les calculs précédents. Une autre méthode de détermination de K consiste à minimiser l'intégrale:

$$\int_0^{\infty} \left| K' e^{-K'r} - \frac{r_0}{(r+r_0)^2} \right|^2 dr.$$

On obtient alors:

$$K' = 0,8068 K.$$

Nous avons résumé dans le Tableau 5, les valeurs du self-couplage et du couplage obtenues avec la fonction de Weinbaum pour ces deux paramètres, dans le cas des fonctions de variation (6-a) et (6-b).

Il est satisfaisant de constater que si le self-couplage dépend fortement de la valeur de ce coefficient, il n'en est pas de même de la constante de couplage, les variations observées étant de l'ordre de 10^{-3} Hz, ce qui est négligeable.

Tableau 5. Influence du coefficient K sur les constantes J_{HH} et J_{HD}

Nombre de paramètres variationnels	K		0,8068 K	
	Self-couplage Hz	Couplage Hz	Self-couplage Hz	Couplage Hz
1	-2908013,59	11,001	-2346335,37	11,002
2	-2908287,86	39,444	-2346609,56	39,449
3	-2908303,80	50,769	-2346625,48	50,768
4	-2908367,58	61,647	-2346689,20	61,647
5	-2908369,44	63,925	-2346691,12	63,924

5. Conclusion

Le remplacement de l'opérateur de contact de Fermi par celui de Gregson, Hall et Rees a permis de développer un calcul variationnel de la constante de couplage de la molécule H-D basé sur la minimisation de l'énergie totale du second ordre avec des fonctions variationnelles adaptées à la perturbation. Bien que la valeur de convergence de ces énergies de self-couplage n'aient pas été complètement atteintes, les constantes de couplage calculées semblent converger de manière monotone, ce qui n'était pas le cas lorsque, dans un calcul analogue, on utilisait comme critère la stationnarité de l'énergie de couplage.

Le développement des fonctions perturbées φ_{10} et φ_{01} sur deux bases différentes et la minimisation du self-couplage, bien que théoriquement moins satisfaisante, conduit à des résultats comparables aux précédents.

On a d'autre part montré que les constantes de couplage sont très peu sensibles à une modification du coefficient K de l'opérateur de Gregson, Hall et Rees.

L'écart observé entre valeurs expérimentales et calculées peut vraisemblablement être attribué à la grande sensibilité des résultats théoriques à la charge nucléaire effective α dont dépend fortement la valeur prise par la fonction d'onde au noyau.

Bibliographie

1. Fermi, E.: Z. Physik **60**, 320 (1930)
2. Hoarau, J., Paviot, J.: Theoret. Chim. Acta **35**, 243—250
Paviot, J.: Thèse Bordeaux (1971)
3. Gregson, M. J., Hall, G. G., Rees, D.: J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **3**, 1195 (1970)
4. Blinder, S. M.: J. Mol. Spectry. **5**, 17 (1960); Advan. Quantum Chem. **2**, 47 (1965)
5. Paviot, J., Hoarau, J.: C. R. Acad. Sci. (Paris) C **272**, 1718 (1971)
6. Dalgarno, A., Lewis, J. T.: Proc. Roy. Soc. (London) A **233**, 70 (1955)
7. Schwartz, C.: Ann. Phys. (New York) **2**, 156 (1959)
8. Heitler, W., London, F.: Z. Physik **44**, 455 (1927)
9. Weinbaum, S.: J. Chem. Phys. **1**, 593 (1933)
10. Benoit, H., Piejus, P.: C. R. Acad. Sci. (Paris) B **265**, 101 (1967)
11. Wang, S.: Phys. Rev. **31**, 579 (1928)
12. Coulson, C. A.: Trans. Faraday Soc. **33**, 1479 (1937)

Prof. Dr. J. Hoarau
Equipe de Recherche de Physico-Chimie Théorique
Associée au C.N.R.S.
Laboratoire de Chimie Physique A
Université Bordeaux I
351, Cours de la Libération
F-33405 Talence, France