

Université de Montréal

**Ensembles de base pour la théorie de la fonctionnelle de la
densité—Structures moléculaires, propriétés mono-électroniques et
modèles de zéolites**

par

Nathalie Godbout

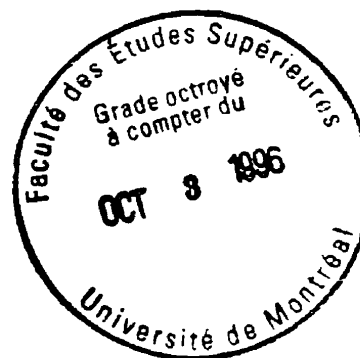
Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

**Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en chimie**

Juillet, 1996

©Nathalie Godbout, 1996





National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced with the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-21467-2

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Ensembles de base pour la théorie de la fonctionnelle de la
densité—Structures moléculaires, propriétés mono-électroniques et
modèles de zéolites**

présentée par:

Nathalie Godbout

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Professeur Gilles Durocher,	président-rapporteur
Professeur Dennis R. Salahub,	directeur de recherche
Professeur John Gunn,	membre du jury
Professeur Russell Boyd,	examineur externe

Thèse acceptée le: 9. Septembre 1996

SOMMAIRE

Cette thèse décrit le développement et l'application d'ensembles de base orbitales et auxiliaires dans le cadre du formalisme Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité (KS-DFT). Les ensembles de base orbitale sont formés de fonctions gaussiennes contractées dont les paramètres ont été optimisés dans l'approximation de la densité de spin local. Des ensembles de base pour l'hydrogène jusqu'au xénon ont été développés. L'optimisation des paramètres des contractions des bases minimales a été faite selon la méthode variationnelle proposée par Huzinaga et ses collaborateurs. Ces ensembles ont d'abord été décontractés, et des fonctions de polarisation ajoutées, pour former le premier regroupement d'ensembles de base de type double zéta et triple zéta pour la valence avec polarisation (DZVP et TZVP) développé pour les calculs KS-DFT.

Ces ensembles ont été appliqués au calcul de la structure moléculaire d'équilibre, au calcul de propriétés mono-électroniques et à une étude structurale de fragments de zéolites. Les structures moléculaires optimisées avec les ensembles de base KS-TFD LSD DZVP sont généralement en bon accord avec les structures déterminées expérimentalement alors que les déviations typiques sont de l'ordre de 0.02 Å et cela même pour les liaisons impliquant des atomes des troisième et quatrième rangées, une exception notable étant celle des alcalins. Le gradient du champ électrique au noyau est une propriété dont le calcul fournit un critère rigoureux pour la performance des ensembles de base. Les ensembles de base de type DZVP sont insuffisants et des ensembles plus étendus ont été formés à partir des bases minimales optimisées. Les constantes de couplage nucléaire quadrupolaire du deutérium (^2H), de l'azote (^{14}N) et de l'oxygène (^{17}O) ont été

calculées; dans l'ordre les erreurs absolues moyennes, par rapport aux valeurs expérimentales, sont de 6, 4 et 4%, respectivement. À la limite de la méthode KS-TFD, le moment nucléaire quadrupolaire de l'azote et de l'oxygène sont de 19.8 et de -25.56 mb, en très bon accord avec les valeurs calculées par des méthodes corrélées de haut niveau. Les GCE au noyau du ^2H , ^{14}N et de ^{17}O calculés par la méthode KS-TFD PW91 avec des ensembles de base appropriés sont suffisamment exacts par rapport aux valeurs expérimentales pour être utiles dans l'attribution de la structure hyperfine et dans l'interprétation des spectres micro-ondes et de d'autres expériences.

Les constantes de blindage du ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O et du ^{19}F dans divers environnements moléculaires ont été calculées à l'intérieur du formalisme SOS-DFPT avec une série d'ensembles de base. Ces constantes permettent d'accéder aux déplacements chimiques en RMN mais fournissent une mise à l'essai beaucoup plus rigoureuse pour les ensembles de base. À la limite des calculs, les constantes de blindage restent souvent loin des valeurs expérimentales mais l'emploi consécutif d'ensembles de base intermédiaires entre les ensembles étendus et les ensembles compacts montrent que les calculs convergent dans la bonne direction, à part pour ^{17}O . Les ensembles de base compacts de type DZVP sont inadéquats et entraînent une surestimation importante des constantes par rapport aux valeurs limite. L'ensemble LSD2, un dérivé de l'ensemble KS-TFD DZVP, s'est avéré un bon choix dans plusieurs des cas. La limite des calculs SOS-DFPT PW91 n'a pas été atteinte mais le point de départ est le bon. Les ensembles KS-TFD ont été employés pour déterminer les paramètres structuraux de fragments de silicates, de titanosilicates et de molécules apparentées. Les structures moléculaires et les fréquences des modes normaux vibrationnels des molécules et des fragments sont comparables à celles obtenues avec des modèles plus élaborés et aux paramètres expérimentaux disponibles. Ce travail a aussi permis de déterminer la position et la coordination du titane dans le réseau des titanosilicates.

Mots clés: ensemble de base contracté, fonction gaussienne, théorie de la fonctionnelle de la densité, structure moléculaire, gradient du champ électrique, constante de blindage, zéolite.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iii
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xxiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xxv
REMERCIEMENTS	xxviii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité et les autres méthodes pour le calcul de la structure électronique	6
1.1 Le premier postulat de la mécanique quantique	7
1.2 La méthode variationnelle	8
1.3 La méthode Hartree-Fock et l'interaction de configuration	8
1.4 La théorie des perturbations	10
1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité	13
1.5.1 Le concept de fonctionnelle	13
1.5.2 Le premier théorème	14

1.5.3	Le deuxième théorème	15
1.5.4	La méthode de Kohn et de Sham	18
1.5.5	La représentation de l'échange et de corrélation électronique	21
1.5.5.1	Le trou d'échange et de corrélation	21
1.5.5.2	L'approximation de la densité locale	22
1.5.5.3	L'incorporation du spin électronique	23
1.5.5.4	Les corrections non-locales	24
1.5.6	L'implantation des équations de Kohn et Sham dans deMon-KS	27
CHAPITRE 2:	Les ensembles de base pour les calculs moléculaires . . .	32
2.1	La théorie des orbitales moléculaires	33
2.2	Les fonctions pour la description des orbitales atomiques	34
2.2.1	Les fonctions de type exponentiel	34
2.2.2	Les fonctions de type gaussien	35
2.2.3	Les fonctions de type gaussien contractées	37
2.2.3.1	Les contractions segmentées et générales	39
2.3	Les différents types d'ensembles de base	40
2.3.1	Les bases minimales	40
2.3.2	Les bases double-zéta	41
2.3.3	Les fonctions de polarisation	42

2.3.4	Les notations pour la description des ensembles de base . .	43
2.3.5	Les ensembles de base du type $n - ijG$	44
2.3.6	Les fonctions diffuses	45
2.3.7	Les bases à séquence uniforme d'exposants	45
2.4	L'optimisation des paramètres des contractions de primitives . . .	46
2.4.1	Introduction	47
2.4.2	La méthode d'optimisation	48
2.4.3	Le nombre de primitives pour les ensembles KS-TFD LSD	49
2.4.4	Les paramètres de calcul KS-TFD LSD atomique auto-cohérent	51
2.4.5	Un exemple	51
2.5	Le calcul des paramètres pour les ensembles de bases auxiliaires .	55
CHAPITRE 3: L'effet des ensembles de base sur les structures moléculaires		57
3.1	Les techniques du gradient de l'énergie pour la caractérisation des surfaces d'énergie potentielle et la détermination des structures à l'équilibre	58
3.1.1	La caractérisation des extrema	58
3.1.2	Les techniques de descente vers le minimum	59
3.1.3	Evaluation de l'efficacité des méthodes quasi-Newton . . .	62
3.2	Les structures moléculaires à l'équilibre	65

3.2.1	Les paramètres de calcul	65
3.2.2	Les sources d'erreur	65
3.2.3	Les structures moléculaires de type AH_n	68
3.2.4	Les structures moléculaires de type AH_mBH_n	71
3.2.5	Les molécules formées d'atomes principaux de la troisième et quatrième rangées	78
3.2.6	Les molécules composées de métaux de transition	81
3.2.7	Carbonyles et hydrures de carbonyles de métaux de transition	94
3.2.8	Les angles de liaison	95
3.3	Conclusions	95
CHAPITRE 4: L'effet des ensembles de base sur le gradient du champ électrique 100		
4.1	Introduction	101
4.2	Le gradient du champ électrique à la position de l'hydrogène et de l'azote	102
4.3	Le gradient du champ électrique à la position de l'oxygène	104
4.3.1	Introduction	104
4.3.2	Les paramètres de calcul	104
4.3.3	Résultats	105
4.3.3.1	Le calcul du moment nucléaire quadrupolaire . .	105

4.3.3.2	La prédiction des constantes de couplage nucléaire quadropolaire	107
4.3.4	Conclusion	109
4.4	Conclusions	110
CHAPITRE 5: La sensibilité de la constante de blindage sur l'ensemble de base		
5.1	Introduction	112
5.2	Les paramètres de calculs	113
5.3	Résultats	114
5.3.1	La constante de blindage du ^{13}C dans le méthane.	114
5.3.2	La constante de blindage du ^{13}C dans le C_2H_2 , H_2CO et le CHF_3	117
5.3.3	La constante de blindage du ^{14}N dans le N_2O et le NH_3	118
5.3.4	La constante de blindage du ^{17}O dans H_2O , H_2CO , et N_2O	120
5.3.5	La constante de blindage du ^{19}F dans le CHF_3 et le HF	121
5.3.6	L'effet des fonctionnelles d'échange-corrélation sur la constante de blindage du ^{14}N dans le N_2	124
5.3.7	Conclusions	124
CHAPITRE 6: Etude structurale de fragments de silicates, de titanosilicates et molécules apparentées		
6.1	Introduction	130

6.2	Les paramètres des calculs KS-TFD et les molécules étudiées . . .	133
6.3	Les calculs préparatoires	135
6.3.1	$\text{Si}(\text{OH})_4$ et le $\text{Ti}(\text{OH})_4$	136
6.3.2	HOSiH_3	139
6.3.3	$\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$	144
6.3.4	$(\text{H}_2\text{SiO})_2$	150
6.4	Conclusion	156
6.5	La caractérisation des unités de base des silicates et des titano- silicates	156
6.5.1	Généralités	156
6.5.2	Les mesures expérimentales	158
6.5.3	Les études théoriques	165
6.5.4	Les fragments modèle de silicates et de titanosilicates pour les calculs KS-TFD LSD	166
6.5.5	La structure moléculaire	168
6.5.6	L'analyse des modes normaux vibrationnels	190
6.6	Conclusions	204
	CONCLUSION	207
	RÉFÉRENCES	212
	APPENDICE A: Density Functional Calculations of Deuterium Nuclear Qua-	

drupole Coupling Constants.	xxx
A.1 Introduction	xxxix
A.2 Methodology	xxxv
A.2.1 The electric field gradient tensor expression.	xxxv
A.2.2 The molecular structures.	xxxv
A.2.3 The exchange-correlation functionals.	xxxvi
A.2.4 The orbital and auxiliary basis sets, grid and convergence criterion.	xxxvi
A.3 Results	xxxix
A.3.1 NQCC for ^2H in linear molecules calculated with LDA and GGA exchange-correlation functionals.	xxxix
A.3.2 Influence of the orbital basis sets on the NQCC in DCN and in the linear molecules of table 1.	xl
A.3.3 NQCC in non-linear molecules.	xlii
A.3.4 The largest discrepancies.	xliv
A.3.5 Comparison with other correlated methods.	xlvi
A.4 Conclusions	xlvi
RÉFÉRENCES	1
APPENDICE B: Nuclear quadrupole moment and coupling constants of ^{14}N from Kohn-Sham-Density Functional Theory.	lxv
B.1 Introduction	lxvi

B.2	Methodology	lxix
B.3	Results	lxx
B.3.1	Effect of the exchange-correlation functional and of the orbital basis set on the EFG and NQM of ^{14}N	lxx
B.3.2	The KS-DFT PW91 IGLO-III calculations of the NQCC of ^{14}N in various molecular environments.	lxxiii
B.3.3	Locally concentrated basis set on ^{14}N in HCN	lxxiv
B.3.4	The case of isocyanic acid	lxxiv
B.3.5	Conclusion	lxxvii
RÉFÉRENCES		lxxix

LISTE DES TABLEAUX

I	Les ensembles de base orbitalaire KS-TFD LSD VWN.	50
II	Les paramètres de l'ensemble de base (533/53) de Hartree-Fock [†] et de l'ensemble de base (633/53) KS-TFD LSD du silicium. 53	
III	Les ensembles de base auxiliaire KS-TFD LSD VWN.	56
IV	Caractéristiques des différentes méthodes pour l'optimisation des structures moléculaires.	62
V	Efficacité des diverses méthodes de descente abrupte, du gradient conjugué et quasi-Newton lors de la détermination de la structure à l'équilibre de H ₂ O [†]	63
VI	La performance et la stabilité des algorithmes quasi-Newton (en fonction de la norme du gradient de l'énergie) lors de l'optimisation de la structure de H ₂ O [†]	64
VII	Longueurs de liaison (Å) des molécules du type AH _n expérimentales [†] et calculées avec la méthode KS-TFD VWN et divers ensembles de base [†]	70
VIII	Longueurs de liaison (Å) des molécules du type AH _n expérimentales [†] et calculées [†] avec la méthode KS-TFD VWN, Hartree-Fock, MP2, MP4 et IC(D) et l'ensemble de base 6-31G*.	72

IX	Longueurs de liaison ($\text{\AA}$) des molécules du type AH_n expérimentales et calculées avec la méthode KS-TFD VWN, KS-TFD PP et les ensembles de base DZVP et 6-311G** et MP4 6-311G**.	73
X	Structures de molécules du type AH_mBH_n expérimentales [†] et calculées [†] avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock (HF), MP2 et IC(D) et les ensembles de base 6-31G* (longueur de liaison en $\text{\AA}$ et angle en degré).	75
XI	Erreurs absolues moyennes (EAM) ($\text{\AA}$) entre les longueurs de liaison calculées avec la théorie Hartree-Fock (6-31G*), Møller-Plesset (MP2,6-31G*), de l'interaction de configuration (IC(D),6-31G*) et KS-TFD (VWN,DZVP) et les structures expérimentales de molécules du type AH_mBH_n . [†]	79
XII	Effet du patron de décontraction de l'ensemble de base KS-TFD LSD développé pour l'étain sur la longueur de liaison ($\text{\AA}$) et l'énergie totale (hartrees) de SnCl_4 .	80
XIII	Structures de molécules contenant des atomes des troisième et quatrième rangées calculées par la méthode KS-TFD VWN DZVP et Hartree-Fock STO-3G [†] et déterminées expérimentalement [†] (longueur de liaison en $\text{\AA}$ et angle en degré).	82
XIV	Erreurs absolues moyennes (EAM) ($\text{\AA}$) sur les longueurs de liaison calculées avec la théorie Hartree-Fock STO-3G ^{††} et KS-TFD VWN DZVP et les structures expérimentales ^{††} de molécules formées d'atomes de la 3 ^{ième} et de la 4 ^{ième} rangée.	84
XV	Structures moléculaires des bromométhanés expérimentales [†] et calculées par la méthode Hartree-Fock STO-3G [†] , KS-TFD VWN DZVP. (longueurs de liaison en $\text{\AA}$ et angles en degré)	85

XVI Effet de la décontraction de l'ensemble de base orbitalaire KS-TFD LSD du scandium sur la longueur de liaison ($\text{\AA}$) et l'énergie totale (hartree) de ScF_3	86
XVII Effet de la décontraction de l'ensemble de base orbitalaire KS-TFD LSD [†] du fer sur la distance Fe-C ($\text{\AA}$) de FeCO	88
XVIII Effet du nombre de contractions et de la construction [†] de l'ensemble de base auxiliaire sur la longueur de liaison ($\text{\AA}$) et l'énergie totale (hartree) de ScF_3	89
XIX Structures de molécules contenant des métaux de transition de la troisième rangée calculées par la méthode KS-TFD VWN DZVP et Hartree-Fock (HF) (STO-3G et 3-21G) [†] et expérimentales [†] . (longueurs de liaison en $\text{\AA}$ et angles en degré).	90
XX Erreurs absolues moyennes ($\text{\AA}$) entre les structures calculées avec la théorie Hartree-Fock ^{††} et KS-TFD VWN et les structures expérimentales ^{††} de composés formés de métaux de transition de la troisième rangée du tableau périodique.	91
XXI Structures de composés organométalliques expérimentales [†] et calculées avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock [†] (HF) (STO-3G et 3-21G) (longueurs de liaison en $\text{\AA}$ et angles en degré).	92
XXII Structures de molécules contenant des métaux de transition de la quatrième rangée expérimentales [†] et calculées avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock [†] (HF) (STO-3G et 3-21G) (longueurs de liaison en $\text{\AA}$ et angles en degré).	93

XXIII Erreurs absolues moyennes ($\text{\AA}$) entre les structures calculées avec la théorie Hartree-Fock (STO-3G et 3-21G) et KS-TFD VWN DZVP et les structures expérimentales de composés contenant des métaux de transition de la quatrième rangée.	94
XXIV Structures moléculaires de carbonyles et d'hydrures de carbonyles de métaux de transition expérimentales [†] et calculées avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock [†] (HF) (STO-3G et 3-21G) (longueurs de liaison en $\text{\AA}$ et angles en degré).	96
XXV Erreurs absolues moyennes ($\text{\AA}$) entre les structures calculées avec la théorie Hartree-Fock (STO-3G et 3-21G) et la méthode KS-TFD VWN DZVP et les mesures expérimentales pour les carbonyles et hydrures de carbonyles de métaux de transition. . .	97
XXVI Ensembles de base pour le calcul du GCE de l'oxygène.	105
XXVII Le moment nucléaire quadrupolaire (mb) de l' ^{17}O	106
XXVIII L'effet de l'ensemble de base sur les calculs KS-DFT PW91 du GCE (a.u.) et MNQ [†] (mb) de l' ^{17}O dans divers environnements moléculaires.	108
XXIX Calculs KS-TFD PW91 (IGLO-III et ensemble étendu*), IC, MRSD-IC, Hartree-Fock ^a et MP4 ^b de la constante de couplage nucléaire quadrupolaire de l' ^{17}O ($Q = -26.56$ mb) dans des molécules.	109
XXX Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) du ^{13}C dans le méthane avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitale.	115

XXXI Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) du ^{13}C dans le C_2H_2 , H_2CO et le CHF_3 avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitale.	119
XXXII Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) de ^{14}N dans le N_2O et NH_3 avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitale.	120
XXXIII Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) de ^{17}O dans H_2O , N_2O et H_2CO avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitale.	122
XXXIV Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) du ^{19}F dans HF , CH_3F et CHF_3 avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitale.	123
XXXV Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) de ^{14}N dans N_2 avec la méthode SOS-DFPT, plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation et ensembles de base orbitale.	125
XXXVI L'énergie [†] totale (hartrees) KS-TFD LSD VWN des molécules optimisées servant aux calculs préparatoires.	136
XXXVII Structure à l'équilibre de l'acide orthosilicique calculées par la méthode KS-TFD LSD VWN et Hartree-Fock [†] 6-31G* et 6-31G** (longueur de liaison en Å et angle en degré).	137
XXXVIII Fréquences (cm^{-1}), intensités (km/mol) et description des modes normaux de l'acide orthosilicique.	140
XXXIX Structures à l'équilibre du silanol calculées par diverses méthodes (longueur de liaison en Å et angle en degré).	142

XL	Fréquences (cm^{-1}), intensités (km/mol) et description des modes normaux du silanol calculées avec la méthode KS-TFD VWN.	144
XLII	Structure à l'équilibre du disiloxane calculée par les méthodes KS-TFD, Hartree-Fock, Coupled-pair functional et Moller-Plesset du deuxième ordre (longueur de liaison en Å et angle en degré). .	145
XLIII	Paramètres structuraux optimisés de la cyclodisiloxane (longueur de liaison en Å et angle en degré).	151
XLIV	Structure à l'équilibre du cyclodisiloxane calculées par les méthodes KS-TFD, MP2 et Hartree-Fock (longueur de liaison en Å et angle en degré).	153
XLV	Fréquences (cm^{-1}), intensités (km/mol) et description des modes normaux calculés du cyclodisiloxane	155
XLVI	Résumé des paramètres structuraux calculés pour les calculs préparatoires (longueur de liaison en Å et angle en degré).	157
XLVII	Caractéristiques des spectres XANES d'échantillons contenant du Ti(IV) en position de coordination tétraédrique.	163
XLVIII	Le nombre de fonctions de base auxiliaire, le nombre de fonctions de base orbitale et de primitives gaussiennes, la norme du gradient et l'énergie totale (hartrees) de toutes les structures modèles.	170
XLIX	Paramètres structuraux optimisés du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$ (longueur de liaison en Å et angle en degré).	173
XLX	Paramètres structuraux du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$ optimisée avec contrainte (longueur de liaison en Å et angle en degré). . .	175

L	Paramètres structuraux optimisés du titanosilicate modèle Ti[OSiH ₃] ₄ (longueur de liaison en Å et angle en degré.).	179
LI	Paramètres structuraux du silicate modèle Ti[OSiH ₃] ₄ optimisée avec contrainte (longueur de liaison en Å et angle en degré.). . .	182
LII	Paramètres structuraux des titanosilicates couche-2 [†] et couche- 3 calculés avec la méthode KS-TFD et Hartree-Fock ^{††} (longueur de liaison en Å et angle en degré.).	183
LIII	Paramètres structuraux optimisés du silicate- <i>edge</i> (longueur de liaison en Å et angle en degré.).	184
LIV	Paramètres structuraux optimisés du titanosilicate- <i>edge</i> (longueur de liaison en Å et angle en degré.).	186
LV	Paramètres structuraux optimisés du modèle titanosilicate2- <i>edge</i> (longueur de liaison en Å et angle en degré.).	189
LVI	Paramètres structuraux optimisés du modèle titanosilicate3- <i>edge</i> (longueur de liaison en Å et angle en degré.).	192
LVII	Fréquences, ν (cm ⁻¹), et intensités, I (km/mol), calculées et description des modes normaux 1 à 27 du modèle silicate.	193
LVIII	Fréquences, ν (cm ⁻¹), et intensités, I (km/mol), calculées et description des modes normaux 28 à 57 du modèle silicate.	194
LIX	Spectre d'absorption infra-rouge Hartree-Fock [†] des molécules T[OSi(OH) ₃] ₄ (T= Si et Ti) de symétrie S ₄ (fréquences [†] , ν , en cm ⁻¹ et intensités, I, en u.a.).	195
LX	Fréquences, ν (cm ⁻¹), et intensités, I (km/mol), calculées et description des modes normaux de la silicate avec contrainte. . .	197

LXI	Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées et description des modes normaux du titanosilicate calculés avec contrainte.	200
LXII	Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées des modes normaux du silicate- <i>edge</i> . ($T=\text{Si}_9$)	202
LXIII	Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées des modes normaux du modèle titanosilicate- <i>edge</i>	203
LXIV	NQCC¶ (kHz) of deuterium calculated with KS-DFT§, Hartree-Fock† and experimental values‡ as a function of the exchange-correlation functionals and of the orbital basis sets (the IGLO-II and IGLO-III are denoted, respectively, as II and III and the SB refers to the special basis set-see text).	lv
LXV	Calculated KS-DFT§ (PW91 functional) and experimental NQCC of deuterium (kHz) for DCN as a function of the orbital basis set (the (6/4/4) is the special basis set-see text).	lvii
LXVI	NQCC¶ (kHz) of deuterium calculated with KS-DFT§ Hartree-Fock† and experimental values‡ in various axis systems.	lviii
LXVII	NQCC¶ (kHz) of deuterium calculated with DFT-KS§ (PW91,SB), Hartree-Fock, correlated methods ^a and experimental values‡. . . .	lix
LXVIII	Influence of the exchange-correlation functionals (VWN and PW91) and of the orbital basis sets (ANO and SB) on the calculated value of the EFG of deuterium in DF and DCl. These calculations were done to compare with the results of Duffy et al.†	lx

LXIX	Effect of the orbital [†] basis sets on the KS-DFT calculations (PW91 functional) of the EFG (a.u.) and NQM (mb) of ¹⁴ N in NO ⁺ and N ₂	lxxxiv
LXX	The effect of the XC functional on the KS-DFT calculations (IGLO-III basis set) of the EFG (a.u.) and NQM (mb) of ¹⁴ N in NO ⁺ and N ₂ †.	lxxxv
LXXI	KS-DFT IGLO-III calculated and experimental [†] NQCC of ¹⁴ N (<i>Q</i> = 19.8 mb) in various molecular environments.	lxxxv
LXXII	Experimental [†] and KS-DFT PW91 IGLO-III (<i>Q</i> =19.8 mb) and MP4(SDQ) [†] (<i>Q</i> = 18.9 mb) determinations of the NQCC of ¹⁴ N (MHz).	lxxxvi
LXXIII	Experimental and KS-DFT PW91 IGLO-III (<i>Q</i> =19.8 mb) NQCC of ¹⁴ N (MHz).	lxxxvii
LXXIV	Effect of locally concentrated orbital basis sets [†] on the KS-DFT-PW91 calculations of the EFG (a.u.) of ¹⁴ N in HCN. . .	lxxxviii
LXXV	The experimental [†] and calculated molecular structures (bond lengths in Å and angles in degrees) of HNCO.	lxxxix
LXXVI	Experimental [†] and KS-DFT PW91 IGLO-III (<i>Q</i> =20 mb) and MP4(SDQ) ^{††} (<i>Q</i> =18.9 mb) calculations of the NQCC of ¹⁴ N (MHz) in HNCO.	xc

LISTE DES FIGURES

1	Effet simultané des fonctionnelles d'échange-corrélation et des ensembles de base orbitales sur la constante de blindage de ^{14}N dans le N_2	128
2	Représentation schématique des vibrations d'élongation et de déformation.	134
3	Structure optimisée de $\text{Si}(\text{OH})_4$	138
4	Structure optimisée de HOSiH_3	143
5	Structure optimisée du disiloxane.	147
6	Structure optimisée du cyclodisiloxane.	152
7	Maille élémentaire du réseau du silicate ZSM-5	159
8	Représentation schématique d'une liaison de type <i>corner-sharing</i>	161
9	Représentation schématique d'une liaison de type <i>edge-sharing</i>	162
10	Représentation schématique des modèles construits pour l'étude des silicates et des titanosilicates.	167
11	Structure optimisée du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$	169
12	Structure optimisée du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$ avec une contrainte structurale.	174

13	Structure optimisée du titanosilicate modèle $\text{Ti}[\text{OSiH}_3]_4$	178
14	Structure optimisé du silicate modèle $\text{Ti}[\text{OSiH}_3]_4$ avec une contrainte structurale.	180
15	Structure optimisée du silicate- <i>edge</i>	183
16	Structure optimisée du titanosilicate- <i>edge</i>	185
17	Structure optimisée du modèle titanosilicate2- <i>edge</i>	188
18	Structure optimisée du modèle titanosilicate3- <i>edge</i>	191
19	Effect of the exchange-correlation functionals on the calculated NQCC (kHz) of deuterium (IGLO-III basis set) for the molecules of table I. An expanded view of a subset of the molecules has been chosen (see text).	lxi
20	Effect of the orbital basis sets on the NQCC (kHz) of deuterium (PW91 exchange-correlation functional) and Hartree-Fock calculations for the molecules of table I. An expanded view of a subset of the molecules has been chosen (see text).	lxii
21	Experimental and calculated KS-DFT NQCC (kHz) of deuterium, with LDA and GGA exchange-correlation functionals (IGLO-III and SB basis sets), and Hartree-Fock calculations (SB basis set) for the molecules from table III. An expanded view of a subset of the molecules has been chosen (see text).	lxiii
22	Experimental and calculated KS-DFT NQCC of ^2H (with the PW91 XC functional, the SB basis set and the NQCC in the ^2H bond axis system) for all the molecules in table I and III. . . .	lxiv

LISTE DES ABRÉVIATIONS

TFD Théorie de la fonctionnelle de la densité

KS Kohn et Sham ou Kohn-Sham

HF Hartree-Fock

RHF Restricted-Hartree-Fock

IC(SD) Interaction de configuration avec excitation simple et double

MBPT *Many Body Perturbation Theory*

MP2 Møller-Plesset du deuxième ordre

MP3 Møller-Plesset du troisième ordre

MP4 Møller-Plesset du quatrième ordre

KS-TFD Kohn-Sham-Théorie de la fonctionnelle de la densité

LDA *Local Density Approximation*

LSD *Local Spin Density*

KS-TFD LSD Kohn-Sham-Théorie de la fonctionnelle de la densité *Local Spin Density*

EC Echange et corrélation

OA Orbitale atomique

OM Orbitale moléculaire

LCAO-OM *Linear Combination of Atomic Orbitals*- Orbitales Moléculaires

DZ Double-zéta

SV *Split-Valence* ou valence scindée

DZV Double-zéta pour les orbitales de valence

DZVP Double zéta valence avec polarisation

TZVP Triple zéta valence avec polarisation

WT *well-tempered*

EAM Erreur absolue moyenne

GCE Gradient du Champ Electrique

MNQ Moment Nucléaire Quadrupolaire

CCNQ Constante de Couplage Nucléaire Quadrupolaire

RMN Résonance Magnétique Nucléaire

SOS-DFPT *Sum Over States-Density Functional Perturbation Theory*

IGLO *Individual Gauges for Localized Orbitals*

CPF *Coupled Pair Functional*

IR Infra-rouge

XANES *X-ray Absorption Near-Edge Structure*

EXAFS *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

À Camille Rose, ma chère fille

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Professeur Dennis R. Salahub, mon directeur de recherche, qui depuis plusieurs années m'enseigne les rudiments de la mécanique quantique et de la recherche scientifique, pour ses conseils et son encouragement. Je tiens aussi à remercier mon premier professeur de chimie, Soeur Gertrude Rivest, à qui je dois mon intérêt pour la chimie.

Je remercie le Professeur Alain St-Amant pour ses explications et ses conseils techniques, le Dr. Jan Andzelm et le Dr. Erich Wimmer avec qui j'ai travaillé au projet des ensembles de base chez Cray Research Inc., le Professeur Laurent Bonneviot et Christian Lortie de l'Université Laval à Québec, mes collaborateurs expérimentateur au projet des zéolites, Olga Malkina et le Dr. Vladimir Malkin pour leur collaboration au projet des gradients du champ électrique, le Dr. Mark Casida avec qui j'ai eu de nombreuses discussions intéressantes et qui a souvent répondu à mes questions et Pierre-Nicholas Roy pour le partage de ses connaissances sur les mouvements des noyaux, pour le logiciel pour le calcul des structures pour la visualisation des modes normaux et pour avoir fait des commentaires sur certains chapitres de cette thèse. Je remercie aussi le Professeur Gilles Durocher pour ses mots d'encouragement et pour m'avoir rappeler ce qu'était la recherche à un moment important. Je remercie aussi mes amies et amis de l'aile *B* avec qui j'ai partagé les joies et les frustrations de mon périple dans les études graduées.

Je remercie le Conseil de Recherches en Sciences naturelles et en Génie du Canada et les Fonds pour la Formation des Chercheurs et l'Aide à la Recherche pour leur attribution de bourses pour le doctorat et l'Université de Montréal pour ses bourses d'Excellence.

Enfin, je remercie mon conjoint Luc Chouinard et ma famille pour leur présence et leur encouragement.

INTRODUCTION

L'étude des propriétés moléculaires est un défi compte tenu de la complexité et de la diversité des molécules. En plus des techniques expérimentales, les méthodes de la chimie théorique et computationnelle sont maintenant couramment employées pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et dynamiques des molécules. Dans plusieurs cas, il ne s'agit pas d'une approche alternative mais de la seule approche envisageable compte tenu du développement des techniques expérimentales actuelles et des difficultés qui y sont parfois associées.

La majorité des calculs de structure électronique moléculaire se fait dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires dans laquelle ces orbitales sont développées avec des ensembles de base mono-électroniques. Cette approche est pratique et simple d'utilisation mais a le désavantage de ne fournir une bonne représentation des orbitales moléculaires que dans le cas d'un ensemble de base complet c'est-à-dire un ensemble formé d'un très grand nombre de fonctions. Les ensembles de base sont donc tronqués et les paramètres en sont optimisés afin d'améliorer leurs performances. Historiquement, les premiers calculs se firent avec des ensembles de base très restreints ou compacts alors que les calculs actuels se servent d'ensembles de base de taille modérée à très étendue. Cette évolution est la conséquence de deux effets: le développement continu de la puissance, de la rapidité et de la mémoire des ordinateurs et, surtout, de la découverte des effets entraînés par l'utilisation d'ensembles de base incomplets sur l'exactitude des propriétés calculées qui est, très souvent, la plus grande source d'erreurs faites lors des calculs moléculaires. L'autre source d'erreur importante est le traitement de la corrélation électronique; dans les méthodes traditionnelles de la chimie théorique, cet aspect est traité lors du développement de la fonction d'onde totale par des

fonctions de base. Dans l'approche la plus simple, une seule fonction est considérée ce qui signifie que les effets de corrélation électronique sont absents des calculs.

En ce qui a trait aux ensembles de base mono-électroniques, les résultats des calculs moléculaires dépendent fortement de la qualité de ces ensembles et de la méthode à l'intérieur de laquelle ils ont été optimisés. Il existe beaucoup d'ensembles de base optimisés au niveau de la théorie Hartree-Fock. Dans certains cas, des ensembles ont pu y être empruntée avec succès; c'est le cas des calculs avec la théorie des perturbations Møller-Plesset [1], et particulièrement des calculs MP2, qui se font souvent avec des ensembles de base Hartree-Fock 6-31G*. Toutefois, des fonctions (polarisation et/ou diffuses) sont généralement ajoutées à ces ensembles; les paramètres étant le plus souvent déterminés au niveau des méthodes corrélées, ces ensembles ne sont plus, au sens strict, des ensembles de base Hartree-Fock. Il est donc préférable de limiter l'emploi d'un ensemble de base compact à la méthode pour laquelle il a été optimisé à moins que l'ensemble soit très flexible. Ainsi, le développement des ensembles de base se poursuit en parallèle avec l'introduction de nouveaux modèles pour les calculs moléculaires. De plus, les ensembles de base tronqués ne peuvent décrire correctement l'ensemble de toutes les propriétés moléculaires; par exemple, nous verrons dans cette thèse que les ensembles employés pour la détermination des structures à l'équilibre ne sont pas adéquats pour calculer le gradient du champ électrique au noyau. Des ensembles ont donc aussi été développés afin de répondre aux exigences des propriétés calculées.

Si la taille des ensembles de base était sans importance, c'est-à-dire si les ressources informatiques étaient infinies, un ensemble complet serait construit pour chaque atome mais, tel que l'a dit si bien Sigeru Huzinaga, un des pionniers dans le développement des ensembles de base pour les calculs moléculaires, *it is this finiteness that is the cause of all frustrations and fascinations about the basis set* [2]. Le choix des ensembles de base est la première étape de tous les

calculs de structure électronique, se servant d'un développement d'orbitales pour représenter la fonction d'onde, et elle est celle qui déterminera l'issue du calcul, indépendamment du modèle théorique employé. Les ensembles de base détiennent donc un rôle de premier plan en chimie computationnelle et ont ainsi été, et continuent d'être, à juste titre, la cible d'efforts importants dans ce domaine [3–8].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD) est une approche à la mécanique quantique qui place la densité électronique au centre des concepts considérés. Elle fait parti des méthodes *ab initio* corrélées parmi lesquelles elle est la plus rapide au point de vue du calcul des intégrales puisqu'elle dépend d'un facteur multiplicatif de N^3 , où N est le nombre de primitives de l'ensemble de base, alors que celui des autres méthodes corrélées est d'au moins N^5 . Les premiers calculs moléculaires avec les méthodes de la TFD avec un développement de fonctions de base durent recourir à des ensembles de base non-contractés formés de fonctions de type gaussien Hermite optimisés pour la théorie Hartree-Fock puisqu'il n'existait aucun ensemble de base développé pour la TFD. Cette pratique a été adoptée pour donner suffisamment de flexibilité à la fonction d'onde et afin de minimiser le transfert d'erreur d'une théorie à l'autre. Elle entraîne toutefois deux conséquences importantes: premièrement, les calculs sont limités à des molécules formées d'un nombre limité d'atomes et deuxièmement, les études sont restreintes aux systèmes pour lesquels il existe des ensembles de base.

Les ensembles de base sont le plus souvent empruntés à la méthode Hartree-Fock. Dans le cas des métaux de transition, un sujet couramment traité par la TFD, les ensembles de base STO-3G Hartree-Fock sont beaucoup trop compacts pour être transférables en plus d'être inadéquats pour les calculs Hartree-Fock. De plus, Andzelm *et al.* [9] ont démontré qu'il existe, pour ces atomes, des différences significatives dans la région de valence des atomes traitée au niveau Hartree-Fock et par la méthode LSD (*Local Spin Density*); les fonctions radiales des orbitales 4s et 3d subissent une contraction et une expansion, respectivement. Cet effet

influence certainement les résultats des calculs moléculaires. Dès lors, l'absence d'ensembles de base compacts et optimisés dans le formalisme Kohn-Sham de la TFD (KS-TFD) doit être comblée.

C'est dans ces circonstances que nous avons entrepris le développement des ensembles de base gaussiennes contractés pour tous les atomes s'étendant de l'hydrogène au xénon. Ce travail méthodique et systématique est la base de l'effort qui a conduit à la rédaction de cette thèse. Les ensembles de base ont été optimisés selon la méthode variationnelle proposée par Huzinaga *et al.* [10, 11], une méthode largement employée dans le formalisme Hartree-Fock. Elle a été transposée au formalisme LCAO-LSD (*Linear Combination of Atomic Orbitals-LSD*) par Andzelm *et al.* [9] qui s'en servirent pour développer des ensembles de base pour les métaux de transition.

La performance d'un ensemble de base dédié aux calculs moléculaires ne peut être établie que par une analyse des résultats de calculs moléculaires avec cet ensemble. Ils ont donc été appliqués au calcul de la structure moléculaire à l'équilibre de composés organiques, inorganiques et organométalliques, du gradient du champ électrique au noyau, de la constante de blindage de noyaux (^{13}C , ^{14}N , ^{17}O et le ^{19}F) et à une étude structurale de fragments modèle de silicate, de titanosilicate et de molécules apparentées. Le gradient du champ électrique nous a permis de calculer le moment nucléaire quadrupolaire du deutérium, de l'azote et de l'oxygène ainsi que la constante de couplage nucléaire quadrupolaire de plusieurs noyaux dans des environnements moléculaires différents. Des ensembles de base étendus, et diverses fonctionnelles d'échange et de corrélation locale et non-locales, ont servi à déterminer la valeur limite de certaines propriétés et à établir la performance de la méthode KS-TFD en relation avec les autres méthodes *ab initio*.

En premier lieu, nous examinerons les concepts derrière la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui sont contenus dans les théorèmes de Hohenberg et

Kohn et les équations de Kohn et Sham. Cette méthode quantique se distingue des méthodes traditionnelles par son utilisation de la densité électronique, plutôt que de la fonction d'onde, pour décrire les systèmes électroniques. Nous décrirons brièvement les méthodes Hartree-Fock, l'interaction de configuration et les méthodes Møller-Plesset, des formalismes liés à la fonction d'onde. Au chapitre suivant, nous présenterons le développement de la fonction d'onde totale, les divers types de fonctions utilisées pour la représentation des orbitales atomiques, incluant les fonctions gaussiennes contractées dont nous nous servirons, le concept de bases minimales, celui qui permis les premiers calculs de structure électronique et les ensembles de base actuellement employés par les autres approches théoriques. Nous décrirons ensuite la méthode employée pour l'optimisation des paramètres des ensembles de base ainsi que celle utilisée pour la détermination des paramètres pour les ensembles de base auxiliaire.

CHAPITRE 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité et les autres méthodes pour le calcul de la structure électronique

L'idée de recourir à la densité électronique plutôt qu'à la fonction d'onde pour décrire les systèmes électroniques, tels les atomes et les molécules, date du début de ce siècle [12]. Ainsi, Thomas et Fermi avaient employé la densité électronique pour calculer l'énergie cinétique des électrons [12]. Leur modèle s'est avéré être une approximation particulière au modèle exact connu sous le nom de la théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD). Cette théorie a été élaborée par Hohenberg et Kohn en 1964 [13] et est inscrite dans deux théorèmes que nous présenterons. L'utilisation pratique de cette théorie a été rendue possible grâce au travail de Kohn et Sham (KS) [14] qui mène à des équations orbitales comme celles trouvées dans les méthodes courantes de la chimie théorique. Nous développerons les équations de Kohn et Sham et nous discuterons de leur implantation dans **deMon-KS** [15]. D'abord, nous nous servirons de l'énoncé du premier postulat de la mécanique quantique pour présenter la méthode variationnelle et les méthodes traditionnelles de la chimie théorique soit, la méthode Hartree-Fock, l'interaction de configuration et la théorie des perturbations. Cette étape est utile puisqu'elle mettra en relief les différences entre les méthodes de la TFD et ces autres méthodes dont nous nous servirons pour comparer les résultats des calculs moléculaires.

1.1 Le premier postulat de la mécanique quantique

Selon le premier postulat de la mécanique quantique, l'état d'un système atomique ou moléculaire est complètement décrit par une fonction Ψ qui dépend des coordonnées du système et du temps. Cette fonction est appelée la fonction d'onde du système et elle sert à décrire la distribution et le mouvement des électrons. Pour un système composé de N -électrons, dans l'approximation de Born-Oppenheimer non-relativiste, cette fonction s'obtient en solutionnant l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Toutefois, la plupart des problèmes traités en chimie ne requièrent que la solution à l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

une équation aux valeurs propres où E est l'énergie électronique du système, Ψ est une fonction d'onde indépendante du temps et $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien définit, en unités atomiques, par

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{ij}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.2)$$

où $v(\mathbf{r}_i)$, le potentiel externe agissant sur l'électron i , est représenté par

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (1.3)$$

où Z_{α} est la charge du noyau et $r_{i\alpha}$ est la distance entre le noyau α et l'électron i . Le premier terme de l'équation (1.2) est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons alors que le dernier est l'opérateur de répulsions électron-électron. Les coordonnées $\mathbf{x}_i$ de l'électron i incluent les coordonnées spatiales $\mathbf{r}_i$ et de spin s_i . Les propriétés électroniques sont évaluées en calculant la valeur moyenne d'un opérateur $\hat{A}$, $\langle \hat{A} \rangle$, exprimée dans la notation de Dirac par

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (1.4)$$

où $\hat{A}$ est un opérateur linéaire et Hermitien représentant l'observable physique A .

1.2 La méthode variationnelle

Pour des systèmes multi-électroniques, l'équation de Schrödinger indépendante du temps est solutionnée avec la méthode variationnelle qui garantit que l'énergie du système déterminée par

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.5)$$

sera supérieure ou égale à celle de l'état fondamental E_0 , c'est-à-dire que

$$E[\Psi] \geq E_0. \quad (1.6)$$

Selon la méthode variationnelle, les paramètres de la fonction d'essai sont variés jusqu'à ce que la valeur attendue de l'énergie atteigne un minimum ce qui correspond à minimiser la fonctionnelle $E[\Psi]$ par rapport à toutes les N fonctions d'onde multi-électroniques. Mathématiquement, ceci se traduit par

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi]. \quad (1.7)$$

En pratique, on détermine les extremums de $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, avec la contrainte $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, en solutionnant

$$\delta[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0, \quad (1.8)$$

où E est employée comme multiplicateur de Lagrange. Cette équation permet d'aller de N et $v(\mathbf{r})$ vers Ψ et de là, avec l'équation variationnelle (1.5), à l'énergie du système. L'énergie totale du système E est donc une fonctionnelle de N et de $v(\mathbf{r})$.

1.3 La méthode Hartree-Fock et l'interaction de configuration

Les solutions à l'équation variationnelle (1.5) peuvent être obtenues en développant Ψ dans une base formée de fonctions connues

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i, \quad (1.9)$$

où Φ_i peuvent être des déterminants de Slater et les c_i sont les coefficients obtenus en solutionnant

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC}. \quad (1.10)$$

Cette procédure forme la base de la méthode appelée l'interaction de configuration. Lorsque toutes les configurations électroniques sont incluses, ce qui n'est possible que pour des atomes ou des molécules formées d'un très petit nombre d'atomes, ce calcul s'approche de la solution exacte à l'équation de Schrödinger. En général, le développement est tronqué; lorsqu'un seul déterminant est employé, il s'agit de la méthode Hartree-Fock (HF). Alors, on fait l'hypothèse que $\Psi \approx \Phi_{HF}$. C'est une approximation. Le déterminant de Slater est ensuite construit à partir de fonctions mono-électroniques, les orbitales de Hartree-Fock, ϕ_i^{HF} , définit par

$$\Phi_{HF} = \| \phi_1^{HF}(1) \phi_2^{HF}(2) \cdots \phi_N^{HF}(N) \| . \quad (1.11)$$

La solution au problème variationnel mène aux équations de Hartree-Fock,

$$\hat{F}(1)\phi_i^{HF}(1) = \epsilon_i \phi_i^{HF}, \quad (1.12)$$

où $\hat{F}$ est l'opérateur mono-électronique de Fock qui est défini par l'équation suivante

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_M \frac{Z_M}{r_{1M}} + \sum_j (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (1.13)$$

où $\hat{J}_j(1)$ et $\hat{K}_j(1)$ sont les potentiels coulombien et d'échange. Puisque l'opérateur de Fock dépend des orbitales, les solutions à l'équation (1.12) s'obtiennent par un calcul auto-cohérent. Chaque électron se déplace dans le champ électrostatique créée par les noyaux et dans le champ (coulombien et d'échange) moyen dû aux électrons. Le champ coulombien est donc un nuage électronique donné par le carré des orbitales obtenues lors du calcul auto-cohérent. Les effets de corrélation électronique sont absents de la méthode Hartree-Fock. Pour les inclure, il faut retourner à l'équation (1.9) et traiter le problème à plusieurs déterminants. Les méthodes *ab initio* basées sur le formalisme de la fonction d'onde sont très complexes et à cet égard, il est possible d'en réduire la taille de deux façons: en

limitant le nombre de déterminant de Slater, l'approche adoptée par la méthode Hartree-Fock, ou en limitant le développement des fonctions d'onde mono-électroniques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité se distingue des approches ondulatoires par son utilisation de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ comme variable de travail, une quantité beaucoup plus simple que la fonction d'onde. Dans les méthodes ondulatoires, la densité électronique est obtenue de la façon suivante [12]

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.14)$$

où s et $\mathbf{x}$ représentent le spin électronique et la position de l'électron, respectivement. Puisque la densité électronique est définie par le potentiel externe, elle est une fonctionnelle du potentiel externe. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité. Dans l'approche de Kohn-Sham, les effets d'échange et de corrélation électronique sont incorporés dans la fonctionnelle universelle de la densité.

1.4 La théorie des perturbations

La théorie des perturbations est une autre méthode approximative permettant de solutionner l'équation de Schrödinger [16]. Dans cette méthode, la solution au problème d'intérêt est développée en terme d'un autre problème, dont la solution est connue, et d'une perturbation. L'Hamiltonien $\hat{H}$ de l'équation de Schrödinger (1.1) est décomposé en deux parties,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}, \quad (1.15)$$

où $\hat{H}^{(0)}$ et $\hat{H}^{(1)}$ sont les Hamiltonien pour les systèmes non-perturbés et perturbés, respectivement. La solution à l'équation

$$\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)} \quad (1.16)$$

est connue. Lorsque la perturbation est petite, on a que

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \Delta\Psi \quad (1.17)$$

et

$$E = E^{(0)} + \Delta E \quad (1.18)$$

où $\Delta\Psi$ et ΔE sont petits. L'insertion des expressions (1.18) dans l'équation (1.1) conduit à l'équation perturbée du premier ordre,

$$\hat{H}^{(0)}\Delta\Psi + \hat{H}^{(1)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Delta\Psi + \Delta E\Psi^{(0)}, \quad (1.19)$$

où $\Delta\Psi$ et ΔE sont les quantités à déterminer. Il est simple de démontrer [16] que l'énergie est donnée par

$$E = E^{(0)} + \int \Psi^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \Psi^{(0)} d\tau + \text{termes d'ordre supérieur.} \quad (1.20)$$

La théorie des perturbations de Møller-Plesset [1] est étroitement liée à la théorie des perturbations à plusieurs corps (*Many Body Perturbation Theory*, MBPT) [17]. Les modèles de Møller-Plesset ont été formulés en introduisant un Hamiltonien électronique généralisé, $\hat{H}_\lambda$, dont l'expression est

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}, \quad (1.21)$$

où $\hat{H}_0$ est un Hamiltonien général et $\lambda\hat{V}$ est la perturbation défini par

$$\lambda\hat{V} = \lambda(\hat{H} - \hat{H}_0), \quad (1.22)$$

où $\hat{H}$ est l'Hamiltonien de l'équation de Schrödinger et λ est un paramètre sans dimension. L'Hamiltonien $\hat{H}_0$ a les caractéristiques suivantes

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0, \quad \lambda = 0 \quad (1.23)$$

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}, \quad \lambda = 1. \quad (1.24)$$

Dans la théorie Møller-Plesset, l'Hamiltonien du 0^{ième} ordre est la somme d'opérateurs de Fock mono-électronique. Les valeurs et les fonctions propres de

l'opérateur $\hat{H}_\lambda$ sont Ψ_λ et E_λ . Ces derniers sont développés en puissance de λ selon la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger

$$\Psi_\lambda = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (1.25)$$

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (1.26)$$

Les méthodes corrélées développées selon cette approche sont construites en fixant $\lambda = 1$ et en tronquant le développement à divers ordre. On appelle les méthodes par l'ordre le plus élevé du terme pour l'énergie; par exemple, une troncature après le deuxième ordre conduit à la méthode MP2, après le troisième ordre à la méthode MP3, etc. Les termes contribuant le plus aux développements (1.26) et (1.25) sont

$$\Psi^{(0)} = \Psi_0, \quad (1.27)$$

$$E^{(0)} = \sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i, \quad (1.28)$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \int \Psi_0 \hat{H} \Psi_0 d\tau, \quad (1.29)$$

où Ψ_0 est la fonction d'onde de Hartree-Fock et ϵ_i sont les énergies mono-électroniques du même système. L'énergie Møller-Plesset du 1^{ier} ordre est donc celle de la théorie Hartree-Fock alors que l'énergie du 2^{ième} ordre (MP2) est obtenue en incluant les excitations doubles,

$$E^{(2)} = - \sum_s^D \frac{|V_{so}|^2}{(E_0 - E_s)}, \quad (1.30)$$

où $\sum^D$ indique que la sommation est faite sur toutes les excitations doubles et V_{so} et Ψ_s sont l'opérateur et la fonction d'onde pour les excitations doubles, respectivement. Lorsque Ψ_s correspond aux excitations $ij \rightarrow ab$, l'expression pour V_{so} est

$$V_{so} = (ij||ab), \quad (1.31)$$

où $(ij||ab)$ sont des intégrales bi-électroniques sur les spin-orbitales définies de la façon suivante

$$(ij||ab) = \int \int \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [\chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b(1) \chi_a(2)] d\tau_1 d\tau_2. \quad (1.32)$$

L'effort numérique au niveau MP2, MP3 et MP4 est proportionnel à nN^4 , n^2N^4 et n^3N^4 , respectivement, où n est le nombre d'électrons et N est le nombre de primitives. Les résultats obtenus avec ces méthodes ne sont pas variationnels puisqu'ils ne sont pas déterminés comme la valeur propre de l'Hamiltonien.

1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité

1.5.1 Le concept de fonctionnelle

D'abord, une fonction, un concept auquel nous sommes plus familier, est une règle qui permet de passer d'une variable à un nombre selon le schéma suivant

$$x \xrightarrow{f(x)} \text{nombre}, \quad (1.33)$$

où $f(x)$ est la fonction. La fonctionnelle, selon ce raisonnement, est une règle qui permet de passer d'une fonction à un nombre, selon le schéma

$$f(x) \xrightarrow{F(x)} \text{nombre}, \quad (1.34)$$

où $f(x)$ et $F(x)$ sont, respectivement, la fonction et la fonctionnelle.

Soit $F[\rho]$, une fonctionnelle et f , une fonction qui dépend de la position de l'électron, de la densité électronique et des dérivées de la densité

$$F[\rho] = \int f(x, \rho, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots, \rho^{(n)}) dx, \quad (1.35)$$

où les dérivées sont exprimées de la façon suivante

$$\rho^{(n)}(x) = d^n \rho(x) / dx^n. \quad (1.36)$$

La dérivée d'une fonctionnelle est donnée par la relation suivante

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(x)} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}} \right) + \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(2)}} \right) - \dots + (1)^n \frac{d^n}{dx^n} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(n)}} \right). \quad (1.37)$$

Le concept de fonctionnelle locale, qui sera discutée plus loin, implique que la fonction f dépend seulement de la position et de la densité c'est-à-dire que $f = f(\mathbf{x}, \rho)$. Dans ce cas, la dérivée de la fonctionnelle est donnée par un seul terme

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{x})} = \frac{\partial f}{\partial \rho(\mathbf{x})}. \quad (1.38)$$

1.5.2 Le premier théorème

Pour un système électronique représenté par l'Hamiltonien (1.2), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont obtenues en minimisant la fonctionnelle de l'énergie présentée aux équations (1.5) et (1.6). Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v(\mathbf{r})$ fixe complètement l'Hamiltonien et ainsi, N et $v(\mathbf{r})$ permettent le calcul de toutes les propriétés de l'état fondamental. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [13] propose d'employer la densité électronique comme concept de base, plutôt que N et $v(\mathbf{r})$. Le potentiel externe $v(\mathbf{r})$ serait alors représenté, à une constante triviale près, par la densité électronique. Puisque $\rho(\mathbf{r})$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité permet aussi de trouver la fonction d'onde de l'état fondamental et toutes les propriétés électroniques du système telles l'énergie cinétique $T[\rho]$, l'énergie potentielle $V[\rho]$ et l'énergie totale $E[\rho]$. La fonctionnelle pour l'énergie totale, exprimée en fonction du potentiel externe, est représentée par la somme de trois contributions

$$E_{v(\mathbf{r})} = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.39)$$

$$= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho], \quad (1.40)$$

où $T[\rho]$, $V_{ne}[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont, respectivement, les fonctionnelles pour l'énergie cinétique, pour l'attraction électron-noyau et pour la répulsion électronique et où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn regroupant les termes pour l'énergie cinétique et la répulsion électronique

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (1.41)$$

Le terme de répulsion électronique est formé par la somme d'une contribution classique, $J[\rho]$, et d'une composante non-classique qui sont les termes d'échange et de corrélation électronique

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{terme non-classique.} \quad (1.42)$$

Le terme classique est obtenu par l'intégration

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.43)$$

où $\rho(\mathbf{r}_1)$ et $\rho(\mathbf{r}_2)$ sont les densités électroniques générées par les électrons d'indice 1 et 2 et où r_{12} est la distance entre ces deux électrons. Le traitement de l'échange et de la corrélation électronique sera abordé plus loin.

1.5.3 Le deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [13] rend la méthode variationnelle: pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, telle que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ et que $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, l'énergie calculée avec la densité d'essai $E_v[\tilde{\rho}]$, soit celle calculée avec l'équation (1.40), sera plus grande, ou égale, à l'énergie de l'état fondamental

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]. \quad (1.44)$$

Le premier théorème garantit que $\tilde{\rho}$ définit $\tilde{v}$, l'Hamiltonien $\hat{H}$ et la fonction d'onde $\tilde{\Psi}$, qui devient la fonction d'essai. L'équation (1.40) exprimée en fonction de la densité d'essai est

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \tilde{v}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] \quad (1.45)$$

$$= E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho]. \quad (1.46)$$

Le principe variationnel nécessite que la densité de l'état fondamental satisfasse le principe stationnaire

$$\delta E_v[\tilde{\rho}] - \mu[\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N] = 0 \quad (1.47)$$

qui mène à l'équation d'Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.48)$$

où μ est le potentiel chimique.

L'équation (1.47) est exacte et elle permet de déterminer l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique. Dans la pratique, il serait nécessaire de faire des approximations puisque la forme exacte du terme F_{HK} n'est pas connue. La fonctionnelle F_{HK} ne dépend pas du potentiel externe $v(\mathbf{r})$ ce qui implique que F_{HK} est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Il est donc possible de l'appliquer à n'importe quel système atomique ou moléculaire, et ce indépendamment que son expression soit exacte ou approximative. L'équation (1.48) est l'équation de travail de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour permettre le calcul des propriétés électroniques, il est utile de démontrer la façon de procéder pour obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 à partir de la densité du même état $\rho_0(\mathbf{r})$. On a que

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{H} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (1.49)$$

où

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i), \quad (1.50)$$

où Ψ_{ρ_0} est la fonction Ψ_0 évaluée à ρ_0 . En remplaçant l'expression (1.50) dans l'équation (1.49), on obtient

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\rho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho_0 d\mathbf{r} &\geq \langle \Psi_{\rho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \\ &\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (1.51)$$

Parmi toutes les fonctions d'onde menant à la même densité électronique ρ_0 pour l'état fondamental, la fonction Ψ_0 est celle qui donne la valeur minimale attendue pour $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$. La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn est obtenue

en solutionnant le problème de minimisation

$$F_{HK}[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (1.52)$$

Lors de la recherche de $F_{HK}[\rho_0]$, parmi toutes les fonctions d'onde anti-symétriques donnant la densité initiale ρ_0 , la valeur attendue est celle qui donne la valeur minimale de $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$. On a que

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (1.53)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ couvre toutes les Ψ menant à la densité initiale $\rho(\mathbf{r})$ et donne ensuite le minimum de $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$. Des équations (1.52) et (1.64), il s'ensuit que

$$F_{HK}[\rho_0] = F[\rho_0]. \quad (1.54)$$

L'énergie de l'état fondamental est obtenue par la minimisation de l'expression suivante

$$E_0 = \min_{\rho} \min_{\Psi \rightarrow \rho} [\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}], \quad (1.55)$$

ou

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho], \quad (1.56)$$

où

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.57)$$

Nous avons présenté les équations fondamentales de la TFD, c'est-à-dire celles qui nous permettront de déterminer la densité électronique et l'énergie d'un système électronique à l'état fondamental. Pour une densité N-représentable, les expressions (1.40), (1.41) et (1.42), deviennent

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.58)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho]. \quad (1.59)$$

1.5.4 La méthode de Kohn et de Sham

Les premiers calculs avec la TFD utilisèrent des expressions explicites pour $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$, une approche directe et simple mais conduisant à des approximations très drastiques. En 1965, Kohn et Sham [14] proposèrent une approche très différente puisqu'elle est de nature indirecte; leur formulation de la TFD se sert du concept de correspondance dans un système électronique dans lequel les électrons n'interagissent pas. L'énergie cinétique d'un tel système, $T_s[\rho]$, peut être calculée exactement et se rapprochera de l'énergie cinétique du système réel dans certaines conditions. Cette approche, qui se sert d'orbitales, fit de la TFD une méthode pratique et d'utilisation courante. La plupart des calculs atomiques et moléculaires actuels sont faits dans le cadre du formalisme Kohn-Sham de la TFD (KS-TFD).

De la théorie développée par Hohenberg et Kohn [13], l'énergie de l'état fondamental d'un système multi-électronique est une fonctionnelle de la densité donnée par l'expression suivante

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (1.60)$$

où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de la densité

$$F[\rho] = V_{ee}[\rho] + T[\rho]. \quad (1.61)$$

La densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $E[\rho]$ et qui satisfait l'équation d'Euler

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.62)$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange associé avec la contrainte

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (1.63)$$

Dans l'approche proposée par Kohn et Sham, la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est décomposée de la façon suivante

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.64)$$

où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique pour un système électronique dans lequel les électrons n'interagissent pas, $J[\rho]$ est le terme de répulsion électronique classique et $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange et de corrélation dont l'expression est

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (1.65)$$

Cette approche suppose que la différence entre $T[\rho]$ et $T_s[\rho]$ est petite. L'équation d'Euler pour le système devient

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.66)$$

où le potentiel effectif de Kohn et de Sham, v_{eff} , est défini par l'expression suivante

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.67)$$

ou, lorsque la forme explicite pour $J[\rho]$ est utilisée,

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.68)$$

où la relation entre le potentiel et l'énergie d'échange et de corrélation suivante a été employée

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.69)$$

L'équation d'Euler (1.66) représente alors un système dans lequel les électrons n'interagissent pas et se déplacent dans un potentiel externe $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$. Cette équation n'est qu'une autre représentation de l'équation (1.62) et puisque la forme de $T_s[\rho]$ n'a pas été donnée, il n'est pas encore possible de trouver les solutions à l'équation d'Euler (1.66). Pour un potentiel effectif donné, on obtient une densité $\rho(\mathbf{r})$ qui satisfera l'équation (1.66) en solutionnant les équations mono-électroniques

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (1.70)$$

et en posant

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (1.71)$$

Le potentiel effectif dépend de $\rho(\mathbf{r})$ via l'équation (1.69) et ainsi, les équations (1.68), (1.69) et (1.70) doivent être solutionnées de manière itérative. Le processus se déroule de la façon suivante: avec une densité initiale, on construit $v_{eff}(\mathbf{r})$ avec l'équation (1.68) puis on calcule une nouvelle densité avec les équations (1.70) et (1.71). L'énergie totale est calculée directement avec l'équation (1.60) ou indirectement. Les équations (1.68), (1.69), (1.70) et (1.71) sont les équations de Kohn et Sham.

La fonctionnelle de l'énergie devient alors

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.72)$$

ou, en incorporant la fonctionnelle pour l'énergie cinétique des électrons,

$$E[\rho] = \sum_i^N \sum_s \int \langle \psi_i(\mathbf{r}) | (-\frac{1}{2}\nabla^2) \psi_i(\mathbf{r}) \rangle + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.73)$$

La densité est calculée avec l'équation (1.71). Les orbitales doivent remplir la condition d'orthonormalité

$$\int \psi_i^* \psi_j d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (1.74)$$

L'expression finale pour l'énergie totale est

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.75)$$

où

$$\sum_i^N \epsilon_i = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \quad (1.76)$$

$$= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.77)$$

L'approche de Kohn et de Sham procure donc des équations mono-électroniques, comme celles retrouvées dans la méthode Hartee-Fock, pour la description des systèmes multi-électroniques. Il reste maintenant à définir le terme pour l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$.

1.5.5 La représentation de l'échange et de corrélation électronique

Deux approches ont été principalement suivies pour la construction des fonctionnelles pour l'échange et la corrélation soient celle qui utilise les propriétés du trou d'échange et de corrélation et celle qui analyse du vecteur d'onde. Elles génèrent des fonctionnelles non-locales de la densité.

1.5.5.1 Le trou d'échange et de corrélation

L'énergie d'échange et de corrélation peut être développée en terme de la fonction moyenne sphérique du trou d'échange et de corrélation, $\bar{\rho}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}, s)$,

$$E_{xc} = \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} \frac{-4\pi}{2} \int \frac{\rho^{\gamma}(\mathbf{r}) \bar{\rho}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}, s)}{s} d\mathbf{r} s^2 ds, \quad (1.78)$$

où γ et γ' sont les indices pour le spin électronique et s est la distance entre les deux électrons, $s = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. La fonction $\bar{\rho}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}, s)$ renferme toute l'information sur l'échange et la corrélation électronique ainsi que sur l'influence de la corrélation sur l'énergie cinétique. La fonction $\bar{\rho}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_1, s)$ a comme pour effet de repousser les électrons à une distance s de l'électron 1. Cet effet d'écran augmente avec la grandeur de cette fonction qui est obtenue de la solution exacte à l'équation de Schrödinger pour le système à N électrons ce qui implique que, dans la pratique, la solution aux équations de Kohn et Sham est une approximation à la solution exacte. La fonction exacte pour le trou d'échange et de corrélation est remplacée par des fonctions approximatives modèle construites à partir des propriétés du trou d'échange et de corrélation, elles-mêmes déduites à partir de considérations générales. Les propriétés moyenne du trou coulombien sphérique $\bar{\rho}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_1, s)$ pour $\gamma \neq \gamma'$ sont

$$4\pi \int \bar{\rho}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_1, s) s^2 ds = 0 \quad (1.79)$$

alors que pour $\gamma = \gamma'$, les fonctions de Fermi correspondantes $\tilde{\rho}^{\gamma}(\mathbf{r}_1, s)$ satisfont la condition de normalisation

$$4\pi \int \tilde{\rho}^{\gamma'}(\mathbf{r}_1, s) s^2 ds = 1 \quad (1.80)$$

et que

$$\tilde{\rho}^{\gamma}(\mathbf{r}_1, 0) = \rho_1^{\gamma}(\mathbf{r}_1). \quad (1.81)$$

Cette approche a l'avantage de permettre une amélioration progressive des approximations.

1.5.5.2 L'approximation de la densité locale

L'approximation la plus simple est celle de la densité locale, LDA (*Local Density Approximation*), qui a recours à la formule pour un gas homogène d'électrons. La fonctionnelle pour l'énergie d'échange et de corrélation est définie de la façon suivante

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (1.82)$$

où $\epsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gas homogène d'électrons de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation est défini par

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.83)$$

$$= \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho}. \quad (1.84)$$

Les équations de Kohn et Sham, dans l'approximation de la densité locale, sont

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (1.85)$$

La fonction $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho)$ peut être séparée en deux composantes

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \epsilon_x^{LDA}(\rho) + \epsilon_c^{LDA}(\rho), \quad (1.86)$$

où $\epsilon_x^{LDA}(\rho)$ et $\epsilon_c^{LDA}(\rho)$ sont, respectivement, les termes d'échange et de corrélation électronique. Le terme d'échange a la forme suivante

$$\epsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{9}{4} \alpha_{ex} \left[\frac{3}{4\pi} \right]^{1/3} \int \sum_{\gamma} [\rho_1^{\gamma}(\mathbf{r}_1)]^{4/3} d\mathbf{r}_1, \quad (1.87)$$

où α_{ex} est un facteur d'échange dont la valeur est de 2/3 pour un gas d'électrons. Le terme pour la corrélation ϵ_c^{LDA} a la forme

$$\epsilon_c^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}_1) \epsilon_c[\rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1), \rho_1^\beta(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1, \quad (1.88)$$

où $\epsilon_c[\rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1), \rho_1^\beta(\mathbf{r}_1)]$ est l'énergie de corrélation par électron pour un gas homogène avec des densités de spin ρ_1^α et ρ_1^β . L'expression analytique pour ce terme n'est pas connue mais des formes approximatives de plus en plus exactes ont été dérivées. Entre autre, Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [18] se sont servis des interpolations de Padé pour lisser les valeurs de $\epsilon_c[\rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1)]$ qui avaient été déterminées par Ceperley et Alder pour un gas homogène d'électrons. La fonction pour le trou d'échange et de corrélation pour un gas homogène d'électrons satisfait les conditions énumérées aux équations (1.79), (1.80) et (1.81). La fonctionnelle VWN sera largement employée pour les calculs moléculaires présentés dans cette thèse. L'emploi de la méthode LDA pour l'étude de la structure électronique des atomes et des molécules implique que les résultats obtenus pour un gas homogène d'électron sont appliqués à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, chacune ayant $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ électrons. La densité totale est obtenue par une sommation des contributions individuelles. L'approximation de la densité locale devrait être appliquée à des systèmes pour lesquels la densité électronique est homogène ou varie lentement et son utilisation est, par conséquent, difficilement justifiable pour des systèmes dans lesquels la densité est hautement inhomogène comme pour les atomes et les molécules. Néanmoins, elle a connu beaucoup de succès et continue d'être employée. Il est possible d'améliorer cette approximation en incluant des corrections non-locales à la densité; on parle alors de fonctionnelle non-locale de la densité ou, simplement, de fonctionnelle non-locale.

1.5.5.3 L'incorporation du spin électronique

Les équations présentées dans les sections précédentes s'appliquent aux systèmes multi-électroniques pour lesquels le potentiel externe $v(\mathbf{r})$ est le potentiel

scalaire dû aux noyaux. Dans ce cas, la densité électronique est la variable de base et il existe une relation entre la densité et le potentiel externe. Il est possible d'inclure des contributions non-scalaires comme celle engendrée, par exemple, par un champ magnétique externe. Il est alors nécessaire de considérer des variables supplémentaires pour caractériser le système; on emploiera, en plus de la densité électronique totale, les densités de spin α et β . Cette extension à la TFD, appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité avec le spin (TFDS), améliore la fonctionnelle d'échange et de corrélation puisqu'elle incorpore le spin électronique. Les équations de Kohn et Sham [14] peuvent être modifiées pour inclure cette extension ([12]). La fonctionnelle qui en découle, $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, offre une meilleure description des systèmes dans lesquels il y a une polarisation du spin électronique, par exemple lorsqu'il y a un nombre impair d'électrons dans l'atome ou dans la molécule. Elle permet aussi à des électrons, de spins opposés, d'avoir des densités spatiales différentes ce qui permet l'étude des molécules près de la limite de dissociation. Dans la méthode LSD (*Local Spin Density*), une approximation à la TFDS, les contributions pour l'échange et la corrélation sont traitées séparément

$$E_{xc}^{LSD}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x^{LSD}[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c^{LSD}[\rho^\alpha, \rho^\beta], \quad (1.89)$$

où E_x^{LSD} est le terme d'échange et E_c^{LSD} est le terme de corrélation.

1.5.5.4 Les corrections non-locales

Considérons d'abord l'échange électronique. Le défaut principal de la fonction pour le trou d'échange du gas homogène d'électrons est que son maximum se trouve à la position $s = 0$, c'est-à-dire que le trou autour de l'électron est sphérique. Becke [19] a démontré qu'il est possible de modéliser cette fonction pour qu'elle donne une bonne description qualitative pour toutes les positions de r_1 en ajoutant une correction non-locale, E_x^{NL} , à l'expression pour l'énergie d'échange qui devient

$$\tilde{E}_x = E_x^{LDA} + E_x^{NL}, \quad (1.90)$$

où E_x^{NL} , le terme de correction non-locale, est

$$E_x^{NL} = \sum_{\gamma} \int g(\chi^{\gamma}) [\rho_1^{\gamma}(\mathbf{r}_1)]^{4/3} d\mathbf{r}_1 \quad (1.91)$$

et où $g(\chi^{\gamma})$ est une fonction sans dimension

$$\chi^{\gamma} = \frac{|\nabla \rho_1^{\gamma}(\mathbf{r}_1)|}{[\rho_1^{\gamma}(\mathbf{r}_1)]^{4/3}}. \quad (1.92)$$

L'expression pour E_x^{NL} contient le gradient de la densité, $\nabla \rho_1^{\gamma}(\mathbf{r}_1)$, ce qui permet la déformation du trou de Fermi et une inhomogénéité de la densité électronique. Perdew et Wang [20] et Becke [19] ont proposé des fonctionnelles non-locales pour l'échange qui satisfont les trois caractéristiques d'un trou de Fermi (1.79, 1.80, 1.81). L'expression de Perdew et Wang [20], dans la notation employée par les auteurs, est

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right) \int d\mathbf{r} \rho^{\sigma^{\frac{1}{2}}} F(s^{\sigma}) \quad (1.93)$$

où

$$s^{\sigma} = \frac{|\nabla \rho^{\sigma}|}{2k_F^{\sigma} \rho^{\sigma}} \quad (1.94)$$

et

$$k_F^{\sigma} = (6\pi^2 \rho^{\sigma})^{1/3} \quad (1.95)$$

et

$$F(s^{\sigma}) = (1 + 1.296 + 14s^{\sigma^2} + 0.2s^{\sigma^6})^{1/15}. \quad (1.96)$$

L'expression de Becke [19] est

$$E_x = E_x^{LSD} - \beta \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \rho^{\sigma^{\frac{1}{2}}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma}^2 \sinh^{-1} x_{\sigma}}, \quad (1.97)$$

où

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho^{\sigma}|}{\rho^{\sigma^{\frac{1}{2}}}}, \quad (1.98)$$

et où β est une constante dont la valeur de 0.0042 u.a. permet de reproduire l'énergie d'échange de Hartree-Fock pour les gaz rares. Les corrections proposées par Perdew et Wang [20] et par Becke [19] seront employées pour certains calculs présentés dans cette thèse. La présence de la dérivée de la densité dans l'expression

(1.98) implique que les premières et deuxièmes dérivées de la densité devront être calculées lors de l'évaluation du potentiel d'échange entraînant ainsi une augmentation du temps de calcul.

Pour ce qui est de la corrélation dans un gas homogène d'électrons, l'erreur se trouve dans la description de la corrélation entre les électrons de même spin puisqu'elle est beaucoup plus petite dans les systèmes finis que dans un gas homogène d'électrons. Des corrections non-locales, comme celles contenant le gradient de la densité, améliorent la description. La fonctionnelle proposée par Perdew [21] a la forme

$$E_C = E_C^{VWN} = \int d\mathbf{r} d^{-1} e^{-\Phi} C(\rho) \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{4/3}}, \quad (1.99)$$

où d , Φ et $C(\rho)$ sont calculées par

$$d = 2^{1/3} \left[\left(\frac{1+\varsigma}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\varsigma}{2} \right)^{5/3} \right]^{1/2}, \quad (1.100)$$

où

$$\varsigma = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho}, \quad (1.101)$$

$$\Phi = 1.745 \tilde{f} \left[\frac{C(\infty)}{C(\rho)} \right] \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{7/6}}, \quad (1.102)$$

$$C(\rho) = 0.001667 + \frac{0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2}{1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3}, \quad (1.103)$$

où

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}, \quad (1.104)$$

et où $\alpha = 0.023266$, $\beta = 7.389 \times 10^{-6}$, $\gamma = 8.723$ et $\delta = 0.472$. $\tilde{f}$ est un paramètre qui a été choisi pour reproduire l'énergie de corrélation exacte du néon. Sa valeur est de 0.11. L'évaluation de la dérivée fonctionnelle E_C nécessite aussi l'évaluation des premières et deuxièmes dérivées de la densité. La conséquence la plus grande de l'introduction des corrections non-locales est la réduction de l'erreur due à l'auto-interaction. Nous nous servons des combinaisons suivantes de fonctionnelles non-locales: l'échange de Becke [19] et la corrélation Perdew [21]

(BP), l'échange de Perdew et Wang [20] et la corrélation de Perdew [21] (PP) ainsi que de la fonctionnelle de Perdew et Wang [22].

1.5.6 L'implantation des équations de Kohn et Sham dans deMon-KS

Le calcul des solutions auto-cohérentes aux équations de Kohn et Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_1|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + V_{xc} \right] \phi_i(\mathbf{r}_1) = h_{ks} \phi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (1.105)$$

où le potentiel d'échange et de corrélation est

$$V_{xc}[\rho] = \delta E_{xc}[\rho] / \delta \rho, \quad (1.106)$$

requière l'évaluation du potentiel d'échange et de corrélation à partir d'une expression approximative, $\tilde{E}_{xc}$, pour l'énergie d'échange et de corrélation exacte, E_{xc} . Les équations de Kohn et Sham deviennent alors

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_N(\mathbf{r}_1) + V_C(\mathbf{r}_1) + \tilde{V}_{xc}(\mathbf{r}_1) \right] \phi_i(\mathbf{r}_1) = h_{ks} \phi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (1.107)$$

où

$$V_N(\mathbf{r}_1) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_1|}, \quad (1.108)$$

$$V_C(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2, \quad (1.109)$$

et

$$\tilde{V}_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)] = \delta \tilde{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)] / \delta \rho(\mathbf{r}_1). \quad (1.110)$$

L'ensemble de solutions $\{\phi_i(\mathbf{r}_1)$ pour $i = 1, n\}$ à l'équation (1.107) fournit la densité électronique, à partir de laquelle les propriétés électroniques, incluant l'énergie totale, seront calculées. Dans la pratique, les orbitales de Kohn et Sham sont représentées par un ensemble connu de fonctions de base, $\{\chi_k(\mathbf{r}_1)$ pour $k = 1, M\}$,

$$\phi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{k=1}^M C_{ik} \chi_k(\mathbf{r}_1). \quad (1.111)$$

La solution à l'équation différentielle (1.107) devient la recherche de l'ensemble des vecteurs propres $\{C_{ik}$ pour $i = 1, n$ et $k = 1, M\}$ et des valeurs propres correspondantes des M équations séculaires,

$$\sum_{\mu=1}^M [F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}] = 0 \text{ pour } \nu = 1, M \quad (1.112)$$

où

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \tilde{h}_{ks} \chi_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.113)$$

et

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (1.114)$$

Le type de fonctions de base guidera le choix de la technique qui servira à solutionner les équations de Kohn-Sham (1.107). Plusieurs types de fonctions ont été employés pour des calculs moléculaires KS-TFD: les fonctions numériques générées à partir d'un potentiel de type *muffin-tin* [23, 24], les fonctions de type-Slater [25, 26], les fonctions de type-gaussien [27, 28], les fonctions de type-gaussien contracté [9], les fonctions numériques [29–31], les ondes planes [32, 33] et les ondes planes augmentées [34–36]. Les ondes planes sont particulièrement efficaces pour l'étude de la structure électronique des métaux simples. Il est aussi possible de ne pas avoir recours à un ensemble de base et de faire un calcul numérique sur une grille [37]. Au chapitre 2, nous présenterons les fonctions gaussiennes contractées soit celles qui ont été implantées dans **deMon-KS** [15] et dont nous avons optimisées les paramètres, les ensembles de base KS-TFD LSD.

Le potentiel de répulsion coulombienne, $V_C(\mathbf{r}_1)$, est calculé par un lissage de la densité moléculaire avec des ensembles de fonctions de base gaussiennes auxiliaires, $f_\eta(\mathbf{r}_1)$, centrés sur les atomes

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}_1) \approx \sum_{\eta} a_{\eta} f_{\eta}(\mathbf{r}_1), \quad (1.115)$$

où a_{η} sont les coefficients de lissage calculés par minimisation de l'erreur faite sur la répulsion coulombienne

$$[\rho - \bar{\rho} | \frac{1}{r_{12}} | \rho - \bar{\rho}] \quad (1.116)$$

en se servant de la contrainte

$$\langle \tilde{\rho} \rangle = N_e, \quad (1.117)$$

où N_e est le nombre total d'électrons. La vraie densité est calculée par

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (1.118)$$

et

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_i n_i^\alpha |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 + \sum_i n_i^\beta |\psi_i^\beta(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\alpha \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\beta \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^T \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.119)$$

où P^T est un élément de la matrice représentant la densité

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}^T &= P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta \\ &= \sum_i n_i^\alpha c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^\alpha + \sum_i n_i^\beta c_{\mu i}^\beta c_{\nu i}^\beta, \end{aligned} \quad (1.120)$$

où n_i^σ est le nombre d'occupation des orbitales ψ_i^σ . Les coefficients $\{a_i\}$ sont calculés par

$$\mathbf{a} = \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{t} + \lambda \mathbf{n}), \quad (1.121)$$

où

$$S_{ij} = [f_i | \frac{1}{r_{12}} | f_j], \quad (1.122)$$

$$t_i = [f_i | \frac{1}{r_{12}} | \rho], \quad (1.123)$$

$$n_i = \langle f_i \rangle, \quad (1.124)$$

et

$$\lambda = N_e - \frac{\mathbf{nS}^{-1}\mathbf{t}}{\mathbf{nS}^{-1}\mathbf{n}}. \quad (1.125)$$

Le potentiel coulombien peut alors être évalué par intégration numérique ou analytique de l'équation

$$\tilde{V}_C(\mathbf{r}_1) \approx \sum_\eta a_\eta \int \frac{f_\eta(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2. \quad (1.126)$$

Les éléments des matrices $F_{\nu\mu}$ (1.113) et $S_{\nu\mu}$ (1.114) sont ensuite évalués par intégration numérique

$$F_{\nu\mu} = \sum_k \chi_\nu(\mathbf{r}_k) \tilde{h}_{k\mu} \chi_\mu(\mathbf{r}_k) W(\mathbf{r}_k), \quad (1.127)$$

où $W(\mathbf{r}_k)$ est un facteur de poids. Des techniques d'intégration particulières ont été développées afin que l'énergie totale calculée soit exacte. Les procédures numériques permettent l'évaluation des expressions, souvent complexes, pour le potentiel d'échange et de corrélation approximatif, $\tilde{V}_{xc}$. On se sert d'ensembles de base de fonctions gaussiennes auxiliaires g_η , auxquels on associe les coefficients de lissage b_η , de façon à ce que

$$\tilde{V}_{xc}(\mathbf{r}_1) = \sum_{\eta} b_{\eta} g_{\eta}(\mathbf{r}_1). \quad (1.128)$$

Les équations (1.126) et (1.128) permettent l'évaluation analytique de $F_{\mu\nu}$ (1.113). Alors que le lissage de $\rho(\mathbf{r})$ est analytique, celui de $v_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r})$ est fait en minimisant l'intégrale numérique

$$\sum_I (\tilde{v}_{xc}^{\sigma}(I) - v_{xc}^{\sigma}(I))^2 W(I). \quad (1.129)$$

La sommation est sur l'ensemble des points de la grille utilisée pour calculer la densité et sur laquelle les potentiels d'échange et de corrélation $v_{xc}(I)$ seront ensuite calculés. Le paramètre $W(I)$ est le poids accordé à chaque point de la grille. Différentes méthodes pour la construction des grilles ont été développées; mentionnons simplement que celle implantée dans **deMon-KS** [15] a été proposée par Becke [38]. Les coefficients $\{b_i^{\sigma}\}$ sont obtenues en solutionnant

$$\mathbf{b}^{\sigma} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{t}^{\sigma}, \quad (1.130)$$

où

$$S_{ij} = \sum_I g_i(I) g_j(I) W(I) \quad (1.131)$$

et

$$t_i^{\sigma} = \sum_I v_{xc}^{\sigma}(I) g_i(I) W(I). \quad (1.132)$$

La conséquence principale du lissage de la densité de charge et du potentiel d'échange et de corrélation, proposé par Sambe et Felton [39], est l'évaluation analytique de $F_{\mu\nu}$ qui permet d'avoir recours aux techniques employées par les méthodes *ab initio* traditionnelles. Il garantit aussi une évaluation exacte de

l'énergie totale. Il s'ensuit aussi que les intégrales à quatre centres sont éliminées et qu'au plus des intégrales à trois centres seront calculées. Le calcul KS-TFD avec les lissages est proportionnel à N^3 , où N est le nombre de primitives de l'ensemble de base alors que la méthode Hartree-Fock et les méthodes corrélées sont proportionnelles à N^4 et à au moins N^x ($x \geq 5$), respectivement.

Les structures moléculaires à l'équilibre et les fréquences des modes normaux vibrationnels présentées dans cette thèse ont été calculées avec les premières dérivées analytiques de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires ou, plus simplement le gradient de l'énergie. L'expression analytique pour le gradient dans la méthode KS-TFD employant des ensembles de base formés de fonctions gaussiennes contractées a été développée par Fournier *et al.* [40]. Quoique exacte, l'évaluation de cette expression dans **deMon-KS** [15] est aproximative mais s'approche de l'expression exacte lorsque le lissage des potentiels d'échange et de corrélation électronique est fait avec attention. L'évaluation de cette expression est discutée en détail ailleurs [15, 40].

CHAPITRE 2

Les ensembles de base pour les calculs moléculaires

Dans ce chapitre, nous discuterons des aspects entourant le développement des ensembles de base orbitaire de fonctions gaussiennes contractées et des ensembles de base auxiliaire de fonctions gaussiennes non-contractées ayant été optimisées dans l'approximation de la densité de spin local à l'intérieur du formalisme Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité (KS-TFD). Nous aborderons d'abord plusieurs aspects relatifs aux ensembles de base employés pour les calculs électroniques moléculaires. Dans la théorie des orbitales moléculaires (OM), la fonction d'onde moléculaire est construite à partir d'une combinaison linéaire de fonctions de base qui dans **deMon-KS** [15] sont développées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques dont l'ensemble, pour un atome, forme l'ensemble des fonctions de base. Nous présenterons les quelques types de fonctions les plus souvent employées et nous nous attarderons sur les fonctions gaussiennes contractées. Nous décrirons ensuite les différents types d'ensembles de base les plus souvent utilisés pour les calculs moléculaires actuels et le système de notation employé. La méthode variationnelle qui a servi à l'optimisation des paramètres des contractions des ensembles de base orbitaire sera ensuite décrite. Elle sera suivie de l'approche utilisée pour la détermination des paramètres des ensembles de base auxiliaire.

2.1 La théorie des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires est une approche à la mécanique quantique qui utilise des fonctions d'onde mono-électronique pour construire la fonction d'onde totale Ψ du système. A chaque électron de la molécule est associé une fonction d'onde mono-électronique, appelée une spin-orbitale, formée du produit entre une orbitale moléculaire, $\psi_i(x, y, z)$ où x, y et z sont les coordonnées spatiales de l'électron, et les composantes α et β du spin électronique. Les spin-orbitales sont libres de se distribuer à travers la molécule, leurs formes exactes étant déterminées variationnellement lors de la minimisation de l'énergie moléculaire totale. Lorsqu'une seule configuration électronique est choisie, la fonction Ψ formée à partir de ces spins-orbitales est l'approximation la plus simple à la solution de l'équation de Schrödinger.

Selon l'approche du développement de la fonction d'onde, les orbitales moléculaires ψ_i sont représentées par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques ϕ_μ , appelées les fonctions de base,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu, \quad (2.1)$$

où les indices en lettre romaine et grecque représentent, respectivement, les orbitales moléculaires et les fonctions de base, et où N est le nombre d'électrons et $c_{\mu i}$ sont les coefficients donnant la contribution de chacune des fonctions de base à la formation de l'orbitale moléculaire. Ces coefficients sont obtenus lors de la minimisation de l'énergie totale. Lorsqu'un grand nombre de fonctions de base est employé, le nombre de coefficients ajustables $c_{\mu i}$ est grand ce qui donne une plus grande flexibilité aux orbitales moléculaires et, par conséquent, permet une meilleure description de ces dernières. Les orbitales atomiques sont communément utilisées comme fonctions de base puisqu'elles fournissent un point de départ naturel au problème de la construction des OM. Cette approche est l'approximation LCAO-OM (*Linear Combination of Atomic Orbitals-Orbitales*

Moléculaires). Plusieurs types de fonctions ont été proposés pour représenter les orbitales atomiques. Elles seront énumérées à la section suivante.

2.2 Les fonctions pour la description des orbitales atomiques

N'importe quel ensemble complet de fonctions peut servir à la formation de l'ensemble de fonctions de base. Dans la pratique, le choix de la fonction repose sur deux critères: le taux de convergence des orbitales paramétrisées en relation avec les orbitales de référence et la facilité d'évaluation des intégrales moléculaires impliquant ces fonctions. Chacune des fonctions proposées dans la littérature aura des caractéristiques particulières qui deviendront des avantages, ou des désavantages, selon l'application. Nous décrirons les deux type de fonctions les plus couramment employées soient les fonctions de type exponentiel et les fonctions de type gaussien.

2.2.1 Les fonctions de type exponentiel

Les fonctions de type exponentiel sont le plus souvent employées pour les calculs atomiques et des systèmes diatomiques et polyatomiques linéaires. Leur forme, déterminée par le nombre quantique principal n , angulaire l et de spin électronique m , est

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi; \rho) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{(2n)!} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.2)$$

où ζ est l'exposant orbitalaire et Y_{lm} est une harmonique sphérique. Les combinaisons formées à partir de ces fonctions convergent rapidement, c'est-à-dire qu'un petit nombre de fonctions est requis pour décrire convenablement les orbitales atomiques. Elles donnent une représentation juste de la fonction d'onde dans la région près du noyau et dans celle la plus éloignée.

Le désavantage principal de ces fonctions est que les intégrales moléculaires

à plusieurs centres, en particulier les intégrales bi-électroniques, sont plus difficiles à calculer et nécessitent plus de temps. Ce problème s'aggrave lorsque la valeur du nombre quantique l augmente. Les orbitales de type Slater (OTS), suggérées par Slater [41], ont la forme d'une fonction de type exponentiel. Les OTS normalisées $1s$, $2s$ et $2p_x$ prennent, respectivement, les formes

$$\phi_{1s} = \left(\frac{\zeta_1^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\zeta_1 r), \quad (2.3)$$

$$\phi_{2s} = \left(\frac{\zeta_2^5}{96\pi} \right)^{1/2} r \exp\left(\frac{-\zeta_2 r}{2}\right), \quad (2.4)$$

et

$$\phi_{2p_x} = \left(\frac{\zeta_2^5}{32\pi} \right)^{1/2} x \exp\left(\frac{-\zeta_2 r}{2}\right), \quad (2.5)$$

où les paramètres ζ_1 et ζ_2 sont des constantes qui déterminent la taille des orbitales. Les valeurs proposées par Slater permettent une bonne représentation de la partie radiale de l'orbitale atomique.

2.2.2 Les fonctions de type gaussien

Les fonctions de type gaussien, proposées par Boys [42], sont présentement les fonctions les plus couramment employées pour les calculs électroniques moléculaires. Les gaussiennes cartésiennes ont la forme,

$$\chi_{pqr}(x, y, z; \zeta) = (\pi/2\zeta)^{3/2} \frac{(2p-1)!!(2q-1)!!(2r-1)!!}{2^2(p+q+r)\zeta(p+q+r)} x^p y^q z^r \exp(-\zeta r^2), \quad (2.6)$$

où x , y et z sont les coordonnées de la position de la fonction. Leur avantage principal réside dans la facilité avec laquelle les intégrales moléculaires à plusieurs centres sont évaluées. Cette caractéristique découle du fait que le produit entre deux gaussiennes, localisées sur des centres différents (A et B), est aussi une

fonction gaussienne qui, lorsque normalisée, est située sur la droite AB en un point P . La relation entre ces fonctions est

$$\exp(-\zeta_A r_A^2) \exp(-\zeta_B r_B^2) = K \exp(-\zeta_P r_P^2). \quad (2.7)$$

La constante K est donnée par

$$K = \exp[-\zeta_A \zeta_B / (\zeta_A + \zeta_B)] R_{AB}^2, \quad (2.8)$$

où R_{AB}^2 , la distance entre les deux centres, et ζ_P , l'exposant de la nouvelle fonction de type gaussien, sont

$$R_{AB}^2 = (x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + (z_A - z_B)^2 \quad (2.9)$$

et

$$\zeta_P = \zeta_A + \zeta_B. \quad (2.10)$$

Les fonctions gaussiennes normalisées de symétrie s , p et d sont données ci-dessous, où α est employé pour représenter l'exposant de la fonction,

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2), \quad (2.11)$$

$$g_x(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} x \exp(-\alpha r^2), \quad (2.12)$$

$$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y \exp(-\alpha r^2), \quad (2.13)$$

$$g_z(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} z \exp(-\alpha r^2), \quad (2.14)$$

$$g_{xx}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} x^2 \exp(-\alpha r^2), \quad (2.15)$$

$$g_{yy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} y^2 \exp(-\alpha r^2), \quad (2.16)$$

$$g_{zz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} z^2 \exp(-\alpha r^2), \quad (2.17)$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy \exp(-\alpha r^2), \quad (2.18)$$

$$g_{xz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xz \exp(-\alpha r^2) \quad (2.19)$$

et

$$g_{yz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} yz \exp(-\alpha r^2). \quad (2.20)$$

Une seule de ces fonctions est incapable de décrire la fonction d'onde près du noyau et son comportement à longue distance. La description de la fonction d'onde est améliorée par l'emploi de plusieurs fonctions, un inconvénient plus que compensé par la simplicité d'évaluation des intégrales. L'efficacité de traitement des fonctions de type gaussien est améliorée par l'utilisation d'une combinaison linéaire de fonctions communément appelée une contraction de primitives. Cette approche permet la réduction du nombre de fonctions de base puisque les exposants et les coefficients des contractions sont gardés constants lors du calcul moléculaire. Il a été démontré [43] que ces contractions ne conduisent pas, en général, à une détérioration de la qualité des résultats des calculs moléculaires. Il est avantageux d'avoir recours à cette procédure puisque, même si l'effort numérique est proportionnel à N^x (où N est le nombre de primitives et $x \geq 2$), les étapes subséquentes du calcul sont, quant à elles, proportionnelles au nombre de contractions. Il en est de même pour l'entreposage des intégrales sur disque qui, dans certains cas, peut devenir l'étape déterminante du calcul.

2.2.3 Les fonctions de type gaussien contractées

Actuellement, la grande majorité des calculs atomiques et moléculaires se fait à l'aide de contractions formées de fonctions de type gaussien. En général, les fonctions représentant les orbitales de coeur peuvent être contractées sans trop de conséquences alors qu'un certain nombre de fonctions représentant les orbitales de valence doivent rester libres afin de laisser une plus grande flexibilité

à la fonction d'onde.

Les contractions de primitives sont définies par

$$\phi_\mu = N \sum_k d_{\mu k} \chi_k, \quad (2.21)$$

où χ_k est l'ensemble de fonctions primitives, de même symétrie et centrées à la même position, $d_{\mu k}$ est l'ensemble des coefficients de contraction et N est la constante de normalisation. La forme des contractions formées de fonctions de type gaussien de symétrie s , p et d , où l'orbitale atomique de type s est représentée par la contraction $s_i(r)$ formée de gaussiennes primitives g_{s_i} , est

$$s_i(r) = \sum_{k=1}^{k_{s_i}} d_{s_i,k} g_{s_i,k}(\alpha_{s_i,k}, r), \quad (2.22)$$

$$p_i(r) = \sum_{k=1}^{k_{p_i}} d_{p_i,k} g_{p_i,k}(\alpha_{p_i,k}, r) \quad (2.23)$$

et

$$d_i(r) = \sum_{k=1}^{k_{d_i}} d_{d_i,k} g_{d_i,k}(\alpha_{d_i,k}, r), \quad (2.24)$$

où k_{l_i} est le nombre de primitives de symétrie l (le nombre quantique angulaire) et $d_{l_i,k}$ et $\alpha_{l_i,k}$ sont, respectivement, les coefficients de contraction (ou d'expansion) et les exposants de la fonction de base pour l'orbitale de symétrie l . Dans la méthode que nous avons employé, et que nous décrirons plus loin, les paramètres de la contraction seront obtenus à partir d'un calcul atomique auto-cohérent. Les paramètres optimisés seront maintenus fixes lors du calcul moléculaire. Un avantage très important apporté par l'utilisation de fonctions de base de type gaussien contracté est qu'il est possible d'avoir recours à l'expérience acquise par d'autres méthodes de calculs, telle la méthode Hartree-Fock, au niveau, par exemple, du nombre de contractions, et du nombre de primitives par contractions, nécessaire pour le calcul de propriétés spécifiques et pour les algorithmes très performants développés pour l'évaluation des intégrales. Les contractions peuvent prendre deux formes, soient segmentées et générales, que nous définissons à la section suivante.

2.2.3.1 Les contractions segmentées et générales

Dans les ensembles de base formées de contractions segmentées, les primitive d'une contraction ne se retrouvent que dans cette contraction alors que dans le cas des contractions générales, proposées par Raffenetti [44], les primitives apparaissent dans plusieurs contractions c'est-à-dire que les contractions sont formées à partir d'un même ensemble de primitives. Les contractions segmentées sont plus populaires, non pas parce qu'elles sont meilleures mais parce que les techniques d'évaluation des intégrales sont plus complexes dans le cas des contractions générales. Les contractions des ensembles développés dans cette thèse sont segmentées.

La structure des contractions segmentées est souvent telle que les fonctions les plus diffuses, c'est-à-dire celles avec les plus petits exposants, sont décontractées ou, en d'autres termes, forment une contraction d'une seule primitive. Les primitives les plus compactes, c'est-à-dire celles avec les exposants les plus grands, gardent les coefficients qui proviennent du processus d'optimisation des paramètres de l'ensemble de base. Les contractions qui sont modifiées par un relâchement des primitives sont renormalisées lors du calcul moléculaire. Dans certains ensembles de base, tels les STO-nG et d'autres ensembles optimisés selon la philosophie développée par Pople [45, 46], les primitives des couches électroniques avec le même nombre quantique principal, auront les mêmes exposants. Par exemple, les exposants des primitives représentant les orbitales de type $2s$ et $2p$ seront les mêmes et formeront la couche- sp . Cette approximation donne de bons résultats et permet une évaluation plus efficace des intégrales moléculaires. Les premières contractions de fonctions gaussiennes ont été obtenues en faisant un lissage des moindres carrés des orbitales de Slater. Cette approche donna naissance aux représentations Simple Zéta (SZ), Double Zéta (DZ), Triple Zéta (TZ).

2.3 Les différents types d'ensembles de base

La grande majorité des calculs moléculaires se fait en plaçant un ensemble de base sur chaque atome de la molécule. Il est aussi possible d'employer des ensembles de base à un centre; dans ce cas, un seul ensemble, préférablement flexible et formé d'un grand nombre de primitives, est positionné à un endroit jugé approprié [43]. Ces ensembles sont efficaces au niveau de l'évaluation des intégrales mais donnent une mauvaise description des atomes éloignés du centre, surtout au *cusp*. Les ensembles de base à plusieurs centres conduiront à une meilleure description individuelle des atomes mais l'évaluation des intégrales moléculaires, et en particulier celle des intégrales bi-électroniques impliquant la distance inter-électronique, sur les fonctions de base positionnées sur différents centres, est plus compliquée. Ces ensembles engendrent parfois des problèmes dus à des effets de superposition des ensembles de bases comme, par exemple, à la surestimation des énergies d'interaction interatomiques ou intermoléculaires. Les ensembles de base développés dans le cadre de ce travail le seront dans la perspective d'être employés dans l'approche des ensembles de base à plusieurs centres pour les calculs moléculaires. Pour les sections suivantes, afin d'alléger le texte, nous emploierons parfois le terme base pour se référer aux ensembles de base; les ensembles de base minimales seront donc des bases minimales.

2.3.1 Les bases minimales

L'utilisation des bases minimales a été très répandue de la fin des années 1950 jusqu'au début des années 1960 [43] en raison, entre autre, de la faible puissance des ordinateurs et des effets de base incomplète qui étaient encore inconnus. Aujourd'hui, ces bases ne servent que pour donner des renseignements qualitatifs sur la forme des orbitales moléculaires ou lors d'un calcul préliminaire pour un calcul avec une base plus étendue [43]. Les bases minimales développées

pour les calculs avec les méthodes de la TFD seront optimisés sous la forme d'une base minimale. On parle d'une base minimale lorsque la partie radiale de l'orbitale atomique R_{nl} (où n et l sont, respectivement, les nombres quantiques principaux et angulaires) est représentée par une seule contraction soit, le nombre minimal requis. Une telle base est aussi appelée simple zéta. Une base minimale pour l'atome de carbone, par exemple, est constituée de cinq fonctions: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.

Les fonctions radiales $R_{ns}(r)$, $R_{np}(r)$ et $R_{nd}(r)$ sont construites à partir des contractions définies aux équations (2.22), (2.23) et (2.24)

$$R_{ns}(r) = \sum_{i=1}^{M_s} c_{ns,i} s_i(r), \quad (2.25)$$

$$R_{np}(r) = \sum_{i=1}^{M_p} c_{np,i} p_i(r) \quad (2.26)$$

et

$$R_{nd}(r) = \sum_{i=1}^{M_d} c_{nd,i} d_i(r), \quad (2.27)$$

où M_l est le nombre de fonctions radiales de symétrie l , $c_{nl,i}$ sont les coefficients du développement de la fonction radiale de symétrie l et $s_i(r)$, $p_i(r)$ et $d_i(r)$ sont les contractions formées de primitives de symétrie s , p et d , respectivement. Les fonctions radiales peuvent être aussi exactes que celles obtenues par l'intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale si les fonctions de base et le degré de développement de l'ensemble sont bien choisis.

2.3.2 Les bases double-zéta

Roetti et Clementi [47] ont proposé d'employer deux fonctions pour représenter chaque fonction radiale de la base minimale. Ces bases portent le nom Double-Zéta (DZ) qui signifie deux exposants, la lettre grecque ζ étant couramment employée pour représenter l'exposant de la fonction de Slater. Ces bases procurent une plus grande flexibilité à la contraction et, par le fait même,

éliminent le besoin de ré-optimiser les paramètres des fonctions pour chaque calcul moléculaire. Cette flexibilité peut être accrue en scindant les contractions davantage, surtout celles représentant les orbitales de valence; ces bases sont du type SV (*Split-Valence* ou valence scindée). Les contractions pour les orbitales de valence sont habituellement formées par très peu de fonctions primitives alors que celles représentant les orbitales de coeur en contiennent un nombre plus grand.

2.3.3 Les fonctions de polarisation

Il s'agit de fonctions caractérisées par $l = l + 1$ où l est le nombre quantique de l'orbitale atomique de valence ou, de façon plus générale, une fonction dont le moment angulaire est celui d'une orbitale vide à l'état fondamental de l'atome. L'ajout de ce type de fonction à l'ensemble de base améliore, bien souvent de façon significative, les résultats des calculs moléculaires. Elles sont ajoutées sous la forme de fonctions non-contractionnées. Les ensembles de base DZV (double zéta pour les orbitales de valence) auxquels une fonction de polarisation est ajoutée deviennent des ensembles de base appelés DZVP (double zéta valence avec polarisation). Pour les atomes principaux de la première rangée du tableau périodique, la fonction de polarisation est typiquement de type d . Les ensembles DZVP ont beaucoup servi pour le calcul des énergies de liaison et des structures moléculaires durant les années 1970. Pour l'atome d'hydrogène, une base DZP est formée de deux contractions de type s et d'une fonction de type p . Lorsque plus d'une fonction de polarisation est employée, le nombre de fonctions est incorporé à la notation comme, par exemple, DZV2P pour deux fonctions de polarisation. Bien que ces fonctions améliorent la description, elles conduisent à une augmentation des coûts liés au calcul; pour les fonctions de type d , cinq ou six contractions sont ajoutées.

Les fonctions de polarisation ne sont pas obtenues à partir de l'atome puisque les orbitales qu'elles représentent ne sont pas peuplées à l'état fondamental de

l'atome. Elles sont le plus souvent estimées en utilisant des règles empiriques, assez bien établies, ou sont optimisées sur un ensemble de calculs moléculaires [48]. Une notation du type DZVP ne fournit aucun détail sur les composantes de l'ensemble de base et encore moins sur sa qualité. Puisqu'à plusieurs reprises nous allons comparer des calculs moléculaires avec différents ensembles de base, nous préférons employer une notation plus descriptive, que nous présentons à la section suivante.

2.3.4 Les notations pour la description des ensembles de base

Dans la notation que nous privilégions, le nombre de fonctions primitives pour chaque contraction apparaît entre parenthèses alors que le nombre de contractions est donné entre crochets. Par exemple, la notation $(12s,9p,1d)$ indique que 12 primitives de symétrie s , 9 primitives de symétrie p et 1 primitive de symétrie d serviront à la représentation des orbitales atomiques. L'ordre de présentation des orbitales étant presque toujours le même, la notation abrégée $(12,9,1)$ est souvent utilisée. La formule $[5,4,1]$ permet de savoir qu'il y a 5 contractions de symétrie s , 4 contractions de symétrie p et 1 contraction de symétrie d . L'emploi de la relation $(12,9,1) \rightarrow [5,4,1]$, ou $(12,9,1)/[5,4,1]$, dit que les 12 primitives de symétrie s ont été regroupées dans 5 contractions, que les 9 primitives de symétrie p ont été regroupées dans 4 contractions (il s'agit en fait de 12 contractions puisqu'il y a trois fonctions cartésiennes de symétrie p , p_x , p_y et p_z) alors que la fonction de type d forme à elle seule une contraction. Cette notation ne permet pas de connaître la répartition des primitives dans chacune des contractions (sauf pour celle de symétrie d).

La notation la plus transparente est celle qui fournit le nombre de primitives par contraction. Par exemple, il est clair que dans l'ensemble de base $(63111/4311-1)$, les orbitales de type s sont représentées par 5 contractions formées chacune de 6,3,1,1 et 1 primitives, que les orbitales de type p le sont par 4 contractions

ayant chacune 4,3,1 et 1 primitives et que l'orbitale de type d est représentée par une seule primitive. Les notations (63111,4311,1), (6s,3s,1s,1s,1s/4p,3p,1p,1p/1d) et (6,3,1,1,1/4,3,1,1/1) sont des variantes possibles. Le symbole "*" signifie qu'il s'agit d'une fonction de polarisation.

A la section suivante, nous donnerons la signification de la notation employée par Pople *et al.* [17] pour décrire leurs ensembles de base pour les calculs Hartree-Fock. Cette étape est nécessaire puisque beaucoup de nos calculs moléculaires seront comparés à des calculs avec ces ensembles de base.

2.3.5 Les ensembles de base du type $n - ijG$

Les ensembles de base de Pople *et al.* [17] font certainement parti des ensembles de base les plus utilisés jusqu'à aujourd'hui. La notation adoptée pour ces ensembles est du type $n - ijG$ et $n - ijkG$ où n est le nombre de primitives pour les orbitales de coeur et les ensembles (i, j) et (i, j, k) servent à représenter le nombre de primitives par contraction pour les orbitales de valence. Les ensembles $n - ijG$ et $n - ijkG$ sont de type DZV et TZV, respectivement. Pour la plupart, ces ensembles ont été construits en utilisant le concept d'exposants partagés pour les électrons de la même couche. Les coefficients des contractions seront différents.

L'ensemble de base 4-31G pour l'atome d'hydrogène est $(4s) \rightarrow [2s]$ ou (31). Pour les atomes principaux de la première rangée du tableau périodique, il s'agit d'ensembles de bases $(8s, 4p) \rightarrow [3s, 2p]$ ou (431/31). Les ensembles 6-311G, pour ces mêmes atomes, sont $(11s, 5p) \rightarrow [4s, 3p]$ ou (6311/311). Lorsque des fonctions de polarisation de type d sont ajoutées aux atomes lourds, c'est-à-dire aux atomes autres que l'hydrogène, le symbole * est employé: $n - ijG^*$ et $n - ijkG^*$. Lorsqu'une fonction de polarisation est également ajoutée à la base pour l'hydrogène, deux étoiles sont employées ($n - ijG^{**}$ et $n - ijkG^{**}$).

2.3.6 Les fonctions diffuses

Ces fonctions sont principalement caractérisées par la valeur très petite que prennent les exposants des primitives. Ce sont souvent des fonctions de type s ou de type p . Ces fonctions sont nécessaires pour décrire correctement les anions et les liaisons faibles et pour le calcul de certaines propriétés telles le moment dipolaire et la polarisabilité électronique. On les retrouve le plus souvent dans une contraction formée d'une seule primitive.

Dans la notation de Pople *et al.*, ces fonctions sont dénotées par le symbole "+" ce qui conduit à la notation $n - ij + G$ ou $n - ijk + G$, des ensembles avec des fonctions diffuses de type s et de type p , respectivement, pour les atomes lourds. Les ensembles $n - ij++G$ ou $n - ijk++G$ auront en plus une fonction diffuse de type s sur l'atome d'hydrogène. L'ensemble 6-31+G*, couramment employé, est dans une notation plus explicite (6311,311,1)/(31) ou (11s, 5p, 1d/4s) $\rightarrow$ [4s, 3p, 1d/2s]. Dans la notation décrite précédemment, le "+" sera aussi employé pour indiquer cette fonction; l'ensemble (6321/3211+/1*) contient une fonction diffuse de type p .

2.3.7 Les bases à séquence uniforme d'exposants

Il existe d'autres types d'ensembles de base sur lesquelles nous ne nous attarderons que brièvement puisqu'il s'agit d'ensembles très différents de ceux que nous avons optimisés. Ces ensembles se différencient principalement par leur grand nombre de primitives et par la méthode utilisée pour les générer. Les paramètres de la base ne sont pas obtenus par une minimisation de l'énergie. Il y a les ensembles de base à séquence uniforme d'exposants ou les ensembles *well-tempered* proposés par Ruedenberg [49]. Ils sont formés du produit entre des fonctions exponentielles, ou gaussiennes, et des harmoniques sphériques multipliées par

r^l [43]

$$\chi_{klm}(r, \theta, \phi) = N \exp(-\zeta_k r^p) r^l Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.28)$$

où $p = 1$ pour une fonction de type exponentiel et $p = 2$ pour une fonction de type gaussien. Le fait que les orbitales atomiques ne soient pas différenciées par la puissance de r permet une factorisation de la fonction harmonique. Les exposants orbitales, ζ_k , forment une séquence géométrique

$$\zeta_k = \alpha \beta^k, \quad (2.29)$$

où $k = 1, 2, \dots, N$. Leur avantage principal est qu'elle ne dépende que de deux paramètres, α et β et que le même ensemble d'exposants est utilisé pour une valeur donnée de l ce qui facilite leur développement.

De plus, il y a les ensembles de base universelles qui sont aussi formés d'un grand nombre de fonctions [43]. En principe, ils pourraient être transférables d'un atome à un autre, d'où l'origine du nom, ce qui permettrait, pour des positions nucléaires données, une évaluation unique des intégrales. Les paramètres de ces ensembles ne sont pas optimisés par rapport à l'énergie et sont souvent du type *even-tempered* [50–52]

Les types d'ensembles de base décrits dans cette section permettent l'étude de la convergence des calculs électroniques moléculaires en relation avec la taille des ensembles de base ce qui permet, entre autre, une estimation des erreurs dues à l'emploi d'ensembles de base tronqués [43] et aux calculs de la valeur limite d'une propriété à l'intérieur d'un modèle.

2.4 L'optimisation des paramètres des contractions de primitives

Dans cette section, après une brève rétrospective des méthodes d'obtention des paramètres pour les ensembles de base, nous présenterons la méthode variationnelle employée pour les ensembles de base formés de contractions de fonctions

gaussiennes, le choix du nombre de primitives et les paramètres des calculs KS-TFD LDS atomique.

2.4.1 Introduction

Historiquement, puisque les ensembles de base formés de fonctions de type gaussien ont suivis ceux composés de fonctions de type exponentiel, les premiers ensembles formés de fonctions de type gaussien furent construits en lissant les orbitales de Slater avec des fonctions de type gaussien. Le désavantage principal de cette technique est que les contractions de gaussiennes héritent inévitablement des défauts des orbitales de Slater de référence; cette procédure s'est avérée très mauvaise pour les orbitales de type d . Son avantage est une distribution uniforme des électrons dans l'atome. Les ensembles de base du type STO- n G, proposés par Pople *et al.* [45, 46, 53–55], furent développés avec cette procédure. Dunning [56] proposa plutôt une approche par laquelle les contractions sont formées à partir d'ensembles de gaussiennes; cette technique donna lieu à plusieurs ensembles de base. L'inconvénient principal des premières implantations de cette technique est que le nombre minimum de primitives nécessaire pour la description des orbitales de coeur est souvent élevé par rapport à celui servant à décrire la région de valence. Cette discrimination entre les orbitales améliore l'énergie atomique. La région de valence des atomes, celle impliquée lors de la formation de la liaison chimique, est donc négligée alors qu'elle devrait être au moins aussi bien décrite que la région des orbitales de coeur puisque les ensembles de base atomique sont d'abord et avant tout construits pour les calculs moléculaires. L'objectif de la méthode proposée par Tavouktsoglou et Huzinaga [11] et par Tatewaki et Huzinaga [10] était de produire des ensembles de base donnant une meilleure description des orbitales de valence. Ils suggèrent d'abord l'obtention de fonctions radiales atomiques de référence par un lissage des moindres carrés et puis une optimisation des paramètres au cours d'un calcul auto-cohérent.

Le succès de cette méthode [10, 11] a déclenché la parution d'une série d'articles, dans lesquels des ensembles de bases ont été systématiquement préparés, dans le formalisme Hartree-Fock, pour les atomes d'hélium jusqu'au cadmium [57–62], et d'une monographie [63] dans laquelle on peut trouver des ensembles de bases pour la presque totalité des atomes. Cette méthode a été transposée au formalisme LCAO-LSD par Andzelm *et al.* [9] et a été employée à l'optimisation d'ensembles de base relativement compactes pour les métaux de transition de la première rangée. Nous avons repris et appliqué cette méthode au développement d'ensembles de base pour les atomes d'hydrogène jusqu'au xénon.

2.4.2 La méthode d'optimisation

La méthode proposée par Huzinaga et ces collaborateurs [10, 11] est décrite dans ce qui suit. D'abord, une base minimale, dans laquelle N contractions sont réparties pour représenter les orbitales atomiques (OA), telle l'orbitale $1s$, s_1 , l'orbitale $2s$, s_2 , etc suivant la notation choisie à l'équation (2.22), est formée. Chaque OA est ensuite développée par un ensemble différent formé de K fonctions primitives gaussiennes. Les paramètres de la $n^{\text{ième}}$ OA de symétrie s , s_n , sont déterminés en fixant les $(N-1)$ OA et en solutionnant le problème à $(K+N-1)$ dimensions c'est-à-dire l'équation de Schrödinger radiale

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(r)\right)R_{nl}(r) = \epsilon_i R_{nl}(r), \quad (2.30)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'OA, $R_{nl}(r)$ est la fonction radiale, $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons et $V_i(r)$ est le potentiel total. Les exposants des K primitives sont variés pour donner l'énergie minimale. La fonction radiale approximative pour les OA de symétrie s est alors

$$R_{ns}(r, K+N-1) = \sum_{i \neq n}^N C_{ns,i} s_i(r) + \sum_{j=1}^K C_{ns,j} \exp(-\alpha_j r^2) \quad (2.31)$$

et le deuxième terme de l'équation est la $n^{\text{ième}}$ orbitale, s_n . Une fois $C_{ns,j}$ et $\exp(-\alpha_j r^2)$ déterminés, le problème à N dimensions est solutionné. De cette

façon, le nouvel exposant de la fonction gaussienne remplace le précédent seulement si l'énergie calculée avec la nouvelle contraction s_n est plus basse que celle calculée avec la précédente. Cette procédure est répétée pour toutes les OA jusqu'à ce que l'énergie totale du problème à N dimensions atteigne un certain seuil de convergence. Le même principe est appliqué aux OA de toutes les symétries. Lorsque le nombre de primitives est suffisamment grand, cette méthode génère les vrais orbitales. Dans ce sens, la méthode décrite est exacte.

Cette procédure a été appliquée à l'optimisation des paramètres des contractions de primitives gaussiennes des ensembles de base dans le formalisme KS-DFT et dans l'approximation de la densité locale.

2.4.3 Le nombre de primitives pour les ensembles KS-TFD LSD

Le nombre de primitives par contraction est un paramètre important puisque les coûts numériques associés aux calculs moléculaires sont proportionnels à N^x où N est le nombre de primitives et x est égal à 3 pour les calculs avec deMonKS [15]. Il ne doit donc pas être trop grand mais néanmoins suffisant pour que les calculs moléculaires soient significatifs. Andzelm *et al.* [9], pour les métaux de transition de la troisième rangée, adoptèrent le patron (4333/43/41+) qui fut choisi suite à une étude comparative des énergies totales et orbitales calculées avec des ensembles de base formés d'un plus grand nombre de primitives et celles obtenues d'un calcul numérique. Le choix final a aussi tenu compte de la taille de l'ensemble en relation avec les coûts associés aux calculs moléculaires. Pour les atomes principaux de la première rangée, nous avons examiné trois possibilités: (63/5) pour les atomes du bore au néon, (73/6) pour le bore au fluor et (83/7) pour le carbone au fluor. Un plus grand nombre de primitives a été considéré pour les orbitales de coeur afin de minimiser davantage l'erreur due à la superposition des fonctions de l'ensemble de base. Ces ensembles ont été optimisés en tant que base minimale mais ils ont été décontractés pour les calculs moléculaires.

TABLEAU I. Les ensembles de base orbitale KS-TFD LSD VWN.

atomes	noms	patron de contraction
H	DZV	(41)
	DZVP	(41)
	DZVPP	(41/1*)
He	DZVP	(51)
Li-Be	DZVP	(621/1*/1)
	DZVP2	(721/1*/1)
B-Ne	DZVP	(621/41/1*)
	DZVP2	(721/51/1*)
	TZVP	(7111/411/1*)
Na-Mg	DZVP	(6321/411*/1)
Al-Ar	DZVP	(6321/521/1*)
	DZVP2	(7321/621/1*)
	TZVP	(73111/6111/1*)
K-Ca	DZVP	(63321/5211*/1)
Sc-Zn	DZVP	(63321/531*/41+)
	DZVP2	(63321/5211*/41+)
Ga-Kr	DZVP	(63321/5321*/41+)
Rb-Sr	DZVP	(633321/53211*/51)
Y-Cd	DZVP	(633321/53211*/531+)
In-Xe	DZVP	(633321/53321/531*)

Par exemple, les contractions pour les orbitales de valence de l'ensemble (63/5) ont été scindées pour donner le nouvel ensemble double zéta pour la valence, DZV, (621/41). Une fonction de polarisation d a été ajoutée pour améliorer les résultats des calculs moléculaires; l'ensemble devient alors DZVP (621/41/1*). Les exposants pour les fonctions de polarisation n'ont pas été optimisés; ils ont été choisis en tenant compte des calculs KS-TFD LSD avec d'autres ensembles de base et en considérant ceux des ensembles de base Hartree-Fock 6-31G*. Les résultats des calculs moléculaires nous ont fait choisir les nombres de primitives donnés au tableau I où se trouve la liste de tous les ensembles de base optimisés dans le cadre de ce travail.

2.4.4 Les paramètres de calcul KS-TFD LSD atomique auto-cohérent

Les calculs KS-TFD LSD atomique auto-cohérents ont été faits avec la fonctionnelle d'EC de Vosko, Wilk et Nusair [18] présentée au chapitre 1. Cette fonctionnelle a été employée par Andzelm *et al.* [9]. La densité de charge et le potentiel d'EC ont été calculés numériquement. Au départ de l'optimisation, les exposants des primitives gaussiennes et les coefficients de contractions des ensembles de base Hartree-Fock de même taille ont été employés [63]. Le critère principal de convergence pour l'optimisation des ensembles de base est l'énergie atomique; le seuil de convergence a été fixé à 1×10^{-5} hartree. Une comparaison entre les énergies orbitales calculées avec l'ensemble de base optimisé et celles provenant d'un calcul numérique a aussi servi de critère de convergence. Dans tous les cas, ces deux critères ont coïncidés à la fin de l'optimisation.

2.4.5 Un exemple

Dans cette section, l'ensemble de base KS-TFD LSD (633/53) optimisé du silicium servira à mieux illustrer la procédure d'optimisation des paramètres. Les

paramètres de départ, provenant des ensembles de base Hartree-Fock [63], ainsi que les paramètres optimisés dans le cadre de la méthode KS-TFD LSD VWN, selon la méthode proposée par Huzinaga [10,11], se trouvent au tableau II. On y remarque que la contraction pour l'orbitale atomique 1s de l'ensemble Hartree-Fock contient une primitive en moins par rapport à l'ensemble KS-TFD optimisé; la valeur des paramètres de la fonction supplémentaire a été estimée à partir du développement des exposants et des coefficients de la contraction 1s. Dans tous les cas où cette procédure fut appliquée, cette étape n'a pas influencée le résultat final de l'optimisation lorsque les paramètres estimés étaient raisonnables. Divers essais ont été faits et dans tous les cas, les paramètres finaux ont été les mêmes.

Les paramètres de l'ensemble (633/53) ont été optimisés selon la procédure décrite ci-dessous. A partir des paramètres de départ Hartree-Fock, les fonctions radiales $R_{1s}(r)$, $R_{2s}(r)$, $R_{3s}(r)$, $R_{2p}(r)$ et $R_{3p}(r)$ ont d'abord été construites. Dans ce qui suit, nous ne considérerons que les orbitales atomiques de type p mais le processus est le même pour tous les types de fonctions radiales. Les paramètres représentant la fonction $R_{2p}(r)$ sont variés afin de minimiser l'énergie totale de l'atome. A la fin de la première itération du processus d'optimisation, la fonction radiale $R_{2p}(r)$ est représentée par

$$R_{2p}(r) \sim p_1^{(1)}(r) = \sum_{k=1}^5 d_{p1,k}^{(1)} g_p(\alpha_{p1,k}^{(1)}; r) \quad (2.32)$$

où l'indice supérieur (1) indique qu'il s'agit de la première itération du processus d'optimisation. Nous procédons ensuite à la détermination des paramètres de la fonction $R_{3p}(r)$. Celle-ci est représentée par la fonction $p_1^{(1)}(r)$ et par trois autres fonctions primitive

$$R_{3p}(r) \sim c_1 p_1^{(1)}(r) + c_2 \sum_{k=1}^3 d_{p2,k} g_p(\alpha_{p2,k}; r) \quad (2.33)$$

ou, de façon plus compacte,

$$R_{3p}(r) \sim c_{3p,1}^{(1)} p_1^{(1)}(r) + c_{3p,2}^{(1)} p_2^{(1)}(r) \quad (2.34)$$

TABLEAU II. Les paramètres de l'ensemble de base (533/53) de Hartree-Fock[†] et de l'ensemble de base (633/53) KS-TFD LSD du silicium.

<u>départ</u>		<u>optimisés</u>	
exposants	coefficients	exposants	coefficients
		17268.58	-0.001797395
6786.3098	0.0057568	2586.651	-0.013797040
1016.1166	0.0432341	585.6364	-0.068780720
231.12087	0.1906158	163.7736	-0.235250800
64.952409	0.4813768	52.26703	-0.476619400
19.979195	0.4223994	17.54168	-0.350772600
34.660741	-0.0942648	35.12414	0.090213700
3.5783015	0.5813385	3.565423	-0.572254800
1.3133441	0.4939796	1.259147	-0.504553700
1.7477357	-0.1631328	1.947014	-0.150835200
0.23107667	0.6643685	0.2367573	0.674559400
0.08470440	0.4407396	0.0858966	0.423713070
164.19702	0.0116823	159.6817	-0.012393200
38.016534	0.0811330	37.25817	-0.085080040
11.643929	0.2831008	11.43825	-0.290551300
3.9183519	0.5010197	3.827834	-0.498558800
1.3311115	0.3354661	1.267900	-0.332562400
0.45029101	0.2598183	0.5344095	-0.226436900
0.16385521	0.5552704	0.1829031	-0.555303500
0.05949555	0.3158620	0.06178726	-0.362244080
<u>énergies orbitales</u>		spin α	spin β
-68.7786		-65.1666	-65.1602
-6.15030		-5.06365	-5.05614
-0.53891		-0.41560	-0.36079
-4.25258		-3.50587	-3.49650
-0.29686		-0.16953	-0.11943

[†] Référence [63]

où

$$p_2^{(1)}(r) = \sum_{k=1}^3 d_{p2,k}^{(1)} g_p(\alpha_{p2,k}^{(1)}; r). \quad (2.35)$$

Le premier cycle d'optimisation des paramètres des fonctions radiales de type p est alors terminé. La fonction $R_{2p}(r)$ a été approximée par la fonction $p_1(r)$ alors que $R_{3p}(r)$ l'a été par une combinaison linéaire des deux fonctions normalisées $p_1(r)$ et $p_2(r)$. Nous reprenons alors la fonction $R_{2p}(r)$ afin d'en améliorer les paramètres. Cette fois-ci, les paramètres $\{d_{p1,k}\}$ et $\{\alpha_{p1,k}\}$ sont optimisés avec une contraction formée de six termes soit les cinq primitives relâchées de $p_1^{(1)}(r)$ et la fonction $p_2^{(1)}(r)$ gardée dans sa forme contractée. La fonction $R_{2p}(r)$ devient alors

$$R_{2p}(r) \sim c_{2p,1}^{(2)} p_1^{(2)}(r) + c_{2p,2}^{(2)} p_2^{(1)}(r) \quad (2.36)$$

où

$$p_1^{(2)}(r) = \sum_{k=1}^5 d_{p1,k}^{(2)} g_p(\alpha_{p1,k}^{(2)}; r). \quad (2.37)$$

Les paramètres de la fonction $R_{3p}(r)$ sont ensuite déterminés en utilisant un développement formé de quatre termes soit les paramètres de $p_1^{(2)}(r)$ et les trois fonctions primitive relâchées de $p_2^{(1)}(r)$. La fonction est alors représentée par

$$R_{3p}(r) \sim c_{3p,1}^{(2)} p_1^{(2)}(r) + c_{3p,2}^{(2)} p_2^{(2)}(r) \quad (2.38)$$

Ces cycles d'optimisation continuent jusqu'à ce que

$$p_i^{(n+1)}(r) \simeq p_i^{(n)}(r) \quad (i = 1, 2) \quad (2.39)$$

selon les critères de convergence discutés auparavant. Les fonctions radiales $R_{1s}(r)$, $R_{2s}(r)$ et $R_{3s}(r)$ sont aussi optimisées de façon successive. Le processus d'optimisation de toutes les fonctions radiales de l'atome est poursuivi jusqu'à ce que l'énergie totale atteigne le seuil de convergence établi au départ et que les paramètres des fonctions ne varient pas significativement. Il est préférable de procéder ainsi puisque lorsque le processus est mené à terme, il est possible que l'ensemble de base soit de moindre qualité pour les calculs moléculaires. En arrêtant le processus à une étape donnée, les orbitales de valence bénéficient

d'autant d'attention que les orbitales de coeur ce qui mène à un meilleur ensemble de base pour les calculs moléculaires [63]. On remarque que l'effet principal de l'optimisation des paramètres de l'ensemble Hartree-Fock est l'expansion des orbitales $1s$, $2s$ et $2p$, ce qui apporte une augmentation de l'énergie de ces orbitales, et une contraction des orbitales $3s$ et $3p$ ce qui a pour effet de réduire l'énergie de ces orbitales.

2.5 Le calcul des paramètres pour les ensembles de bases auxiliaires

Dans les calculs de Mon-KS [15], à part les ensembles de base pour les orbitales atomiques, des ensembles de base ont été introduits pour calculer la densité électronique et le potentiel et l'énergie d'échange et de corrélation (EC). Sambe et Felton [27] ont proposé de faire un lissage de la densité électronique et du potentiel d'EC ce qui, de ce fait, a conduit à un facteur d'échelle de N^3 pour cette méthode. Le lissage de la densité électronique a été rendu variationnelle par Dunlap et collaborateurs [28]. La densité électronique et le potentiel d'EC sont développés dans des ensembles de base auxiliaires composés de fonctions de type gaussien. Les combinaisons non-contractionnées de gaussiennes de symétrie s , p et d donne une représentation suffisamment flexible de la densité atomique lorsqu'un lissage variationnel est fait. Pour les termes d'EC, les coefficients de contraction sont calculés numériquement sur une grille. Le lissage de la densité électronique est analytique.

Les exposants des ensembles de base auxiliaires ont été déterminés à partir des exposants des primitives des ensembles de base orbitales selon une procédure basée sur celle de Dunlap et collaborateurs [28]. Le plus petit exposant de l'ensemble auxiliaire pour la densité électronique est obtenue en multipliant par deux le plus petit exposant de l'ensemble de base orbitale puisque la densité de charge est calculée en prenant le carré des orbitales moléculaires. Le reste de l'ensemble est ensuite construit en faisant un développement à séquence

TABLEAU III. Les ensembles de base auxiliaire KS-TFD LSD VWN.

atomes	ensemble
H-He	(3,1;3,1)
Li-Be	(4,3;4,3)
B-Ne	(4,3;4,3)
	(4,4;4,4)
Na-Ar	(5,4;5,4)
K-Xe	(5,5;5,5)

uniforme pour les $n - 1$ exposants que l'on arrête pour déterminer l'exposant le plus élevé. L'ensemble est formé de fonctions de type s et d'ensembles de fonctions de type s , p et d avec des exposants partagés. Cette approche facilite le calcul des intégrales moléculaires. Pour les atomes principaux de la première rangée du tableau périodique, un ensemble de base formé de trois fonctions de type s et trois fonctions de type p partageant les mêmes exposants et d'un groupe de quatre fonctions de type s fournit une bonne représentation de la densité de charge. La notation développée pour décrire un tel ensemble est (4,3;4,3) dans laquelle le point virgule sépare l'ensemble de base pour la densité de charge de celle pour le potentiel d'EC qui contient généralement le même nombre de fonctions. L'ensemble (4,3;4,3) est donc composé de 7 fonctions de type s et de 3 fonctions de type p alors que 3 des fonctions de type s ont les mêmes exposants que les fonctions de type p . Il s'agit donc de contractions générales. Les paramètres pour l'ensemble de base pour l'EC sont dérivés à partir de ceux calculés pour la densité de charge; les exposants des fonctions pour la densité de charge sont divisés par trois puisque l'EC est proportionnelle à $\rho^{1/3}$.

CHAPITRE 3

L'effet des ensembles de base sur les structures moléculaires

Dans ce chapitre, nous appliquerons les ensembles de base KS-TFD LSD DZVP, DZVP2 et TZVP au calcul des structures moléculaires à l'équilibre. Nous étudierons le comportement de ces ensembles sous plusieurs facettes: entre-eux, c'est-à-dire que nous comparerons les résultats avec les ensembles DZVP, DZVP2 et TZVP, en relation avec des calculs KS-TFD avec d'autres ensembles de base et nous établirons la performance du modèle KS-TFD DZVP face à d'autres modèles dont ceux les plus couramment employés pour calculer des structures moléculaires. Auparavant, nous aborderons le concept de surface d'énergie potentielle, leur caractérisation par les techniques du gradient de l'énergie et les méthodes employées pour la localisation des minima. Plusieurs de ces dernières ont été programmées dans **deMon-KS** [15]; elles seront décrites et leurs performances seront discutées. A part l'emploi d'ensembles de base incomplets, plusieurs autres facteurs apportent des erreurs dans nos calculs. Ils seront énumérés. Les structures moléculaires optimisées, contenant des atomes des quatre premières rangées du tableau périodique, seront ensuite présentées.

3.1 Les techniques du gradient de l'énergie pour la caractérisation des surfaces d'énergie potentielle et la détermination des structures à l'équilibre

L'application de la théorie des orbitales moléculaires nécessite la connaissance de la structure moléculaire. Les méthodes quantiques *ab initio* de structure électronique actuelles ont généralement recours aux techniques du gradient de l'énergie pour caractériser les surfaces d'énergie potentielle et ainsi obtenir la structure des molécules à l'équilibre de la liaison chimique [64, 65]. L'approximation de Born-Oppenheimer, qui découple les mouvements nucléaires et électroniques, permet la correspondance entre les minima et les points de selle de la surface et les images classiques de structures à l'équilibre et d'états de transition de la molécule. L'introduction du gradient analytique de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires dans la méthode LCGTO-LSD en 1990 [40] a permis l'utilisation de ces techniques.

Bien que l'optimisation de tous les paramètres géométriques soit plus coûteuse, en terme de temps de calcul sur ordinateur, que les autres techniques, telle l'utilisation de paramètres géométriques normalisés ou l'optimisation partielle, elle n'introduit pas d'approximations supplémentaires dans les calculs et par conséquent, toutes les structures à l'équilibre discutées dans ce chapitre auront été complètement optimisées.

3.1.1 La caractérisation des extrema

Les minima, maxima et points de selle sont caractérisés par les premières et deuxièmes dérivées de l'énergie moléculaire totale par rapport aux coordonnées nucléaires. Le vecteur formé des premières dérivées est appelé le gradient alors que la matrice formée des deuxièmes dérivées s'appelle la matrice Hessienne. Les premières et les deuxièmes dérivées correspondent, respectivement, au négatif de

la force qui agit sur la particule et, pour un potentiel quadratique, aux constantes de force. Pour une fonction à une seule variable, la première dérivée de la fonction est nulle à un minimum ou à un maximum de la fonction c'est-à-dire qu'aucune force est exercée sur les atomes. En plus d'une dimension, les premières dérivées par rapport à toutes les variables seront nulles à la position de ces extrema [64,65].

La nature du point stationnaire est déterminée par les deuxièmes dérivées. En une dimension, une deuxième dérivée positive, négative ou nulle indique, respectivement, un minimum, un maximum ou un point d'inflexion. En plus d'une dimension, les valeurs propres de la matrice Hessienne détermineront les caractéristiques du point stationnaire; lorsqu'elles sont toutes positives, il s'agit d'un minimum, d'un maximum lorsqu'elles seront toutes négatives et d'un point de selle lorsqu'une seule des valeurs propres sera négative et que toutes les autres sont positives. Ce point de selle correspond à un état de transition. Dans ce chapitre, nous désirons calculer des structures moléculaires à l'équilibre avec les ensembles de base KS-TFD LSD décrits précédemment. La caractérisation de la surface d'énergie potentielle se limitera donc au minimum. Plusieurs des techniques développées pour la recherche de minima sur des surfaces quadratiques s'assurent que toutes les valeurs propres sont positives mais il est toujours préférable de vérifier la nature d'un point stationnaire [64,65].

3.1.2 Les techniques de descente vers le minimum

Il existe plusieurs méthodes pour la minimisation de fonctions non-linéaires à plusieurs variables. Elles se différencient par leur rapidité de convergence vers le minimum (global) ainsi que par leur stabilité et coût. Le choix dépend de la nature de la fonction, du nombre de variables, de la disponibilité des premières et deuxièmes dérivées et du coût associé à l'évaluation de la fonction et de ses dérivées. Il existe trois types de méthodes: celles qui utilisent i) la valeur de la fonction seulement ii) la fonction et ses premières dérivées et iii) la fonction, ses

premières et deuxièmes dérivées. La première méthode converge habituellement plus lentement que les autres puisqu'aucune autre information sur la surface, à part la valeur de la fonction, est employée. Les méthodes regroupées sous la deuxième catégorie, appelées méthodes du gradient, se divisent en quatre sous-groupes: descente abrupte (*steepest descent*), gradient conjugué, quasi-Newton et de Newton. Ces dernières sont d'efficacité différente mais elles sont certainement plus efficaces que celles de la première catégorie. Toutes les méthodes du gradient approximent la surface d'énergie potentielle à l'itération k par une expression quadratique de l'énergie en fonction de la position, x_k , de l'énergie, E_k , du gradient, g_k , et de la matrice Hessienne approximative, B_k . L'expression pour l'énergie est

$$E(x) = E_k + g_k^T(x - x_k) + \frac{1}{2}(x - x_k)^T B_k(x - x_k) \quad (3.1)$$

où B_k est la variable calculée [65]. Les étapes du processus itératif d'optimisation sont les suivantes:

1. Débuter avec la géométrie $x_k(k = 0)$ et obtenir B_k initial
2. Avec x_k de l'étape 1, calculer E_k et g_k
3. Faire la mise à jour de B_k pour que la surface modèle corresponde avec l'énergie et le gradient de l'itération courante et des itérations précédentes
4. Trouver le minimum de la surface modèle en utilisant g_k et B_k mis à jour.

$$\frac{dE}{dx} = g(x) = g_k + B_k(x - x_k) = 0 \quad (3.2)$$

$$p_k = x - x_k = -B_k^{-1}g_k = -H_k g_k \quad (3.3)$$

Si g_k est assez petit et/ou p_k , le changement calculé dans la géométrie, est nulle, ou suffisamment petit, arrêter, sinon procéder à l'étape suivante

5. Faire la minimisation de l'énergie dans la direction calculée c'est-à-dire minimiser $E_k(x_k + \alpha p_k)/\alpha$. $\alpha = 1$ peut être employé mais α peut être également optimisé.

6. Poser $x_{k+1} = x_k + \alpha p_k$, $k = k + 1$ et retourner à l'étape 2.

La matrice B_k initiale et la façon dont elle est mise à jour sont des facteurs supplémentaires qui influenceront la vitesse de convergence vers le minimum. Toutefois, elle ne changera pas la géométrie finale puisque cette dernière ne dépend que de la valeur du gradient.

Les caractéristiques générales des méthodes du gradient sont données au tableau IV. Pour chaque méthode, il existe plusieurs variantes qu'on identifie souvent par des acronymes. Ainsi, CGFR et CGPR sont, respectivement, les techniques du gradient conjugué de Fletcher-Reeves et de Polak-Ribière alors que DFP, MS et BFGS sont, respectivement, les variantes de Davidon-Fletcher-Powell, Murtagh-Sargent et de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [66]. La méthode de Newton est celle qui atteint le minimum avec le moins d'itérations mais elle est aussi la plus coûteuse par itération puisque les premières et les deuxièmes dérivées sont calculées à chaque itération, ce qui empêche son utilisation courante. A l'autre extrémité, la méthode *steepest-descent* est la moins coûteuse puisque la matrice $B_k = I$ n'est jamais mise à jour ce qui conduit presque toujours à une augmentation du nombre d'itération. Les méthodes quasi-Newton sont les plus communément employées parce qu'elles représentent un compromis en terme de coût et de rapidité. De plus, pour une surface quadratique, elles garantissent la découverte du minimum ce qui n'est pas le cas pour *steepest descent* ou gradient conjugué. L'efficacité réelle des variantes des méthodes quasi-Newton n'est révélée que par le résultat de leur mise en application. Elles ont donc été programmées et mise à l'essai.

A titre d'exemple, voici la formule pour la mise à jour de la matrice B_k de la méthode BFGS [66]

$$B_k = \left[I - \frac{\Delta x_k \Delta g_k^T}{\Delta x_k^T \Delta g_k} \right] B_{k-1} \left[I - \frac{\Delta x_k \Delta g_k^T}{\Delta x_k^T \Delta g_k} \right]^T + \left[\frac{\Delta x_k \Delta g_k^T}{\Delta x_k^T \Delta g_k} \right] \quad (3.4)$$

TABLEAU IV. Caractéristiques des différentes méthodes pour l'optimisation des structures moléculaires.

méthodes	calcul du gradient	calcul de l'Hessienne	Mise à jour de l'Hessienne
Newton	oui	oui	oui
quasi-Newton	oui	approx.	oui
<i>steepest descent</i>	oui	$I^\dagger$	non
conjugate gradient	oui	non	non

$^\dagger I$ est la matrice unitaire

Toutes les formules de mise à jour quasi-Newton ont été conçues pour assurer la symétrie de la matrice Hessienne et des valeurs positives pour ses composantes. Pour des fonctions non-quadratiques, il sera peut être nécessaire de remettre la matrice de l'itération courante à la matrice de départ si cette condition n'est pas respectée. Une matrice Hessienne initiale de qualité peut améliorer la vitesse de convergence de la méthode.

3.1.3 Evaluation de l'efficacité des méthodes quasi-Newton

L'efficacité des méthodes de descente abrupte, du gradient conjugué et quasi-Newton a été étudiée lors du calcul de la structure moléculaire de H_2O , NH_3 , H_2O_2 , CH_2O , C_2H_4 et C_3H_4O . Les résultats pour H_2O sont présentés au tableau V. D'abord, les méthodes quasi-Newton, MS et BFGS en particulier, sont plus efficaces puisqu'elles atteignent le minimum de la surface, caractérisé par la valeur de la norme du gradient, en moins d'itération que les autres méthodes. Les calculs avec les méthodes de descente abrupte, CGFR et CGPR ont été arrêtés avant que le minimum ne soit atteint. Bien que chaque itération de descente abrupte soit moins coûteuse que celle de quasi-Newton, plus de deux fois plus d'itérations ont été dépensées sans que le minimum n'ait été atteint ce qui, dans l'ensemble,

TABLEAU V. Efficacité des diverses méthodes de descente abrupte, du gradient conjugué et quasi-Newton lors de la détermination de la structure à l'équilibre de $\text{H}_2\text{O}^\dagger$.

méthode	variante	nombre d'itérations	norme du gradient	r(O-H) (Å)	$\theta(\text{H-O-H})$ (degré)
descente abrupte		20	0.0004700	0.977	104.4466
gradient conjugué	CGFR	11	0.0001090	0.977	104.5861
	CGPR	18	0.0009190	0.977	104.2786
quasi-Newton	DFP	13	0.0000001	0.977	104.6231
	MS	7	0.0000000	0.977	104.6231
	BFGS	8	0.0000000	0.977	104.6231
exptl.				0.957	104.5

[†] Les structures ont été calculées avec deMon-KS [15] avec la fonctionnelle d'échange-corrélation VWN. Les mêmes ensembles de base et grilles pour l'intégration numérique ont été employés pour tous les calculs.

la rend plus coûteuse. Des méthodes du gradient conjugué, la variante CGFR est la plus efficace. Toutes les méthodes quasi-Newton convergent vers la même structure moléculaire alors que des petites différences sont observées pour l'angle H-O-H avec les autres méthodes. La performance et la stabilité des méthodes quasi-Newton au cours de l'optimisation de la structure de H_2O sont présentées au tableau VI. On remarque que MS et BFGS convergent plus rapidement vers le minimum et que la variante DFP est moins stable (oscillations entre la neuvième et la treizième itération). L'étude des processus d'optimisation de NH_3 , H_2O_2 , CH_2O , C_2H_4 et $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ a mené aux mêmes conclusions que pour H_2O . La méthode BFGS a été choisie pour calculer les structures des molécules présentées dans les sections suivantes en raison de son efficacité et de sa stabilité.

TABLEAU VI. La performance et la stabilité des algorithmes quasi-Newton (en fonction de la norme du gradient de l'énergie) lors de l'optimisation de la structure de $\text{H}_2\text{O}^\dagger$.

nombre d'itération	DFP	MS	BFGS
0	0.014073	0.014073	0.014073
1	0.010387	0.010387	0.010387
2	0.0102572	0.0030776	0.0078142
3	0.0095120	0.0003374	0.0045388
4	0.0065674	0.0001724	0.0008955
5	0.0038751	0.0000032	0.0000642
6	0.0010980	0.0000003	0.0000028
7	0.0002824	0.0000000	0.0000001
8	0.0001255		0.0000000
9	0.0000317		
10	0.0000030		
11	0.0000001		
12	0.0000033		
13	0.0000001		
structure			
$r(\text{O-H}_1) \text{ \AA}$	0.9773	0.9773	0.9773
$r(\text{O-H}_2) \text{ \AA}$	0.9774	0.9774	0.9774
$\theta(\text{O-H-O}) \text{ degré}$	104.6229	104.6231	104.6231

[†] Les structures ont été calculées avec deMon-KS [15] avec la fonctionnelle d'échange-corrélation VWN. Les mêmes ensembles de base et grilles pour l'intégration numérique ont été employés pour tous les calculs.

3.2 Les structures moléculaires à l'équilibre

3.2.1 Les paramètres de calcul

Les ensembles de base orbitalaire KS-TFD LSD DZVP, DZVP2 et TZVP pour les atomes lourds et DZVPP pour l'hydrogène, décrits au chapitre 2, seront employés pour le calcul des structures moléculaires à l'équilibre présentées dans les sections qui suivent. L'extension -D ajoutée à un ensemble indique que celui-ci a été complètement décontracté; par exemple, TZVP-D est l'ensemble TZVP complètement décontracté. Quelques structures seront optimisées avec les ensembles 6-31G* de Pople [17]. Les ensembles de base auxiliaire pour le lissage de la densité et de l'échange et de la corrélation employés ont été énumérés au tableau III. L'effet de ces ensembles sur les paramètres structuraux a été évalué au moment de leur construction; ces résultats ne seront pas présentés puisque leur contribution est minime en comparaison avec celle des ensembles de base orbitalaire. La fonctionnelle locale VWN a été utilisée pour représenter le potentiel d'échange-corrélation. La grille angulaire pour l'intégration numérique est formée de douze points (option *MEDIUM* dans *deMon-KS* [15]) et est aléatoire. Les critères de convergence pour l'énergie, densité et le gradient sont de 1×10^{-6} , 1×10^{-5} et 0.8×10^{-3} .

3.2.2 Les sources d'erreur

A part l'emploi des ensembles de base incomplets, plusieurs autres facteurs apportent des erreurs dans nos calculs. Certains sont communs à tous les calculs de structure électronique alors que certains autres seront caractéristiques des calculs KS-TFD avec *deMon-KS* [15]. L'évaluation de la performance du modèle doit aussi tenir compte de certains facteurs extérieurs à la théorie tels les erreurs associées à la mesure et à l'interprétation des mesures expérimentales. La première

source d'erreur est que les structures calculées sont des structures à l'équilibre, c'est-à-dire qu'elles ne tiennent pas compte des mouvements vibrationnels. Dans certains cas, des différences de 0.01 Å et 1° existent entre ces deux types de structures [17]. De plus, pour des molécules de plus de quelques atomes, le nombre de données expérimentales est parfois insuffisant pour faire une détermination complète de la structure ce qui amène certaines approximations. Enfin, puisque nos calculs traitent de la structure des espèces isolées, nous les comparerons à celles mesurées à l'état gazeux par spectroscopie micro-onde et électronique et par la diffraction des électrons. Les structures expérimentales et les résultats des calculs Hartree-Fock, Møller-Plesset (MP2 et MP4) et avec interaction de configuration (IC) ont été tirés de la référence [17]. Les autres sources d'erreurs influençant le résultat des calculs KS-DFT sont présentées ci-dessous:

1. Les erreurs associées avec le fonctionnelle d'échange-corrélation de la théorie KS-TFD:

Les fonctionnelles (non-relativistes) disponibles ne sont pas encore exactes. Elles impliquent toutes des hypothèses de construction et des approximations nécessitant un travail de validation.

2. Les erreurs associées aux contributions calculées numériquement:

(i) Le potentiel d'échange et de corrélation et la densité de charge sont lissés avec un développement LCGTO avec deux ensembles de base auxiliaire. Une grille angulaire de 26 points (option "FINE" de deMon-KS) [15] a été utilisée dans la plupart des calculs sauf pour le calcul des structures à l'équilibre où il a été démontré [15] qu'une grille angulaire de 12 points (option "MEDIUM" de deMon-KS) est suffisante.

(ii) Dans l'évaluation du gradient, dont l'expression est elle-même approximative [40], toutes les contributions aux gradients de l'énergie sont calculées de façon analytique sauf pour les contributions venant de l'échange et de la corrélation qui sont calculées numériquement.

(iii) La différentiation numérique du gradient pour l'évaluation des fréquences harmoniques et la simulation des spectres vibrationnels.

3. Les erreurs associés aux différents seuils de convergence:

(i) Calcul auto-cohérent: on considère que ce processus est convergé lorsque la différence entre deux calculs successifs de l'énergie totale est plus petite que, ou égale à, un critère numérique de convergence. Le processus auto-cohérent est arrêté lorsque 5 itérations consécutives répondent à ce critère. La valeur employée dans la plupart des cas (les exceptions seront indiquées aux endroits appropriés) est de 10^{-6} u.a.

(ii) Calcul du gradient: L'optimisation de géométrie est terminée lorsque la norme du vecteur gradient est inférieure à 10^{-4} u.a..

(iii) Calcul des intégrales: les différentes intégrales sont calculées analytiquement mais il existe des seuils numériques.

4. Les erreurs associées aux structures moléculaires employées:

L'emploi de la théorie des orbitales moléculaires requiert la connaissance de la structure moléculaire. Pour le calcul des propriétés calculées dans cette thèse, soient les constantes de blindage et le gradient du champ électrique au noyau, nous avons utilisé les structures moléculaires déterminées expérimentalement. Cette pratique, ainsi que son influence sur les propriétés calculées, seront discutés aux chapitres 4 et 5.

5. Les erreurs associées aux modèles employés pour le calcul des propriétés moléculaires:

(i) Toutes les propriétés sont calculées dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

(ii) Les fréquences des modes normaux des molécules sont calculées dans le cadre de l'approximation harmonique.

(iii) Les constantes de blindage sont calculées avec le formalisme SOS-DFPT (*Sum Over States-Density Functional Perturbation Theory*) qui comporte plusieurs approximations.

(iv) Le gradient du champ électrique au noyau est calculé comme la valeur propre d'un opérateur mono-électronique construit à partir de l'opérateur classique.

6. Les erreurs associées aux effets relativistes:

L'énergie totale et les propriétés moléculaires sont calculées en excluant les propriétés relativistes des atomes. Des effets importants pourraient être présents surtout pour les atomes de la troisième et de la quatrième rangée du tableau périodique.

Les différences entre les valeurs expérimentales et calculées seront caractérisées par l'erreur absolue moyenne (EAM) en Å.

3.2.3 Les structures moléculaires de type AH_n

La longueur des liaisons des molécules du type AH_n , où A est l'hydrogène ou un atome de la première à la quatrième rangée du tableau périodique, a été calculée avec les ensembles de base énumérés ci-haut. Les résultats sont présentés au tableau VII. On note, en moyenne, que l'emploi de l'un ou l'autre des ensembles DZVP, DZVP2, TZVP et TZVP-D ne modifie pas le résultat de l'optimisation de la géométrie. Cette observation est une indication que les paramètres des contractions ont été bien optimisés et qu'un ensemble totalement flexible n'est pas nécessaire pour le calcul des structures moléculaires. Individuellement, on remarque qu'au niveau DZVP, la longueur de liaison pour l'hydrogène moléculaire est beaucoup trop grande, une erreur qui est en partie corrigée par l'ensemble DZVPP. Sauf avis contraire, tous les calculs du tableau VII ont été faits avec l'ensemble DZVPP pour l'hydrogène. Les erreurs les plus importantes ont été trouvées chez les hydrures d'éléments électropositifs, sauf pour la distance Na-H

qui est en bon accord avec les mesures expérimentales. Pour LiH, KH et RbH, les déviations par rapport aux valeurs expérimentales sont de 0.07, 0.05 et 0.08 Å, respectivement, avec l'ensemble DZVP. Pour LiH, les ensembles DZVP2 et TZVP n'améliorent pas ce résultat. Pour le potassium, la décontraction complète de l'ensemble DZVP n'a aucun effet. Les longueurs $r(\text{Li-H})$ et $r(\text{Na-H})$ sont mieux décrites par les ensembles 6-31G* et, en moyenne, les structures calculées avec les ensembles 6-31G* sont très semblables à celles obtenues avec les ensembles KS-TFD DZVP. Les ensembles de base KS-TFD mènent à des structures en accord avec les mesures expérimentales sauf dans le cas des liaisons impliquant un alcalin. Le retrait de ces résultats diminue légèrement l'EAM qui devient alors plus petite que celle obtenue avec les calculs KS-TFD avec les ensembles 6-31G*.

Les longueurs de liaisons des molécules du type AH_n calculées avec la méthode KS-TFD VWN, Hartree-Fock, MP2, MP4 et IC(D) et l'ensemble de base 6-31G* sont représentées au tableau VIII. Les calculs Hartree-Fock avec les ensembles de base 6-31G* conduisent à des longueurs de liaison plus courtes que les valeurs expérimentales, sauf pour LiH et NaH, alors que l'emploi de ces ensembles par des méthodes corrélées conduit à des liaisons trop longues. La combinaison MP2 6-31G* donne la plus petite EAM. L'augmentation de l'EAM au niveau MP4 est due aux ensembles de base plutôt qu'au traitement de la corrélation électronique [17]; en effet, les résultats 6-311G** présentés au tableau IX sont systématiquement plus près des résultats expérimentaux.

Nous avons étudié l'effet d'une fonctionnelle d'échange-corrélation non-locale (PP) et les ensembles DZVP et 6-311G** sur les longueurs de liaison; les résultats se trouvent au tableau IX. Pour H_2 , la fonctionnelle PP améliore l'accord avec la valeur expérimentale; l'écart passe de 0.023 Å (VWN) à 0.008 Å (PP) avec l'ensemble DZVP. Sur l'ensemble des calculs du tableau IX, la fonctionnelle PP fait passer l'EAM de 0.026 à 0.021 Å. Pour CH_4 , H_2O , NH_3 et HF, les fonctionnelles VWN et PP, avec les ensembles 6-311G** ou DZVP, mènent à

TABLEAU VII. Longueurs de liaison ($\text{\AA}$) des molécules du type AH_n expérimentales[†] et calculées avec la méthode KS-TFD VWN et divers ensembles de base[†].

molécules	paramètres	6-31G*	DZVP	DZVP2	TZVP	TZVP-D	exptl.
H_2	$r(\text{H-H})$	0.7653	0.7832	0.7650	-	-	0.742
LiH	$r(\text{Li-H})$	1.6424	1.6698	1.6699	1.6686	1.665	1.596
CH_4	$r(\text{C-H})$	1.1016	1.1005	1.1012	1.0988	1.0987	1.092
NH_3	$r(\text{N-H})$	1.0270	1.0248	1.0252	1.0229	1.0228	1.012
H_2O	$r(\text{O-H})$	0.9762	0.9739	0.9752	0.9732	0.9730	0.958
HF	$r(\text{F-H})$	0.9402	0.9356	0.9376	0.9364	-	0.917
NaH	$r(\text{Na-H})$	1.8841	1.8705	-	-	1.8684	1.887
SiH_4	$r(\text{Si-H})$	1.5009	1.5000	1.5002	1.4965	1.4976	1.481
PH_3	$r(\text{P-H})$	1.4384	1.4377	1.4378	1.4360	1.4366	1.420
H_2S	$r(\text{S-H})$	1.3612	1.3592	1.3592	1.3580	1.3596	1.3362
HCl	$r(\text{Cl-H})$	1.2995	1.2972	1.2972	1.2966	1.2985	1.2746
KH	$r(\text{K-H})$	-	2.292	-	-	2.291	2.243
RbH	$r(\text{Rb-H})$	-	2.445	-	-	-	2.367
EAM^* ($\text{\AA}$)		0.021	0.024 ^(a)	0.024	0.022	0.023	
EAM^{**} ($\text{\AA}$)		0.020	0.020	0.018	0.016	0.016	

[†] Les références pour les mesures expérimentales sont données à la référence [17].

[†] Pour l'hydrogène, l'ensemble DZVPP est utilisé pour les calculs DZVP2 et TZVP et l'ensemble DZVPP décontracté pour le calcul TZVP-D. Pour NaH et KH, le calcul TZVP-D est avec DZVP décontracté.

^(a) EAM de 0.024 et 0.030 $\text{\AA}$ sans et avec KH et RbH, respectivement.

* EAM calculée avec tous les résultats.

** EAM sans les alcalins.

la même structure moléculaire, ce qui nous amène à poursuivre les calculs de structure moléculaire avec la fonctionnelle VWN. Pour LiH, avec l'ensemble DZVP, le changement de fonctionnelle apporte une amélioration mais l'ensemble 6-311G** conduit au meilleur accord ce qui nous permet de dire que la raison principale des résultats obtenus pour les alcalins est l'ensemble de base plutôt que la fonctionnelle. Nous avons vérifié cette hypothèse en faisant le calcul pour le LiH avec l'ensemble 6-311G** sur l'hydrogène et l'ensemble DZVP sur le lithium; la distance calculée est de 1.655 Å. Si on renverse l'ordre des ensembles de base (6-311G** sur le lithium et DZVP sur l'hydrogène), la distance est de 1.606 Å, ce qui montre que l'ensemble DZVP est insuffisant pour décrire le lithium. L'ensemble 6-311G** pour le lithium offre une meilleure description des orbitales de type *p* qui contribuent manifestement à la formation de la liaison. Pour toutes les autres molécules du tableau IX, le calcul avec l'ensemble DZVP sur l'atome lourd et 6-311G** sur l'hydrogène a conduit au même résultat que celui avec les ensembles 6-311G** sur tous les atomes. Pour toutes les molécules, avec les deux fonctionnelles et les deux ensembles de base, les longueurs de liaison calculées sont trop longues. Les calculs PP 6-311G** produisent des résultats qui sont, en moyenne, en meilleur accord avec l'expérience que les calculs PP DZVP. Au niveau MP4, avec l'ensemble 6-311G**, l'EAM est très petite, 0.002 Å, mais l'utilisation de ce niveau de calcul est limitée en raison des coûts et aussi parce qu'il n'existe pas d'ensembles de base 6-311G** pour tous les atomes du tableau périodique. L'EAM de 0.020 Å obtenue pour les calculs KS-TFD VWN DZVP, sans les alcalins, est tout-à-fait acceptable compte tenu des erreurs associées aux calculs et aux valeurs expérimentales.

3.2.4 Les structures moléculaires de type AH_mBH_n

Les structures d'une série de 36 molécules, neutres et ayant un état fondamental singulet, du type AH_mBH_n , où A et B sont des atomes lourds de la

TABLEAU VIII. Longueurs de liaison (Å) des molécules du type AH_n expérimentales[†] et calculées[†] avec la méthode KS-TFD VWN, Hartree-Fock, MP2, MP4 et IC(D) et l'ensemble de base 6-31G*.

molécules	paramètres	KS-TFD	Hartree-Fock	MP2	MP4	IC(D)	exptl.
H ₂	r(H-H)	0.765	0.730	0.738	0.744	0.746	0.742
LiH	r(Li-H)	1.642	1.636	1.640	1.648	1.649	1.596
CH ₄	r(C-H)	1.102	1.084	1.090	1.093	1.091	1.092
NH ₃	r(N-H)	1.027	1.002	1.017	1.019	1.016	1.012
H ₂ O	r(O-H)	0.976	0.947	0.969	0.969	0.966	0.958
HF	r(H-F)	0.940	0.911	0.934	0.934	0.931	0.917
NaH	r(Na-H)	1.884	1.914	-	-	-	1.887
SiH ₄	r(Si-H)	1.501	1.475	1.484	-	-	1.481
PH ₃	r(P-H)	1.438	1.403	1.415	-	-	1.420
H ₂ S	r(H-S)	1.361	1.326	1.340	-	-	1.3362
HCl	r(H-Cl)	1.300	1.266	1.280	-	-	1.2746
<i>EAM</i> * (Å)		0.021	0.014	0.010	0.015	0.014	
<i>EAM</i> ** (Å)		0.020	0.0099	0.0062	0.0076	0.0062	

[†] Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock, MP2, MP4 et IC(D) sont tirés de la référence [17].

* *EAM* calculée avec tous les résultats.

** *EAM* sans les alcalins.

TABLEAU IX. Longueurs de liaison ($\text{\AA}$) des molécules du type AH_n expérimentales et calculées avec la méthode KS-TFD VWN, KS-TFD PP et les ensembles de base DZVP et 6-311G** et MP4 6-311G**.

molécules	paramètres	TFD DZVP		TFD 6-311G**	MP4	Exptl.
		VWN	PP	PP		
H_2	$r(\text{H-H})$	0.765	0.750	0.751	0.742	0.742
LiH	$r(\text{Li-H})$	1.670	1.652	1.608	1.597	1.596
CH_4	$r(\text{C-H})$	1.100	1.100	1.098	1.094	1.092
NH_3	$r(\text{N-H})$	1.025	1.028	1.027	1.017	1.012
H_2O	$r(\text{O-H})$	0.974	0.975	0.973	0.959	0.958
HF	$r(\text{H-F})$	0.936	0.939	0.937	0.913	0.917
EAM ($\text{\AA}$)		0.026	0.021	0.013	0.0022	

† Les résultats expérimentaux et les calculs MP4 sont tirés de la référence [17].

première ou de la deuxième rangée du tableau périodique ont été calculées. Cette série comporte un échantillonnage de liaisons simples et multiples A-A, B-B ou A-B. Les résultats sont présentés au tableau X. Les résultats ont été analysés en fonction du type de liaison impliqué et quatre groupes ont été formés soient: pour les liaisons entre l'hydrogène et un atome lourd, pour les liaisons diverses entre atomes lourds, pour les liaisons simples entre atomes lourds et pour les liaisons multiples entre atomes lourds. L'analyse statistique des résultats (EAM) se trouve au tableau XI. Les molécules présentant une déviation de plus de 0.016 Å par rapport aux valeurs expérimentales sont inscrites sous les valeurs des EAM.

Pour les liaisons A-H et B-H (21 données), l'EAM est de 0.015 Å alors qu'elle était de 0.020 Å pour les liaisons A-H dans les molécules AH_n (9 données) avec les mêmes paramètres de calcul. Pour ce même type de lien, au niveau Hartree-Fock 6-31G*, l'EAM est légèrement plus petite alors qu'elle est significativement plus petite au niveau MP2 et IC(D) (0.005 Å). Pour les liaisons simples et multiples A-A, B-B et A-B confondues, l'accord se détériore quelque peu au niveau KS-TFD et beaucoup plus au niveau MP2. Les méthodes Hartree-Fock, MP2 et KS-TFD produisent, à toutes fins pratiques, les mêmes EAM soient, 0.024, 0.022 et 0.024 Å, respectivement. La discrimination en fonction du type de lien fait ressortir que les liaisons simples sont moins bien décrites que les liaisons multiples par les différents niveaux de théorie. Pour les liaisons simples, au niveau KS-TFD VWN, l'EAM est de 0.031 Å, la liaison avec le lithium contribuant à la détérioration de l'accord. L'emploi de l'ensemble 6-311G** pour le lithium améliore la description des liaisons dans Li_2 , LiOH, LiF et LiCl dont la longueur de liaison devient alors 2.718 Å, 1.568 Å, 1.559 Å et 2.012 Å, respectivement, et l'EAM diminue à 0.021 Å. Le retrait des résultats obtenus pour le lithium à tous les niveaux de théorie diminue l'EAM de 0.01 Å dans tous les cas. Les liaisons impliquant le sodium causent aussi des désaccords appréciables mais il n'existe pas d'ensembles de base 6-311G** pour les atomes au-delà du néon nous permettant de calculer une nouvelle structure. Les liens multiples entre les atomes lourds sont très bien

TABLEAU X. Structures de molécules du type AH_mBH_n expérimentales[†] et calculées[†] avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock (HF), MP2 et IC(D) et les ensembles de base 6-31G* (longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	MP2	IC(D)	KS-TFD	Exptl.
Li ₂	D _{∞h}	r(Li-Li)	2.812	2.782	2.724	2.765	2.673
LiOH	C _{∞v}	r(Li-O)	1.592	1.594		1.618	1.582
LiF	C _{∞v}	r(Li-F)	1.555	1.570	1.562	1.620	1.564
LiCl	C _{∞v}	r(Li-Cl)	2.072	2.069		2.104	2.021
C ₂ H ₂	D _h	r(C-C)	1.185	1.218	1.202	1.217	1.203
		r(C-H)	1.057	1.066	1.065	1.080	1.061
C ₂ H ₄	D _{2h}	r(C-C)	1.317	1.336	1.328	1.336	1.339
		r(C-H)	1.076	1.085	1.084	1.098	1.085
		θ(HCH)	116.4	116.6	116.3	116.8	117.8
C ₂ H ₆	D _{3d}	r(C-C)	1.527	1.527		1.517	1.531
		r(C-H)	1.086	1.094		1.105	1.096
HCN	C _{∞v}	r(C-N)	1.133	1.177	1.154	1.166	1.153
		r(C-H)	1.059	1.070	1.067	1.084	1.065
CH ₂ NH	C _s	r(C-N)	1.250	1.282	1.268	1.274	1.273
		r(N-H)	1.006	1.027	1.021	1.036	1.023
		r(C-H _s)	1.084	1.096	1.092	1.110	1.103
		r(C-H _a)	1.080	1.090	1.087	1.106	1.081
		θ(CNH)	111.6	109.7	110.4	110.8	110.5
		θ(H _s CN)	124.7	125.4	125.1	125.2	123.4
		θ(H _a CN)	119.2	116.1	116.1	118.4	116.1
CH ₃ NH ₂	C _s	r(C-N)	1.453	1.465	1.460	1.451	1.471
		r(C-H _t)	1.091	1.100	1.098	1.114	1.099
		r(C-H _g)	1.084	1.092	1.091	1.105	1.099
		r(N-H)	1.001	1.018	1.014	1.025	1.010
		θ(HNH)	106.9	105.9	106.1	107.1	107.1
		θ(NCH _t)	114.8	115.4	115.2	116.2	113.9
		θ(H _g CH _{g'})	107.5	107.5	107.4	106.2	108.0
CO	C _{∞v}	r(C-O)	1.114	1.151	1.133	1.145	1.128
CO ₂	D _{∞h}	r(C-O)				1.175	1.160

TABLEAU IX. Structures de molécules du type AH_mBH_n expérimentales[†] et calculées[†] avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock (HF), MP2 et

IC(D) et les ensembles de base 6-31G* (suite).

Molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	MP2	IC(D)	LDA	Exptl.
H ₂ CO	C _{2v}	r(C-O)	1.184	1.221	1.205	1.212	1.208
		r(C-H)	1.092	1.104	1.101	1.123	1.116
		θ (HCH)	115.7	115.6	115.8	115.9	116.5
CH ₃ OH	C _s	r(C-O)	1.400	1.424	1.415	1.410	1.421
		r(O-H)	0.946	0.970	0.963	0.974	0.963
		r(C-H _t)	1.081	1.090	1.088	1.103	1.094
		r(C-H _g)	1.087	1.097	1.095	1.110	1.094
		θ (HOC)	109.4	107.4	108.1	108.6	108.0
		θ (OCH _t)	107.2	106.4	106.6	106.8	107.2
		θ (H _g CH _{g'})	108.7	108.7	108.4	108.5	
CH ₃ F	C _{3v}	r(C-F)	1.365	1.392	1.382	1.378	1.383
		r(C-H)	1.082	1.092	1.090	1.106	1.100
		θ (HCH)	109.8	109.8	109.8	109.5	110.6
HCP	C _{∞v}	r(C-H)	1.063	1.076		1.089	1.069
		r(C-P)	1.515	1.562		1.551	1.540
CS	C _{∞v}	r(C-S)	1.520	1.546		1.551	1.535
SCL ₂	C _{2v}	r(S-Cl)				2.048	2.014
		θ (ClSCl)				104.4	102.8
SO ₂	C _{2v}	r(S-O)	1.414			1.470	1.431
		θ (OSO)	118.8			118.6	119.3
H ₂ CS	C _{2v}	r(C-S)	1.597	1.617		1.616	1.611
		r(C-H)	1.078	1.090		1.105	1.093
		θ (SCH)				122.0	121.6
CH ₃ SH	C _s	r(C-S)	1.817	1.817		1.820	1.819
		r(S-H)	1.327	1.341		1.370	1.336
		r(C-H _t)	1.082	1.091		1.101	1.091
		r(C-H _g)	1.081	1.090		1.102	1.091
		θ (CSH)	97.9	96.8		96.5	96.5
		θ (SCH _t)	106.7	106.7		105.7	
		θ (H _g CH _{g'})	110.0	109.9		110.1	109.8

TABLEAU IX. Structures de molécules du type AH_mBH_n expérimentales[†] et calculées[†] avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock (HF), MP2 et IC(D) et les ensembles de base 6-31G* (suite).

Molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	MP2	IC(D)	LDA	Exptl.
N ₂	D _{∞h}	r(N-N)	1.078	1.131	1.103	1.134	1.098
NP	C _{∞v}	r(N-P)	1.455			1.512	1.491
NaOH	C _{∞v}	r(Na-O)	1.922			1.914	1.95
MgO	C _{∞v}	r(Mg-O)	1.738			1.738	1.749
SiO	C _{∞v}	r(Si-O)	1.487	1.544		1.530	1.510
F ₂	D _{∞h}	r(F-F)	1.345	1.421	1.399	1.405	1.412
NaF	C _{∞v}	r(Na-F)	1.885	1.920		1.915	1.926
SiH ₃ F	C _{3v}	r(Si-H)	1.470	1.481		1.498	1.480
		r(Si-F)	1.594	1.619		1.622	1.596
		θ(HSiH)	110.2	110.0		110.4	110.6
ClF	C _{∞v}	r(Cl-F)	1.613			1.650	1.628
Na ₂	D _{∞h}	r(Na-Na)	3.130	3.170		3.000	3.078
NaCl	C _{∞v}	r(Na-Cl)	2.397			2.347	2.361
P ₂	D _{∞h}	r(P-P)	1.859	1.936		1.905	1.893
PF ₅	D _{3h}	r(P-F _{eq})	1.535			1.566	1.534
		r(P-F _{ax})	1.568			1.596	1.577
H ₂ S ₂	C ₂	r(S-S)	2.064	2.069		2.080	2.055
		r(S-H)	1.327	1.344		1.367	1.327
		θ(SSH)	99.1	99.0		98.71	91.3
Cl ₂	D _{∞h}	r(Cl-Cl)	1.990	2.015		2.031	1.988

[†] Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock, MP2, MP4 et IC(D) sont tirés de la référence [17].

décrits par tous les niveaux de théorie. Cette fois-ci la méthode KS-TFD VWN est légèrement plus près de l'expérience que Hartree-Fock et MP2 alors que les calculs IC(D) produisent encore les meilleurs résultats. Des déviations supérieures à 0.016 Å ont été observées dans le cas de molécules contenant du soufre. Les structures moléculaires des systèmes du type AH_mBH_n calculées par la méthode KS-TFD VWN avec les ensembles de base DZVP développés dans cette thèse présentent des longueurs de liaison qui sont en moyenne à 0.021 Å des valeurs déterminées expérimentalement.

3.2.5 Les molécules formées d'atomes principaux de la troisième et quatrième rangées

Puisque beaucoup moins de calculs moléculaires ont été faits sur des molécules étant composé d'au moins un atome principal des troisième et quatrième rangées, il a d'abord été nécessaire de vérifier l'effet du patron de décontraction sur les paramètres structuraux. Au tableau XII, la longueur de la liaison Sn-Cl dans $SnCl_4$ en fonction de la décontraction de l'ensemble DZVP de l'étain est présentée. Le passage d'un ensemble DZVP à TZVP conduit à une diminution de la longueur de la liaison de 0.01 Å, une amélioration de l'accord par rapport à la valeur expérimentale. L'effet de la décontraction des orbitales de valence de type *s* et *d* n'est pas significatif. Des ensembles DZVP seront donc employés pour ces atomes.

Nous avons calculé les structures à l'équilibre de 30 molécules avec la méthode KS-TFD VWN et les ensembles de base DZVP. Les molécules sont à l'état fondamental singulet. Les résultats seront comparés aux calculs Hartree-Fock avec des ensembles de base STO-3G [17], une réduction considérable de la taille de l'ensemble comparativement aux calculs Hartree-Fock présentés précédemment. Cette réduction est une conséquence des coûts associés aux méthodes Hartree-Fock (N^4), interaction de configuration et Møller-Plesset (N^x où $x \geq 5$). Puisque

TABLEAU XI. Erreurs absolues moyennes (EAM) ($\text{\AA}$) entre les longueurs de liaison calculées avec la théorie Hartree-Fock (6-31G*), Møller-Plesset (MP2,6-31G*), de l'interaction de configuration (IC(D),6-31G*) et KS-TFD (VWN,DZVP) et les structures expérimentales de molécules du type AH_mBH_n .[†]

type de lien	HF	MP2	IC(D)	KS-TFD
tous	0.019 (57)	0.015 (49)	0.007 (27)	0.021 (59)
A-H et B-H	0.010 (21)	0.005 (21)	0.005 (13)	0.015 (21)
	$\text{H}_2\text{CO}, \text{CH}_2\text{NH},$ CH_3F			$\text{C}_2\text{H}_2, \text{HCN},$ $\text{CH}_2\text{NH}, \text{CH}_3\text{OH},$ $\text{CH}_3\text{SH}, \text{SiH}_3\text{F}$
A-A, B-B et A-B	0.024 (36)	0.022 (27)	0.008 (14)	0.024 (38)
A-A, B-B et A-B (lien simple seulement)	0.027 (20)	0.025 (14)	0.012 (7)	0.031 (20)
	$\text{Li}_2, \text{LiCl}, \text{NaOH},$ $\text{F}_2, \text{NaF}, \text{Na}_2,$ NaCl	$\text{Li}_2, \text{LiCl}, \text{Na}_2,$ Cl_2	Li_2	$\text{Li}_2, \text{LiOH}, \text{LiF},$ $\text{LiCl}, \text{NaOH}, \text{SiH}_3\text{F},$ $\text{ClF}, \text{Na}_2, \text{PF}_5,$ Cl_2
sans le lithium	0.021	0.018	0.0062	0.022
A-A, B-B et A-B (lien multiple seulement)	0.020 (16)	0.019 (13)	0.004 (7)	0.016 (18)
	NP, P_2	$\text{HCN}, \text{CO}, \text{HCP}$ $\text{N}_2, \text{SiO}, \text{P}_2$		$\text{CO}, \text{CS}, \text{SCl}_2,$ $\text{SO}_2, \text{N}_2, \text{NP}$ H_2S_2

[†] Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock, MP2, MP4 et IC(D) sont tirés de la référence [17].

TABLEAU XII. Effet du patron de décontraction de l'ensemble de base KS-TFD LSD développé pour l'étain sur la longueur de liaison ($\text{\AA}$) et l'énergie totale (hartrees) de SnCl_4 .

ensembles de base	$r(\text{Sn-Cl})$	Energie totale
(633321/53321/531*)	2.319	-7854.470244
(633321/53321/5211*)	2.314	-7854.482441
(633321/533111/531*)	2.316	-7854.478310
(633321/533111/5211*)	2.310	-7854.491233
(6333111/533111/5211*)	2.310	-7854.491421

la comparaison entre les calculs KS-TFD VWN DZVP et Hartree-Fock STO-3G n'est pas tout à fait appropriée, bien qu'elle soit la seule possible dans bien des cas, nous ne ferons pas de comparaisons élaborées entre ces deux modèles. L'analyse des résultats s'est faite en regroupant les molécules en fonction des atomes impliqués dans la liaison selon l'explication donnée au bas du tableau XIV. Au niveau des liens X-X, la déviation calculée pour les longueurs de liaison de Br_2 et I_2 est typique des calculs faits jusqu'ici soit $0.02 \text{ \AA}$ et $0.03 \text{ \AA}$, respectivement. Pour les molécules du type X-Y (6 molécules), l'EAM est de $0.040 \text{ \AA}$. L'analyse des résultats révèle que ce sont encore les liaisons impliquant les alcalins qui augmentent l'EAM, les longueurs des liaisons de RbBr et KI étant surestimées par $0.1 \text{ \AA}$ et $0.054 \text{ \AA}$. Le retrait de ces résultats fait descendre l'EAM à $0.022 \text{ \AA}$. L'EAM pour les trois groupes X-X, Y-Y et X-Y est de $0.044 \text{ \AA}$ lorsque toutes les molécules sont considérées et de $0.022 \text{ \AA}$ lorsque les résultats avec les alcalins sont retirés. Pour les liaisons entre A et X, l'EAM est très élevée soit $0.058 \text{ \AA}$. Le pire accord est pour les liaisons $r(\text{K-C})$ et $r(\text{Li-Br})$, soient des liens impliquant les alcalins. Leurs retraits diminuent l'EAM à $0.023 \text{ \AA}$. La même déviation est obtenue pour les liaisons entre A et Y, sans les alcalins. Les ensembles de base pour les alcalins devront bénéficier d'une attention particulière

avant d'être utilisés. Dans l'ensemble, pour tous les types de liaison, en excluant les résultats pour les alcalins, l'EAM avec la méthode KS-TFD VWN DZVP est de 0.022 Å. La plupart des longueurs de liaison sont surestimée. Nous obtenons donc le même type d'accord que pour les atomes des deux premières rangées du tableau périodique.

Nous terminons cette section par une étude de la bromination du bromométhane. Expérimentalement, il a été observé que la bromination successive de CH_3Br n'entraîne pas de grand changement au niveau de la longueur de la liaison C-Br. Les structures moléculaires de chacune des espèces ont été optimisée au niveau KS-TFD VWN DZVP et sont présentées au tableau XV. La différence entre la longueur de liaison la plus courte et la plus longue est de 0.009 Å alors qu'elle est de 0.006 Å expérimentalement et de 0.027 Å avec la méthode Hartree-Fock. De plus, la diminution de la distance interatomique en fonction de l'augmentation du nombre d'atomes de brome est prédite par le calcul KS-TFD alors que l'inverse est calculée par la théorie Hartree-Fock. Pour le CBr_4 , on prédit une légère augmentation de la longueur de la liaison.

3.2.6 Les molécules composées de métaux de transition

Pour les métaux de transition de la troisième rangée, on remarquera d'abord que les ensembles de base pour ces atomes ont une fonction diffuse de type d , fonction qui a été ajoutée suite aux recommandations faites par Andzelm et al. [9] pour améliorer les résultats des calculs moléculaires. L'effet du patron de décontraction de l'ensemble de base du scandium sur la longueur de liaison $r(\text{Sc-F})$ de la molécule ScF_3 a été examiné. Les résultats sont présentés au tableau XVI.

L'ensemble de base minimale donne la longueur de liaison la plus courte et l'énergie totale la plus élevée. La décontraction successive des contractions pour

TABLEAU XIII. Structures de molécules contenant des atomes des troisième et quatrième rangées calculées par la méthode KS-TFD VWN DZVP et Hartree-Fock STO-3G[†] et déterminées expérimentalement[†] (longueur de liaison en Å et angle en degré.)

éléments	molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	KS-TFD	Exptl.
K	KCN	C _{∞v}	r(K-C)	2.541	2.621	2.294
	KOH	C _{∞v}	r(K-O)	2.158	2.250	2.212
Ga	GaF	C _v	r(Ga-F)		1.806	1.774
Ge	GeH ₃ CN	C _{3v}	r(Ge-C)	1.842	1.902	1.919
			r(C-N)	1.154	1.171	1.155
			r(Ge-H)	1.435	1.529	1.529
			θ(HGeH)	110.8	111.9	
As	AsF ₃	C _{3v}	r(As-F)	1.712	1.750	1.710
			θ(FAsF)	92.8	95.8	96.0
Se	SeCO	C _v	r(Se-C)	1.662	1.704	1.709
			r(C-O)	1.168	1.172	1.157
Br	BrCH ₃	C _{3v}	r(Br-C)	1.906	1.938	1.933
			r(C-H)	1.087	1.099	1.086
			θ(HCH)	108.9	110.8	111.2
	LiBr	C _{∞v}	r(Br-Li)	2.047	2.236	2.170
	BrF	C _{∞v}	r(Br-F)	1.770		1.759
	Br ₂	D _{∞h}	r(Br-Br)	2.286	2.299	2.281
	SiH ₃ Br	C _{3v}	r(Si-Br)	2.205	2.227	2.210
			r(Si-H)	1.423	1.498	1.451
θ(HSiH)			109.9	110.3	111.0	
Rb	RbOH	C _{∞v}	r(Rb-O)	2.308	2.374	2.301
	RbF	C _{∞v}	r(Rb-F)	2.365	2.370	2.270
	RbCl	C _{∞v}	r(Rb-Cl)	2.810	2.904	2.787
	RbBr	C _{∞v}	r(Rb-Br)	2.920	3.047	2.945
	RbI	C _{∞v}	r(Rb-I)	3.170	3.282	3.177

TABLEAU XII. Structures de molécules contenant des atomes des troisième et quatrième rangées calculées par la méthode KS-TFD VWN DZVP et Hartree-Fock STO-3G et déterminées expérimentalement. (longueurs de liaison en Å et angles en degré) (suite)

éléments	molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	KS-TFD	Exptl.
Sn	Sn(CH ₃) ₄	T _d	r(Sn-C)	2.110	2.110	2.144
			r(C-H)	1.082	1.110	1.118
			θ(HCH)	107.0	105.5	106.8
	SnCl ₄	T _d	r(Sn-Cl)	2.293	2.319	2.281
	SnH ₃ Br	C _{3v}	r(Sn-Br)	2.461	2.497	2.469
			r(Sn-H)	1.630	1.726	1.767
θ(HSnH)			111.7	112.5	112.8	
Sb	SbCl ₃	C _{3v}	r(Sb-Cl)	2.352	2.372	2.333
			θ(ClSbCl)	94.9	97.0	97.2
	SbBr ₃	C _{3v}	r(Sb-Br)	2.490	2.521	2.490
			θ(BrSbBr)	98.2	98.0	98.2
Te	TeCS	C _v	r(Te-C)	1.858	1.912	1.904
			r(C-S)	1.517	1.553	1.557
I	TeBr ₂	C _{2v}	r(Te-Br)	2.512	2.506	2.51
	LiI	C _v	r(Li-I)	2.281	2.464	2.392
	KI	C _v	r(K-I)	3.014	3.102	3.048
	BrI	C _v	r(Br-I)	2.497	2.492	2.469
	CH ₃ I	C _{3v}	r(C-I)	2.110	2.143	2.132
			r(C-H)	1.084	1.098	1.084
			θ(HCH)	108.2	111.1	111.2
	SiH ₃ I	C _{3v}	r(Si-I)	2.438	2.460	2.437
			r(Si-H)	1.432	1.497	1.457
			θ(HSiH)	109.9	110.3	110.5
	ICN	C _{∞v}	r(C-I)	1.991	1.989	1.995
			r(C-N)	1.157	1.175	1.159
I ₂	D _{∞h}	r(I-I)	2.703	2.693	2.666	

† Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock sont tirés de la référence [17].

TABLEAU XIV. Erreurs absolues moyennes (EAM) (Å) sur les longueurs de liaison calculées avec la théorie Hartree-Fock STO-3G^{††} et KS-TFD VWN DZVP et les structures expérimentales^{††} de molécules formées d'atomes de la 3^{ème} et de la 4^{ème} rangée.

atomes impliqués dans la liaison [†]	molécule	Hartree-Fock STO-3G	KS-TFD VWN DZVP
X-X	Br ₂	0.005	0.018
Y-Y	I ₂ , RbI	0.037, 0.007	0.027, 0.105
X-Y	RbBr, SnH ₃ Br, BrI SbBr ₃ , TeBr ₂ , KI	0.016(0.0095)	0.040(0.022)
A-X	KCN, KOH, GaF, GeH ₃ CN AsF ₃ , SeCO, BrCH ₃ LiBr, BrF, SiH ₃ Br	0.066(0.032)	0.058(0.023)
A-Y	RbOH, RbF, RbCl, Sn(CH ₃) ₄ , SnCl ₄ SbCl ₃ , TeCS, LiI, CH ₃ I SiH ₃ I, ICN	0.034(0.019)	0.047(0.023)
X-H	GeH ₃ CN	0.094	0.000
Y-H	SnH ₃ Br	0.137	0.041
X-X, Y-Y, X-Y [†]		0.016(0.013)	0.044(0.022)
tous [†]		0.043(0.028)	0.048(0.022)

[†] X représente des atomes de la troisième rangée (K, Ga, Ge, As, Se et Br), Y sont des atomes de la quatrième rangée (Rb, In, Sn, Sb, Te et I), H est l'hydrogène et A est tout autre atome des deux premières rangées du tableau périodique.

[†] Les EAM entre parenthèses sont les valeurs calculées sans les alcalins.

^{††} Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock sont tirés de la référence [17].

TABLEAU XV. Structures moléculaires des bromométhanés expérimentales[†] et calculées par la méthode Hartree-Fock STO-3G[†], KS-TFD VWN DZVP. (longueurs de liaison en Å et angles en degré)

molécules	groupes de symétrie	paramètres	Hartree-Fock	KS-TFD	Exptl.
BrCH ₃	C _{3v}	r(Br-C)	1.906	1.938	1.933
		r(C-H)	1.087	1.099	1.086
		θ(HCH)	108.9	110.8	111.2
Br ₂ CH ₂	C _{2v}	r(Br-C)	1.917	1.929	1.927
		r(C-H)	1.090	1.097	1.08
CHBr ₃	C _{3v}	r(Br-C)	1.933	1.929	1.930
		r(C-H)	1.094	1.097	1.068
CBr ₄	T _d	r(Br-C)		1.935	

[†] Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock sont tirés de la référence [17].

TABLEAU XVI. Effet de la décontraction de l'ensemble de base orbitalaire KS-TFD LSD du scandium sur la longueur de liaison ($\text{\AA}$) et l'énergie totale (hartree) de ScF_3 .

ensemble de base	r(Sc-F)	Energie totale
(6333/53/41+)	1.824	-1056.654123
(63321/53/41+)	1.824	-1056.655014
(633111/53/41+)	1.825	-1056.656215
(63321/521/41+)	1.836	-1056.667804
(63321/5211*/41+)	1.840	-1056.676010
(63321/51111*/41+)	1.841	-1056.677112
(633111/5211*/41+)	1.841	-1056.677104
(63321/5211*/311+)	1.835	-1056.683513
(63321/5211*/2111+)	1.834	-1056.685879
(633111/51111*/11111+)	1.834	-1056.687323
Exptl. [†]	1.91	

[†] référence [17].

les orbitales de valence de type s et p et l'ajout d'une fonction de polarisation de type p entraîne une augmentation de la longueur et une diminution de l'énergie totale. Pour les calculs qui suivront, nous choisissons l'ensemble de base (63321-/5211*/41+) puisqu'il est un bon compromis en terme de taille et de résultat et parce qu'il nous permet d'être systématique en terminant notre étude avec un ensemble du type DZVP. La décontraction de l'ensemble de base du fer dans FeCO a peu d'effet sur la longueur de liaison Fe-C, à part l'ensemble de base minimale, telle que le démontre les résultats du tableau XVII. L'ensemble de base complètement décontracté, avec fonctions diffuses et de polarisation, donne la même distance que les ensembles contractés ce qui démontre la qualité de l'optimisation des paramètres des contractions. Il n'y a pas de mesures expérimentales sur cette structure. La longueur calculée au niveau KS-TFD est plus courte que celle calculée avec l'interaction de configuration. L'effet des fonctionnelles non-locales sur ce genre de système peut être considérable. Nous avons ensuite examiné l'effet du nombre de contractions formant l'ensemble de base auxiliaire, ainsi que la technique servant à générer les exposants, sur la longueur de liaison $r(\text{Sc-F})$ dans ScF_3 . Les résultats et la technique sont présentés au tableau XVIII. Les ensembles de base orbitalaire employé sont du type DZVP. La plus grande différence calculée est de 0.002 Å, une contribution négligeable en relation avec les erreurs associées à nos calculs. Nous avons réduit d'avantage le nombre de fonctions, comme le démontre la liste énumérée au tableau III du chapitre 2, sans pour autant sacrifier les résultats des calculs moléculaires.

Ces ensembles de base ont été appliqués au calcul de la structure de molécules contenant des métaux de transition de la troisième rangée. Les résultats sont présentés au tableau XIX. Les EAM sont données au tableau XX. La séparation des données en trois groupes selon que la liaison implique un métal de transition et l'oxygène, le fluor et le chlore a permis de bien caractériser les résultats. En général, l'accord obtenu entre les structures calculées et expérimentales est du même ordre que celui obtenu pour les calculs précédents avec les ensembles DZVP.

TABLEAU XVII. Effet de la décontraction de l'ensemble de base orbitalaire KS-TFD LSD[†] du fer sur la distance Fe-C (Å) de FeCO.

ensemble de base	r(Fe-C)
(63321/53/4)	1.637
(63321/53/41+)	1.664
(63321/531*/41+)	1.665
(633111/53/41+)	1.664
(63321/521/41+)	1.666
(63321/5211*/41+)	1.667
(63321/51111*/41+)	1.667
(633111/5211*/41+)	1.667
(63321/5211*/311+)	1.665
(63321/5211*/2111+)	1.665
décontractée	1.665
IC ^{††}	1.719

[†] (621/41/1*) sur le carbone et l'oxygène.

^{††} Tiré de la réf. [67].

TABLEAU XVIII. Effet du nombre de contractions et de la construction[†] de l'ensemble de base auxiliaire sur la longueur de liaison (Å) et l'énergie totale (hartree) de ScF₃.

Base auxiliaire	r(Sc-F)	Energie totale
(10/5/5) ^a	1.840	-1056.673311
(10/5/5) ^b	1.840	-1056.676003
(10/5/5) ^c	1.840	-1056.668719
(9/4/4) ^d	1.842	-1056.707877
(9/4/4) ^e	1.842	-1056.706991
Exptl. ^f	1.91	

La méthode employée pour construire les ensembles de base auxiliaire est décrite en détail au chapitre 2. [†] Le plus petit exposant de l'ensemble est ^a la moyenne des plus petits exposants de type s (0.02872) et d (0.0360), ^b le plus petit exposant de type s et ^c le plus petit exposant de type p. Le développement est construit en multipliant ces exposants par 4 et 5 (pour le dernier de la série)

^d Ensemble formé à partir de l'ensemble ^a en éliminant les exposants de type p et d du centre du développement.

^e Ensemble formé de la même façon que ^d mais à partir de l'ensemble ^b.

^f référence [17].

TABLEAU XIX. Structures de molécules contenant des métaux de transition de la troisième rangée calculées par la méthode KS-TFD VWN DZVP et Hartree-Fock (HF) (STO-3G et 3-21G)[†] et expérimentales[†]. (longueurs de liaison en Å et angles en degré).

Molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	HF	KS-TFD	Exptl.
			STO-3G	3-21G	DZVP	
ScF ₃	D _{3h}	r(Sc-F)	1.852	1.812	1.840	1.91
TiCl ₄	T _d	r(Ti-Cl)	2.167	2.186	2.163	2.170
VOF ₃	C _{3v}	r(V-O)	1.494	1.520	1.572	1.569
		r(V-F)	1.619	1.687	1.718	1.729
		θ (FVF)	108.7	110.4	110.8	111.2
VOCl ₃	C _{3v}	r(V-O)	1.465	1.511	1.574	1.570
		r(V-Cl)	2.108	2.157	2.124	2.142
		θ (ClVCl)	110.1	110.7	110.7	111.3
VF ₅	D _{3h}	r(V-F _{ax})	1.648	1.695	1.746	1.734
		r(V-F _{eq})	1.616	1.673	1.712	1.703
CrO ₂ F ₂	C _{2v}	r(Cr-O)	1.442	1.506	1.564	1.575
		r(Cr-F)	1.584	1.670	1.702	1.720
		θ (OCrO)	109.6	108.6	108.2	107.8
		θ (FCrF)	106.8	109.8	111.2	111.9
CrO ₂ Cl ₂	C _{2v}	r(Cr-O)	1.425	1.502	1.568	1.581
		r(Cr-Cl)	2.091	2.160	2.094	2.126
		θ (OCrO)	106.6	107.3	109.6	108.5
		θ (ClCrCl)	110.2	112.7	111.4	113.3
CuF	C _{∞v}		1.592		1.723	1.745
CuCl	C _{∞v}		2.028		2.029	2.051

[†] Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock sont tirés de la référence [17].

TABLEAU XX. Erreurs absolues moyennes ($\text{\AA}$) entre les structures calculées avec la théorie Hartree-Fock^{††} et KS-TFD VWN et les structures expérimentales^{††} de composés formés de métaux de transition de la troisième rangée du tableau périodique.

atomes impliqués dans la liaison [†]	Hartree-Fock STO-3G	Hartree-Fock 3-21G	LSD- VWN-DZVP
X-O	0.12	0.064	0.0078
X-F	0.024	0.052	0.024
X-Cl	0.12	0.022	0.020
X-O, X-F et X-Cl	0.085	0.048	0.018

[†] X est un métal de transition de la troisième rangée du tableau périodique.

^{††} Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock sont tirés de la référence [17].

Les liaisons entre un métal et les halogènes sont très bien décrites; l'EAM est de 0.024 $\text{\AA}$ avec le fluor (6 molécules) et de 0.020 $\text{\AA}$ (4 molécules) pour le chlore. La liaison avec l'oxygène est encore mieux décrite; l'EAM est de 0.0078 $\text{\AA}$ (4 molécules). L'EAM pour l'ensemble de ces calculs est 0.018 $\text{\AA}$. Les longueurs de liaison sont sous-estimées dans la majorité des cas. L'ensemble DZVP fonctionne très bien et on s'attend à ce que l'accord avec les mesures expérimentales s'améliore avec l'emploi de fonctionnelles non-locales. Brièvement, l'accord obtenu avec la méthode Hartree-Fock STO-3G est très mauvais, particulièrement pour la liaison multiple avec l'oxygène. Les résultats sont meilleurs pour le fluor. L'EAM est de 0.085 $\text{\AA}$ avec les ensembles STO-3G et 0.048 $\text{\AA}$ avec les ensembles 3-21G. La liaison entre ces métaux et le carbone de groupement méthyle est moins bien décrite pour les systèmes étudiés, surtout pour le lien Ti-C dans $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$. Ces résultats se trouvent au tableau XXI.

Nous avons aussi calculé la structure de molécules contenant des atomes de

TABLEAU XXI. Structures de composés organométalliques expérimentales[†] et calculées avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock[†] (HF) (STO-3G et 3-21G) (longueurs de liaison en Å et angles en degré).

Molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	HF	KS-TFD	Exptl.
			STO-3G	3-21G		
Ti(CH ₃) ₄	T _d	r(Ti-C)	2.096	2.082	2.048	2.14
		r(C-H)	1.085	1.090	1.108	
		θ(HCH)	107.2	107.8	109	
Cu(CH ₃) ₂	D _{3d}	r(Cu-C)		1.901	1.907	1.935
		r(C-H)		1.098	1.114	
		θ(HCH)		105.3	106.1	
Zn(CH ₃) ₂	D _{3d}	r(Zn-C)	1.682	1.944	1.898	1.929
		r(C-H)	1.083	1.088	1.105	1.090
		θ(HCH)	105.6	106.9	107.7	107.7

[†] Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock sont tirés de la référence [17].

TABLEAU XXII. Structures de molécules contenant des métaux de transition de la quatrième rangée expérimentales[†] et calculées avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock[†] (HF) (STO-3G et 3-21G) (longueurs de liaison en Å et angles en degré).

Molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	HF	KS-TFD	Exptl.
			STO-3G	3-21G		
YF	C _{∞v}	r(Y-F)	1.975	1.909	1.960	1.926
YCl	C _{∞v}	r(Y-Cl)	2.486	2.495	2.377	2.406
ZrF ₄	T _d	r(Zr-F)	1.870	1.876	1.915	1.886
ZrCl ₄	T _d	r(Zr-Cl)	2.316	2.387	2.323	2.32
Zr(CH ₃) ₄	T _d	r(Zr-C)	2.257	2.221	2.205	2.26
		r(C-H)	1.086	1.092	1.109	
		θ(HCH)	107.3	107.2	107.9	
NbCl ₅	D _{3h}	r(Nb-Cl _{ax})		2.362	2.328	2.338
		r(Nb-Cl _{eq})		2.338	2.286	2.241
OMoCl ₄	C _{4v}	r(Mo-Cl)		2.359	2.297	2.279
		r(Mo-O)		1.638	1.689	1.658
		θ(OMoCl)		103.5	103.8	102.8
RuO ₄	T _d	r(Ru-O)		1.691	1.716	1.706
PdH	C _{∞v}	r(Pd-H)			1.547	1.53
AgH	C _{∞v}	r(Ag-H)				
AgF	C _{∞v}		1.633	2.019	1.994	1.983
AgCl	C _{∞v}	r(Ag-Cl)	2.083	2.485	2.302	2.281
Cd(CH ₃) ₄	T _d	r(Cd-C)	2.003	2.220	2.115	2.112
		r(C-H)	1.084	1.087	1.104	1.09
		θ(HCCd)	106.2	108.2	108.2	108.4

[†] Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock sont tirés de la référence [17].

TABLEAU XXIII. Erreurs absolues moyennes ($\text{\AA}$) entre les structures calculées avec la théorie Hartree-Fock (STO-3G et 3-21G) et KS-TFD VWN DZVP et les structures expérimentales de composés contenant des métaux de transition de la quatrième rangée.

atomes impliqués dans la liaison [†]	Hartree-Fock STO-3G	Hartree-Fock 3-21G	KS-TFD
X-C	0.056	0.074	0.029
X-F	0.032	0.014	0.032
X-Cl	0.094	0.094	0.021
X-F,X-Cl			0.024
X-O, X-F et X-Cl	0.090	0.058	0.022

[†] X est un métal de transition de la quatrième rangée du tableau périodique.

la quatrième rangée du tableau périodique. Les résultats se trouvent au tableau XXII et l'analyse au tableau XXIII. L'EAM calculée avec la méthode KS-TFD pour les liaisons entre les métaux et le carbone, le fluor et le chlore est de 0.022 $\text{\AA}$. La liaison avec le fluor est la moins bien décrite (EAM de 0.032 $\text{\AA}$). Hartree-Fock (STO-3G et 3-21G) est en général tout-à-fait incapable de décrire ces liaisons sauf pour la liaison avec le fluor.

3.2.7 Carbonyles et hydrures de carbonyles de métaux de transition

Les structures moléculaires de carbonyles et des hydrures de carbonyles de fer, nickel, manganèse et de chrome ont été optimisées avec la méthode KS-TFD VWN DZVP. Ces résultats et leur analyse se trouvent aux tableaux XXIV et XXV. Pour ces systèmes, la liaison entre les métaux et le carbone d'un groupement carbonyle est décrite de façon peu satisfaisante; l'EAM (5 molécules, 8 données) est de 0.043 $\text{\AA}$. Toutefois, ce résultat est nettement supérieur à la description

donnée par Hartree-Fock STO-3G ou 3-21G où l'EAM est de 0.16 Å et 0.11 Å, respectivement. Le nombre de données pour la liaison métal-hydrogène n'est pas suffisant pour permettre une conclusion définitive mais avec ce que nous avons, il semble que l'accord est du même ordre que celui obtenu pour le lien métal-carbone.

3.2.8 Les angles de liaison

Pour les structures de type AH_mBH_n , l'erreur moyenne (EM) et l'EMA par rapport aux valeurs expérimentales sont de -0.4° et 1.2° , respectivement. Les déviations sont toutes en dessous de 2.3° , sauf pour l'angle S-S-H dans le H_2S_2 où la comparaison avec les autres valeurs calculées nous portent à croire que la valeur expérimentale est possiblement trop grande. Pour les molécules contenant des atomes principaux des troisième et quatrième rangée, l'EM et l'EMA sont toutes les deux de 0.4° . Pour des molécules comprenant des métaux de transition des troisième et quatrième rangée, les EM et EMA sont aussi moins de 1° : 0.14° et 0.7° , respectivement. Les angles de liaison calculés avec les ensembles DZVP sont donc en bon accord avec les angles mesurés expérimentalement.

3.3 Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation des surfaces d'énergie, plus particulièrement à la localisation des minima qui conduit à la détermination de la structure moléculaire à l'équilibre, avec les ensembles de base KS-TFD optimisés selon la méthode décrite au chapitre 2. Dans un premier temps, nous avons présenté les diverses méthodes employées pour la localisation des minima, plus particulièrement les méthode quasi-Newton et ces variantes. Ces dernières ont été implantées dans **deMon-KS** [15] et ont été mise à l'essai. La méthode BFGS est ressortie comme étant la plus performante et a été conservée pour le

TABLEAU XXIV. Structures moléculaires de carbonyles et d'hydrures de carbonyles de métaux de transition expérimentales[†] et calculées avec la méthode KS-TFD VWN DZVP, Hartree-Fock[†] (HF) (STO-3G et 3-21G) (longueurs de liaison en Å et angles en degré).

Molécules	groupes de symétrie	paramètres	HF	HF	KS-TFD	Exptl.
			STO-3G	3-21G		
H ₂ Fe(CO) ₄	C _{2v}	r(Fe-C _{ax})		1.965	1.757	1.832
		r(Fe-C _{eq})		1.986	1.770	1.802
		r(Fe-H)		1.707	1.511	1.556
		r(C _{ax} -O _{ax})		1.125	1.158	1.145
		r(C _{eq} -O _{eq})		1.124	1.158	1.145
		θ(HFeH)		100.4	81.5	100.0
		θ(C _{ax} FeC _{ax})		151.6	149.9	148.5
Fe(CO) ₅	D _{3h}	θ(C _{eq} FeC _{eq})		105.4	104.1	96.0
		r(Fe-C _{ax})	2.016	2.008	1.771	1.807
		r(Fe-C _{eq})	1.643	1.844	1.768	1.827
		r(C _{ax} -O _{ax})	1.147	1.124	1.158	1.152
Ni(CO) ₄	T _d	r(C _{eq} -O _{eq})	1.171	1.139	1.160	1.152
		r(Ni-C)	1.583	1.831	1.776	1.838
		r(C-O)	1.162	1.131	1.155	1.141
HMn(CO) ₅	C _{4v}	r(Mn-C _{ax})	1.732		1.807	1.823
		r(Mn-C _{eq})	1.723		1.809	1.823
		r(Mn-H)	1.624		1.562	1.50
		r(C _{ax} -O _{ax})	1.162		1.160	1.139
		r(C _{eq} -O _{eq})	1.163		1.158	1.139
		θ(C _{eq} MnH)	72.7		82.4	83.6
		θ(MnC _{eq} O _{eq})	170.9		177.4	
Cr(CO) ₆	O _h	r(Cr-C)	1.789		1.867	1.92
		r(C-O)	1.167		1.159	1.16

[†] Les résultats expérimentaux et les calculs Hartree-Fock sont tirés de la référence [17].

TABLEAU XXV. Erreurs absolues moyennes (Å) entre les structures calculées avec la théorie Hartree-Fock (STO-3G et 3-21G) et la méthode KS-TFD VWN DZVP et les mesures expérimentales pour les carbonyles et hydrures de carbonyles de métaux de transition.

atomes impliqués dans la liaison [†]	Hartree-Fock STO-3G	Hartree-Fock 3-21G	KS-TFD
X-C	0.160	0.108	0.043
X-H	0.124	0.151	0.054
C-O	0.016	0.018	0.012
X-C, X-H et C-O	0.092	0.071	0.030

[†] X est le fer, le nickel, le manganèse et le chrome.

reste de l'étude.

La performance des ensembles de base KS-TFD DZVP, DZVP2 et TZVP pour le calcul des structures moléculaires à l'équilibre a été évaluée en examinant divers types de molécules. D'abord pour les systèmes du type AH_n , où A est l'hydrogène ou un atome de la première rangée à la quatrième rangée du tableau périodique, nous avons constaté que les ensembles KS-TFD menaient tous à la même structure et que l'erreur moyenne absolue (EAM) par rapport aux valeurs expérimentales avec ces ensembles est plus petite que celle obtenue avec les ensembles 6-31G* dans les calculs KS-TFD, sauf pour les liaisons impliquant les alcalins qui ne sont pas bien décrites par les ensembles KS-TFD. Pour les alcalins, des calculs avec la fonctionnelle non-locale PP et d'autres ensembles de base (6-311G**) ont permis de déterminer que les ensembles de base KS-TFD pour les alcalins sont la cause principale des structures calculées. Notre hypothèse est que l'ensemble de base DZVP du Li est trop compact et que les orbitales de type *p* ont une contribution dans la formation de la liaison. Nous recommandons donc, pour les alcalins, l'utilisation de l'ensemble de base 6-311G**. Pour des molécules

organiques simples, la fonctionnelle non-locale ne change pas la structure, une constatation qui nous a permis de poursuivre les calculs avec la fonctionnelle locale et de comparer les résultats avec les structures expérimentales. L'EAM, sans les alcalins, au niveau KS-TFD VWN DZVP est de 0.02 Å.

Pour les molécules du type AH_mBH_n , où A et B sont des atomes lourds de la première ou de la deuxième rangée du tableau périodique, l'EAM sur les longueurs de liaison, calculées avec la méthode KS-TFD VWN et les ensembles de base DZVP, en considérant tous les types de liens, est de 0.021 Å. La répartition des résultats fait ressortir que les liens simple entre ces atomes sont moins bien décrits que les liens multiples mais que les liens impliquant le lithium sont encore responsables de cette déviation. Le retrait de ces résultats diminue l'EAM de 0.01 Å.

Nous avons aussi optimisé les structures de molécules composées d'au moins un atome de la troisième et quatrième rangée du tableau périodique et pouvant être aussi composées d'atomes des autres rangées. L'EAM pour tous les types de liaison, en excluant les résultats pour les alcalins, au niveau KS-TFD VWN DZVP est de 0.022 Å. L'effet de la bromination successive du bromométhane sur les longueurs de liaison est bien capté par les calculs KS-TFD. Pour les molécules formées d'au moins un métal de transition de la troisième rangée, l'EAM, tout type de lien confondu, sur les distances interatomiques est de 0.018 Å. La liaison avec l'oxygène est particulièrement bien décrite (EAM de 0.0078 Å). Au niveau Hartree-Fock 3-21G, l'EAM est de 0.048 Å. Pour les molécules formées d'au moins un métal de transition de la quatrième rangée, l'EAM sur les liaisons est de 0.022 Å. Hartree-Fock 3-21G est alors tout-à-fait incapable de décrire ces liaisons. Pour les carbonyles et les hydrures de carbonyles de fer, nickel, manganèse et de chrome, la liaison entre le métal et le carbone n'est pas aussi bien décrite, l'EAM étant de 0.043 Å. Toutefois, au niveau Hartree-Fock 3-21G, l'EAM est de 0.11 Å. En ce qui a trait aux angles de liaison, pour tous les types de molécules avec les ensembles

DZVP, les erreurs moyennes et les EAM ne sont pas supérieures à 0.4 et 1.2°.

La déviation moyenne entre les longueurs de liaison calculées avec la méthode KS-TFD VWN DZVP et les mesures expérimentales est, dans l'ensemble, 0.020 Å, un résultat très impressionnant. Une fonctionnelle non-locale, des corrections pour les effets vibrationnels et relativistes devraient amener les valeurs calculées encore plus près des valeurs expérimentales.

CHAPITRE 4

L'effet des ensembles de base sur le gradient du champ électrique

Dans ce chapitre, nous étudierons l'effet des ensembles de base sur le calcul du gradient du champ électrique (GCE) à la position de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène dans des molécules. La dépendance du GCE au noyau sur les ensembles de base est connue, c'est une des raisons pour laquelle cette propriété a été choisie pour évaluer la performance des ensembles de base KS-TFD présentés dans cette thèse. De plus, alors que cette propriété a été étudiée à fond par la plupart des méthodes *ab initio* corrélées, elle ne l'avait pas encore été par les méthodes de la TFD.

Dans un premier temps, nous présenterons les équations pour le calcul du GCE et les expressions qui relient le GCE, le moment nucléaire quadrupolaire (MNQ) et la constante de couplage nucléaire quadrupolaire (CCNQ). Les isotopes considérés lors de notre étude pour le calcul des CCNQ sont le deutérium ^2H , l'azote ^{14}N et l'oxygène ^{17}O . Les résultats de nos calculs du GCE ont été placés en annexe, en format de présentation pour des journaux scientifiques. Les conclusions principales seront reproduites ici. Pour l'oxygène, les résultats seront présentés dans ce qui suit.

4.1 Introduction

Pour un noyau quadrupolaire, la structure hyperfine des spectres rotationnels moléculaires résulte du couplage des moments angulaires de spin nucléaire I ($I \geq 1$ pour un noyau quadrupolaire) et rotationnel J , le mécanisme étant fourni par l'interaction entre le GCE au noyau, causé par les électrons et les noyaux avoisinants, et le MNQ [68] [69]. Les effets quadrupolaires peuvent aussi être observés par spectroscopie de résonance nucléaire quadrupolaire pure (à l'état solide) et Mössbauer [69] ainsi qu'en résonance magnétique nucléaire (RMN) où ils conduisent à un élargissement et à une scission des raies spectrales. La détermination du GCE au noyau permet donc de caractériser l'environnement électronique du noyau quadrupolaire dans la molécule. L'interaction quadrupolaire est quantifiée par la CCNQ.

Dans une molécule, le gradient du champ électrique q à la position de l'atome A est obtenu par le calcul des deuxièmes dérivées du potentiel coulombien, dû à la distribution des charges entourant A, par rapport aux coordonnées cartésiennes. Le tenseur q est donc de deuxième ordre et il est formé de contributions venant de la distribution des charges nucléaires et électroniques dans la molécule. Les éléments $q_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) du tenseur à la position de l'atome A, $q_{\alpha\beta}(A)$, sont donnés par

$$q_{\alpha\beta}(A) = \sum_{B \neq A} Z_B (3\mathbf{R}_{BA,\alpha}\mathbf{R}_{BA,\beta} - \delta_{\alpha\beta}R_{BA}^2)/R_{BA}^5 - \langle \Phi | \sum_p (3\mathbf{r}_{pA,\alpha}\mathbf{r}_{pA,\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_{pA}^2)/r_{pA}^5 | \Phi \rangle \quad (4.1)$$

où Z_B est la charge nucléaire de l'atome B, $\mathbf{R}_{BA}$ est le vecteur entre les atomes A et B, $\mathbf{r}_{pA}$ est le vecteur entre l'atome A et l'électron p, δ est le delta de Kronecker et Φ est la fonction d'onde électronique [70]. La CCNQ, χ , d'un noyau avec un spin $I \geq 1$ dépend du MNQ, Q , et du GCE à la position de ce noyau. La relation entre ces paramètres est donnée par

$$\chi_{\alpha\beta} = eQq_{\alpha\beta}/h \quad (4.2)$$

où e est la charge de l'électron et h est la constante de Planck. Lorsque χ , $q_{\alpha\beta}$ et Q sont en MHz, en unité atomique (u.a.) et en mbarn, cette équation devient

$$\chi_{\alpha\beta} = 234.96 Q q_{\alpha\beta} \quad (4.3)$$

Les calculs du GCE peuvent donc être employés à deux fins: pour les noyaux pour lesquels la valeur du MNQ est suffisamment bien établie, le GCE mène à la CCNQ, pouvant être comparée directement à la valeur expérimentale, alors que dans le cas contraire, le GCE, conjointement avec la CCNQ expérimentale, permet de déterminer le MNQ. A l'heure actuelle, cette approche conduit aux valeurs se rapprochant le plus des valeurs exactes [71]; son désavantage principal est que les valeurs ainsi déterminées dépendent de la méthode de calcul. Nous avons donc procédé au calcul du MNQ de l'azote et de l'oxygène avec la méthode KS-TFD. Pour le deutérium et l'azote, nous avons calculé la CCNQ sur un échantillon de taille nous permettant de préciser l'erreur absolue moyenne des calculs KS-TFD, avec une fonctionnelle PW91, par rapport aux valeurs expérimentales. Nous démontrerons que ces deux types de calcul amènent des exigences particulières au niveau des ensembles de base.

4.2 Le gradient du champ électrique à la position de l'hydrogène et de l'azote

Dans l'article *Density Functional Calculations of Deuterium Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, situé à l'annexe A, notre conclusion principale est que la CCNQ du ^2H est généralement en bon accord avec les valeurs expérimentales, à condition qu'un ensemble de base suffisamment flexible soit utilisé pour l'atome d'hydrogène. En particulier, nous avons trouvé que l'ensemble employé pour les calculs du GCE par la méthode Hartree-Fock, (6x1/4x1/4x1), est approprié pour les calculs KS-TFD PW91; la déviation absolue moyenne, par rapport aux valeurs expérimentales, sur un ensemble de 18 molécules, est de

6 %. Cette valeur a été calculée en incluant tous les cas, même ceux pour lesquels les valeurs expérimentales ont déjà été mises en doute. Le retrait de ces cas diminue la déviation absolue moyenne à 2 % soit l'accord obtenu par la méthode Hartree-Fock et par les méthodes corrélées. Nous avons démontré que l'effet des corrections non-locales n'est que marginal. Nous avons aussi démontré que la technique des ensembles de base localement concentrés peut être employé avec succès. En bref, le facteur le plus important pour l'obtention de calculs exacts est la flexibilité de l'ensemble de base. A ce titre, l'ensemble KS-TFD LSD DZVPP pour l'hydrogène n'est pas adéquat.

Dans l'article *Nuclear quadrupole moment and coupling constants of ^{14}N from Kohn-Sham-Density Functional Theory*, situé à l'annexe B, nous avons démontré que les CCNQ de ^{14}N calculées avec la méthode KS-TFD PW91, l'ensemble de base IGLO-III et un MNQ de 19.8 mb, sont, en général, en bon accord avec les mesures expérimentales. L'erreur absolue moyenne, sur 25 molécules, est de 4 %. Le MNQ de 19.8 mb a été déterminé avec des calculs à la limite de la méthode sur N_2 , NO^+ et HCN . Cette valeur est en accord avec celles des méthodes post-Hartree-Fock les plus récentes. Pour un ensemble commun de molécules, la déviation absolue moyenne par rapport aux valeurs expérimentales est de 3 % avec la méthode KS-TFD PW91 IGLO-III et de 6 % avec la méthode MP4, le niveau de calcul auquel on doit recourir pour obtenir ce type de résultats. L'ensemble IGLO-III a été choisi en fonction de sa performance et des coûts numériques associés avec ces calculs. Comme pour le ^2H , les fonctionnelles d'échange-corrélation ont un impact moins grands sur le résultat du calcul. Relativement à l'emploi des ensembles de base KS-TFD LSD DZVP et TZVP, ces ensembles ont conduit à des GCE beaucoup trop petits (en valeur absolue). La décontraction partielle des orbitales de valence, et l'augmentation du nombre de fonctions de polarisation de type d , mène à une amélioration importante des résultats qui deviennent comparables à ceux obtenus avec les ensembles IGLO-III. De façon intéressante, le patron d'expansion de cet ensemble est aussi celui

de l'ensemble IGLO-III.

4.3 Le gradient du champ électrique à la position de l'oxygène

4.3.1 Introduction

Dans le cas de l'atome d'oxygène, ^{17}O , une des applications les plus importantes des calculs de GCE se trouve au niveau de la caractérisation de la liaison O-H en RMN. L' ^{17}O a un spin nucléaire de $5/2$ et donc trois niveaux d'énergie doublement dégénérés en l'absence d'un champ magnétique. En présence de l'atome d'hydrogène, l'interaction dipolaire hydrogène-oxygène lève la dégénérescence; la fréquence des transitions dépend de la CCNQ de l' ^{17}O et du paramètre d'asymétrie $\eta = (\chi_{xx} - \chi_{yy})/\chi_{zz}$. Les paramètres de relaxation de la RMN de l' ^{17}O ont aussi été appliqués à l'étude des interactions en solution et à celle de la dynamique moléculaire des interactions protéine-eau. Toutefois, la CCNQ de l' ^{17}O doit être connue pour permettre une interprétation des paramètres de relaxation en terme de la dynamique du milieu, une information rarement disponible pour les acides aminés [72,73]. Nous entreprenons donc l'étude du GCE à la position de l'oxygène, dont la première étape sera présentée ici. Pour cet atome, la littérature n'est pas aussi abondante que dans le cas du ^2H et de l' ^{14}N . Les molécules étudiées ici sont le CO, H_2O , H_2CO et le $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Dans un premier temps, nous établirons le MNQ à la limite de la méthode KS-TFD PW91 en considérant plusieurs ensembles de base. Les CCNQ calculées seront comparées à celles obtenues des méthodes corrélées et aux valeurs expérimentales.

4.3.2 Les paramètres de calcul

La fonctionnelle d'échange-corrélation et les autres paramètres de calculs employés sont les mêmes que pour l'hydrogène et l'azote et sont décrits en annexe.

TABLEAU XXVI. Ensembles de base pour le calcul du GCE de l'oxygène.

patron	notation	description
1. (20X1/13X1/4X1)	<i>WT-D 4d</i>	Ensemble <i>well-tempered</i> de Huzinaga [75] avec $d=(2.5, 1.4, 0.35, 0.1)$.
2. (12,8x1/5,5x1/11)	<i>Reud 2d</i>	Ensemble (20s10p) de Schmidt et Ruedenberg [76] modifié par Eggenberger et al. [77] pour les calculs MP4(SDQ) du GCE de l' ^{17}O . $d=(1.40, 0.35)$ optimisées pour CO.
3. (20x1/10x1/11)	<i>Reud-D 2d</i>	Ensemble # 2 décontracté.
4. (20x1/10x1/4x1)	<i>Reud-D 4d</i>	Ensemble # 2 décontracté mais $d=(2.5, 1.4, 0.35, 0.1)$.
5. (13X1/8X1/4X1)	<i>VD-D 4d</i>	Ensemble de van Duijneveldt [78] décontracté $d=(2.5, 1.4, 0.35, 0.1)$.
6. (13X1/8X1/3x1)	<i>VD-D 3d</i>	Ensemble # 5 mais $d=(1.2, 0.3, 0.2)$.
7. (5,6X1/2,5X1/11)	IGLO-III	Ensemble de Kutzelnigg et al. [79]. $d=(1.4, 0.35)$
8. (11x1/7x1/11)	JMN1	Ensemble # 7 décontracté.

La liste des ensembles de base employés se trouvent au tableau XXVI. Il s'agit d'ensembles étendus, une caractéristique nécessaire pour le calcul du GCE [74,88].

4.3.3 Résultats

4.3.3.1 Le calcul du moment nucléaire quadrupolaire

Entre 1962 et 1978, des valeurs entre -30.1 et -24 mb ont été publiées [80]. Au centre, on trouve une convergence vers -26 mb. Les valeurs les plus récentes sont présentées au tableau XXVII.

Une des conclusions principales de Cummins *et al.* [80] est que la corrélation électronique contribue significativement au GCE; au niveau MCHF, la contribution de la corrélation électronique au GCE est 12.5 % [82]. La valeur proposée par Cummins *et al.* [80] est de -26.4 mb et elle vient d'un calcul sur le CO; avec le OH^- , le NQM est de -21.1 mb. La valeur calculée par Sundholm et Olsen [82]

TABLEAU XXVII. Le moment nucléaire quadrupolaire (mb) de l' ^{17}O .

méthode	molécule	MNQ	Ref.
Hartree-Fock numérique	CO	-25.78	[81]
CPF ^a	CO	-26.4	[80]
MCHF numérique	O	-25.58(22)	[82]

^a (11s,7p) $\rightarrow$ [6s,4p,2d,1f].

(-25.58(22) mb) s'approche probablement le plus de la valeur définitive.

Les GCE de l'oxygène dans le CO, H₂O et le H₂CO calculés avec divers ensembles de base et la fonctionnelle PW91 sont présentés au tableau XXVIII. La variation maximale entre les valeurs calculées est de 6 % pour le CO, 3 % pour le H₂O et 5 % pour le H₂CO. Pour le CO, la combinaison d'ensembles de base les plus étendus mène à un MNQ de -26.15 mb, une différence de 2 % par rapport à la valeur de Sundholm et Olsen [82]. L'emploi consécutif des ensembles de base *WT-D 4d*, *Reud-D 4d* et *VD-D 4d* ne change pas la valeur du MNQ par plus de 1 %. Cette séquence correspond à une réduction du nombre de fonctions primitives de type *s*, *p* et *d*. Par contre, la réduction du nombre de fonctions de type *d* amène une diminution de 5 % du MNQ. (calculs #2- #4). Le résultat avec l'ensemble #7 montre que la contraction de l'ensemble *Rued-D* a moins d'effet sur la valeur calculée que l'ajout de deux fonctions de polarisation de type *d*. La substitution de l'ensemble de base sur le carbone par des ensembles plus compacts (calcul #4-#6) modifie la valeur du MNQ par moins de 1 %. Pour H₂O et H₂CO, les ensembles de base les plus étendus conduisent à des MNQ de -24.94 mb et -25.60 mb, respectivement. Pour H₂O, les cinq premières combinaisons d'ensembles de base ne modifient pas significativement la valeur du GCE (moins de 1 %) alors que pour le H₂CO, le calcul #4 montre que deux fonctions de type *d* sur l'oxygène amènent une modification de 3 % du GCE par rapport à la valeur déterminée

avec les ensembles les plus étendus.

Le MNQ moyen, obtenu à partir du calcul de GCE dans le CO, H₂O et le H₂CO avec les combinaisons d'ensembles de base les plus étendus, est de -25.56 mb, une différence de moins de 0.1 % par rapport à la valeur de Sundholm et Olsen [82]. Ce MNQ correspond à la valeur limite calculée avec la méthode KS-TFD PW91. Elle sera employée pour calculer les CCNQ de l'¹⁷O. La convergence des valeurs du GCE en fonction des ensembles de base indique que le MNQ, à la limite de la méthode, devrait être plus grand (en valeur absolue).

4.3.3.2 La prédiction des constantes de couplage nucléaire quadrupolaire

Les CCNQ de l'¹⁷O dans CO, H₂O, H₂CO et C₂H₄O calculées avec la méthode KS-TFD PW91 avec les ensembles de base IGLO-III et des ensembles de base étendus et un MNQ de -25.56 mb sont présentées au tableau XXIX, avec les résultats de calculs Hartree-Fock et MP4(SDQ) [77], IC et MRSD-IC [83]. En raison des comparaisons entre les méthodes, il est important de mentionner que les calculs MP4(SDQ) de Eggenberger *et al.* [77] ont été faits avec un ensemble de base pour l'oxygène qui est calibré pour ce type de calcul et un MNQ qui a été déterminé en minimisant la déviation entre les CCNQ calculées et expérimentales soit -26.4 mb. Cette approche permet une compensation pour les erreurs dues aux ensembles de base incomplets, au traitement partiel de la corrélation électronique et aux effets vibrationnels. Au niveau MP4(SDQ), sans correction, le MNQ est de -24.03 mb. L'ensemble de base pour l'oxygène pour les calculs IC et MRSD-IC [83] est étendu et contient des fonctions de type *f*.

Les erreurs moyennes (EM) et les erreurs absolues moyennes (EAM) entre les valeurs calculées et expérimentales sont indiquées au tableau XXIX. Au niveau KS-TFD IGLO-III, l'EM et l'EMA sont de 5.0 et 6.2 %, respectivement. L'emploi

TABLEAU XXVIII. L'effet de l'ensemble de base sur les calculs KS-DFT PW91 du GCE (a.u.) et MNQ[†] (mb) de l'¹⁷O dans divers environnements moléculaires.

	ensembles de base	GCE	MNQ
CO (aa)	1.VD-D 4d(C)/WT-D 4d(O)	-0.7058	-26.15
	2.VD-D 4d(C)/Rued-D 4d(O)	-0.7095	-26.02
	3.VD-D 4d(C,O)	-0.7042	-26.21
	4.VD-D 2d(C)/Rued-D 2d(O)	-0.6710	-27.51
	5.VD 2d(C)/Rued-D 2d(O)	-0.6695	-27.57
	6.igloIII(C)/Rued-D 2d(O)	-0.6770	-27.26
	7.igloIII(C)/Rued 2d(O)	-0.6824	-27.05
	8.JMN1(C,O)	-0.6921	-26.67
	9.igloIII(C,O)	-0.6949	-26.56
H ₂ O (cc)	1.WT-D 4d(O)* /JMN1(H)	-1.7361	-24.94
	2.Rued-D 4d(O)/JMN1(H)	-1.7496	-24.75
	3.Rued-D 2d(O)/JMN1(H)	-1.7539	-24.69
	4.VD-D 4d(O)/JMN1(H)	-1.7654	-24.53
	5.Rued 2d(O)/igloIII(H)	-1.7516	-24.72
	6.JMN1(O,H)	-1.7929	-24.15
	7.igloIII(O,H)	-1.7912	-24.18
H ₂ CO (bb)	1.WT-D4d(O)* /VD-D4d(C)/JMN1(H)	-2.0535	-25.60
	2.Rued-D 4d(C,O)/JMN1(H)	-2.0510	-25.63
	3.VD-D 4d(C,O)/JMN1(H)	-2.0563	-25.56
	4.Rued-D 2d(O)/VD-D 2d(C)/JMN1(H)	-2.1070	-24.95
	5.Rued-D 2d(O)/igloIII(C,H)	-2.1603	-24.33
	6.Rued 2d(O)/igloIII(C,H)	-2.1611	-24.32
	7.igloIII (C,H,O)	-2.1590	-24.34

[†] Les CCNQ expérimentales sont trouvées au tableau XXIX. Les composantes les plus grandes, en valeur absolue, ont été utilisées.

TABLEAU XXIX. Calculs KS-TFD PW91 (IGLO-III et ensemble étendu*), IC, MRSD-IC, Hartree-Fock^a et MP4^b de la constante de couplage nucléaire quadrupolaire de l'¹⁷O ($Q = -26.56$ mb) dans des molécules.

molecule	TFD IGLO-III	TFD étendu	IC(SD)	MRSD-IC	MP4	HF	Exptl.
CO	4.1732	4.2610	4.4162	4.4186	4.07	4.4473	4.337±0.056 [84]
H ₂ O (cc)	10.7571	10.5074	10.587	10.486	10.08	11.204	10.175±0.067 [85]
H ₂ CO (bb)	12.9663	12.3178			12.18	12.24	12.35±0.52 [86]
C ₂ H ₄ O ^c (xx)	13.6552	13.5678			12.78	12.76	12.6±0.1 [87]
(zz)	-7.957	-7.9651			-7.42	-7.26	-7.4±0.1
(yy)	-5.698	-5.6027			-5.36	-5.50	-5.2±0.1
EM (%)	5.0	3.8	2.8	2.4	-0.7	2.6	
EAM (%)	6.2	4.4	2.8	2.4	2.3	3.6	

* *Rued-D 4d* sur O, *VD-D 4d* sur C et N et *JMN1* sur H.

^a Les calculs IC(SD), MRSD-IC et Hartree-Fock sont de la réf. [83]. Pour H₂O, la composante du tenseur est (yy).

^b Les calculs MP4 sont de la réf. [77].

^c ethylene epoxide.

des ensembles de base étendus réduit l'EM et l'EMA à 3.8 et 4.4 %, respectivement, en accord avec les résultats des calculs du GCE de l'azote. Les plus grandes déviations ont été calculées pour le C₂H₄O (7-9 %).

4.3.4 Conclusion

Les CCNQ de l'¹⁷O dans CO, H₂O, H₂CO et C₂H₄O calculées avec la méthode KS-TFD PW91, avec des ensembles de base IGLO-III et un MNQ de -25.56 mb, sont en bon accord avec les résultats des mesures expérimentales.

L'erreur moyenne est de 3.8 %. Le MNQ de -25.56 mb est un résultat moyen obtenu avec des ensembles de base étendus; la convergence des calculs en fonction des ensembles de base a permis d'établir que cette constante devrait être, à la limite du calcul KS-TFD PW91, plus grande (en valeur absolue). Cette valeur est en bon accord avec celles des calculs *ab initio* corrélés les plus récents. Les résultats présentés sont suffisamment précis pour permettre l'application des calculs KS-TFD PW91 IGLO-III, ou des ensembles étendus, au calcul des CCNQ de l' ^{17}O dans les acides aminés. La taille des ensembles de base n'est pas un inconvénient majeur puisque nous avons déjà démontré que la technique des ensembles de base localement concentrés peut être appliquée au calcul du GCE de l'hydrogène et de l'azote [74,88]. Dans ce domaine, l'avantage des calculs KS-TFD peut être appréciée puisque, même avec la technique des bases mentionnée précédemment, l'emploi de la méthode MP4(SDQ) n'est pas envisageable.

4.4 Conclusions

Les GCE à la position de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène, calculés par la méthode KS-TFD PW91 avec des ensembles de base appropriés, sont suffisamment exacts par rapport aux valeurs expérimentales pour être utiles dans l'attribution de la structure hyperfine et dans l'interprétation des spectres micro-onde et de d'autres expériences. De plus, les résultats indiquent que ces calculs pourront être appliqués à des systèmes plus complexes, tels les peptides, où les avantages de la méthode KS-TFD sauront être exploités.

CHAPITRE 5

La sensibilité de la constante de blindage sur l'ensemble de base

Dans ce chapitre, nous étendons l'application des ensembles de base KS-TFD LSD au calcul des constantes de blindage de quelques noyaux dans des environnements moléculaires. La constante de blindage conduit au calcul du déplacement chimique des noyaux en spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Parmi les noyaux étudiés, figureront le ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O et le ^{19}F qu'on retrouvera dans les molécules suivantes: CH_4 , C_2H_2 , H_2CO , CHF_3 , N_2O , NH_3 et le N_2 . Les résultats des calculs démontreront la sensibilité particulière de cette propriété en fonction de l'ensemble de base employé. En plus des ensembles KS-TFD LSD, nous avons choisi des ensembles de base de différentes origines qui seraient susceptibles d'être employés pour un calcul de **Mon-KS**. La décontraction partielle et complète de ces ensembles de base a fait ressortir une convergence de la constante de blindage vers une valeur limite établie par un ensemble de base étendu et, dans plusieurs cas, il reste encore un grand écart entre les valeurs limites et les valeurs expérimentales. Certains patrons de contraction sont susceptibles d'être employés. Dans plusieurs cas l'erreur entre la valeur calculée et la valeur limite calculée est moins de 5 %. Enfin, mentionnons que le calcul des constantes de blindage fournit un critère d'évaluation plus rigoureux pour les ensembles de base que le calcul des déplacements chimiques puisqu'il ne bénéficie pas des annulations d'erreurs.

5.1 Introduction

La RMN est une technique expérimentale très puissante en raison des renseignements qu'elle fournit sur la structure des molécules organiques, inorganiques et organométalliques et parce qu'elle permet l'étude de la cinétique, de la thermodynamique et de la dynamique de mécanismes dans les domaines de la chimie, de la physique, de la biochimie et de la médecine et cela pour des systèmes à l'état gazeux, liquide et solide. Les noyaux communément étudiés sont le ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , et le ^{31}P mais un bon nombre d'études existent aussi pour le ^{11}B , ^{17}O , ^{27}Al et le ^{29}Si [89]. L'interprétation des spectres RMN est toutefois souvent difficile et les calculs moléculaires des propriétés magnétiques telles la constante de blindage et les constantes de couplage détiennent alors un rôle de soutien très important. Ces calculs ont déjà été implantés dans la méthode Hartree-Fock et dans des méthodes corrélées alors que leur introduction dans le formalisme de la TFD est récent. Malkin *et al.* [90–92] ont élaboré une théorie qui a été implantée dans le logiciel deMon-KS [15]. Cette théorie ne sera pas présentée ici puisque l'objectif premier de ce chapitre est plutôt de déterminer l'effet des ensembles de base sur le calcul de la constante de blindage et puisqu'elle est présentée en détail aux références [90–92]. En bref, disons que la théorie, appelée SOS-DFPT (*Sum Over States-Density Functional Perturbation Theory*) fait appel à la théorie des perturbations et que des approximations doivent être faites afin de calculer les différences d'énergie entre l'état fondamental et les états excités. Il s'agit donc d'une approche qui va au-delà de celle proposée par Kohn et Sham [14]. Enfin, les calculs se feront avec des jauges individuelles pour les orbitales localisées qu'on retrouve sous l'acronyme IGLO (*Individual Gauges for Localized Orbitals*), à ne pas confondre avec les ensembles de base IGLO-II et IGLO-III qui ont été optimisés pour les calculs de propriétés magnétiques par Kutzelnigg [79].

Une analyse systématique de l'effet des ensembles de base sur le calcul des constantes de blindage dans le formalisme SOS-DFPT n'a jamais été faite. Les

premiers calculs furent faits principalement avec des ensembles de base optimisés au niveau Hartree-Fock [79]. Dans la première implantation de l'approche SOS-DFPT, soit la méthode perturbative non-couplée, Malkin *et al.* [90] avaient constaté que les ensembles de base KS-TFD LSD DZVP produisaient des résultats en aussi bon accord que ceux obtenus avec les ensembles IGLO-II, une conclusion qui n'a pas tenu lors du passage au formalisme couplé. Le but de cette étude est donc, en partie, d'expliquer la performance des ensembles de base KS-TFD LSD dans les calculs SOS-DFPT couplés. Bien que cette étude ne soit pas exhaustive, elle a permis de trouver une explication à ce comportement. A l'intérieur de la méthode KS-TFD PW91, la valeur limite de la constante de blindage sera établie avec l'ensemble de base le plus étendu, l'ensemble WT définit à la section suivante. Les constantes de blindage calculées seront aussi comparées aux valeurs expérimentales.

5.2 Les paramètres de calculs

Les ensembles de base orbitaire choisis pour cette étude sont les ensembles 6-31G* de Pople [17], les ensembles de Kutzelnigg [79], originalement proposés par Huzinaga [75] pour le formalisme Hartree-Fock mais modifiés pour les calculs de propriétés magnétiques, les ensembles de Schäfer [93] et un ensemble de base très étendu développé par Huzinaga [94]. Les patrons de contraction et le nombre de primitives sont présentés au tableau XXX. Bien que les ensembles IGLO-II et IGLO-III contenaient au départ des fonctions primitive de type f , elles ont été retirées puisque l'évaluation de leurs intégrales n'est pas possible dans deMonKS. L'ensemble étendu de Huzinaga [94] est du type *well-tempered* décrit au chapitre 2. Il est formé d'un nombre considérable de contractions de type s et p et, par conséquent, doit s'approcher d'un ensemble complet pour ce type de fonctions. Les ensembles de base auxiliaire ont été construits selon la procédure décrite précédemment à la section 2.5. Ces ensembles n'influencent pas le résultat

des calculs présentés dans ce chapitre.

Le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation est important puisque nous comparerons nos résultats à ceux des mesures expérimentales. Lors de calculs préliminaires, Malkin *et al.* [91, 92] ont suggéré l'emploi de la fonctionnelle d'échange-corrélation PW91 [22] puisqu'elle a donné le plus souvent des résultats en meilleur accord avec les mesures expérimentales, avec l'approximation LOC.1 pour la théorie des perturbations et les ensembles de base IGLO-II et IGLO-III. Nous avons utilisé cette fonctionnelle mais nous étudierons l'effet de l'emploi d'autres fonctionnelles sur la constante de blindage de ^{14}N dans N_2 . Nous nous sommes servis de la fonctionnelle locale VWN et des fonctionnelles non-locales BP et PP, décrites au chapitre 1. Une itération supplémentaire est ajoutée à la fin de la procédure SCF, durant laquelle le potentiel d'échange-corrélation est calculé sur une grille de plus grande dimension, afin d'améliorer les coefficients des orbitales moléculaires et les énergies orbitales. Enfin, les calculs moléculaires ont été faits en se servant des structures expérimentales.

5.3 Résultats

5.3.1 La constante de blindage du ^{13}C dans le méthane.

Les constantes de blindage du ^{13}C dans le méthane, telles que calculées avec les différents ensembles de base orbitale, sont présentées au tableau XXX. La valeur limite de la constante de blindage, calculée avec l'ensemble de base WT, est de 189.2 ppm ce qui représente une erreur absolue de 3 % par rapport à la valeur expérimentale. Avec tous les ensembles de base employés, la décontraction progressive des orbitales de valence amène une réduction importante de la constante de blindage et à une convergence vers la valeur limite, qui s'avère être, dans ce cas-ci, vers la valeur expérimentale. On remarque que la décontraction partielle des orbitales de type *s* doit être accompagnée d'une décontraction suffisante des

TABLEAU XXX. Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) du ^{13}C dans le méthane avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitalaire.

Ensembles de base	σ
<u>Hartree-Fock</u>	
6-31G*	236.7
6-1111G*	199.9
6-31G* décontractée	199.9
6-311G*	238.5
5-111111G*	201.8
6-311G* décontractée	201.8
<u>KS-TFD LSD</u>	
(621/41/1*) "DZVP"	230.6
(51111/2111/1*) "LSD1"	195.4
(621/41/1*) décontractée	192.3
(721/51/1*) "DZVP2"	230.9
(7111/411/1*) "TZVP"	219.8
(7111/3111/1*)	198.9
(61111/3111/1*)	198.7
(511111/21111/1*) "LSD2"	190.7
(4111111/21111/1*)	190.7
(721/51/1*) décontractée d=0.6	190.1
(721/51/1*) décontractée d=0.8	190.1
<u>Kutzelnigg</u>	
(51111/2111/1*) "IGLO-II"	195.4
(51111/2111/1*) décontractée "JMN0"	192.5
(5111111/211111/1*) "IGLO-III"	191.9
(5111111/211111/1*) décontractée+2d "JMN1"	191.6
<u>Schäfer</u>	
(5111/31/1*) "DZP"	238.3
(51111/311/1*) "TZP1"	212.3
(51111/2111/1*) "TZP3"	195.3
(511111/411/1*) "TZP2"	220.2
(611111/4111/1*) "QZP"	204.5
(611111/31/1*) "QZP2"	205.0
QZP décontractée "QZP3"	189.0
<u>Huzinaga</u>	
(20x1/13x1/1*) "WT"	189.2
<u>Exptl</u>	195.1 [95]

orbitales de type p pour qu'il y ait une modification appréciable des constantes de blindage.

Dans le cas de l'ensemble KS-TFD LSD DZVP, l'erreur entre la valeur calculée et la valeur limite est de 18 %; l'augmentation de la flexibilité de cet ensemble, apportée par l'ensemble LSD1, réduit la constante de blindage de 35 ppm et l'erreur à 3 %. La décontraction complète de l'ensemble DZVP n'engendre pas une modification significative de la constante de blindage par rapport au résultat LSD1. L'ensemble KS-TFD LSD TZVP offre déjà un meilleur accord (par rapport à la valeur limite) que l'ensemble DZVP; la décontraction partielle de cet ensemble, l'ensemble LSD2, réduit l'écart entre la valeur calculée et la valeur limite calculée à 1 %. La décontraction complète fait passer cette différence sous 1 %. La limite des ensembles KS-TFD LSD, calculée avec l'ensemble TZVP totalement décontracté et la fonctionnelle PW91, est de 190.1 ppm, en bon accord avec la valeur limite et à 3 % de la valeur expérimentale. Les ensembles de base JMN1 et QZP3 totalement décontractés conduisent à des constantes de blindage très semblables; 191.6 et 189.0 ppm, respectivement. A la limite de l'ensemble 6-311G* décontracté, la constante de blindage est légèrement plus élevée, 201.8 ppm. A part ce résultat, les constantes de blindage calculées à la limite de chacun des ensembles de base compacts ne sont pas très différentes (moins de 1 %) et sont en bon accord avec la valeur limite déterminée avec l'ensemble de base WT. La performance des ensembles de base IGLO-II et IGLO-III, par rapport à la valeur limite et expérimentale, est la même que celle obtenue avec les ensembles LSD1 et LSD2. Les ensembles LSD1 et IGLO-II, de même que les ensembles LSD2 et IGLO-III, ont le même patron de contraction. En résumé, l'emploi des ensembles de base compacts (6-31G*, 6-311G*, DZVP, TZVP, DZP etc.) entraîne des déviations importantes par rapport à la valeur limite et expérimentale. Les ensembles de base plus flexibles (LSD1, LSD2 IGLO-II, IGLO-III, JMN0, JMN1) améliorent l'accord avec la valeur limite, et par le même fait, avec la valeur expérimentale.

Les calculs de la constante de blindage du ^{13}C dans le méthane avec divers ensembles de base nous ont permis de constater que cette propriété est très sensible à l'ensemble de base et particulièrement au nombre de contractions employé pour décrire les orbitales de valence. Le calcul des constantes de blindage nécessite une certaine flexibilité de la part des orbitales de valence de type s et p . Il est intéressant de noter que, en relation avec les conclusions de Malkin *et al.* [91] sur l'emploi des ensembles KS-TFD LSD DZVP dans les calculs SOS-DFPT couplés, les ensembles IGLO-II et LSD1 mènent à la même constante de blindage. Les ensembles LSD auraient donc été employés avec des patrons de contraction trop compacts pour les calculs de constantes de blindage alors que les ensembles IGLO-II avaient déjà un certain degré de flexibilité. La taille de l'ensemble LSD1 en fait un ensemble intéressant pour les calculs moléculaires. Il servira donc, en plus des ensembles LSD2, IGLO-II et IGLO-III, pour les calculs de constantes de blindage des autres noyaux étudiés. Dans le cas de la constante de blindage du ^{13}C dans le méthane, les ensembles contractés et partiellement décontractés conduisent à une surestimation de la constante de blindage alors que les ensembles complètement décontractés mènent à une sous-estimation.

5.3.2 La constante de blindage du ^{13}C dans le C_2H_2 , H_2CO et le CHF_3 .

Les constantes de blindage du ^{13}C dans le C_2H_2 , H_2CO et le CHF_3 , calculées avec les ensembles LSD1, IGLO-II, TZP3, LSD2, IGLO-III, QZP3 et WT, sont présentées au tableau XXXI. Les trois premiers ensembles, ayant un patron (51111/2111/1*), forment la série A alors que les deux suivants, ayant un patron (511111/21111/1*), forment la série B et les deux derniers la série C. Dans tous les cas, l'emploi consécutif des ensembles de base des séries A, B et C fait converger les constantes de blindage vers les valeurs limites. Sauf pour le CHF_3 , où toutes les valeurs calculées sont sous la valeur expérimentale, les ensembles plus compacts conduisent à une surestimation de la constante de blindage par rapport à la valeur

expérimentale alors que les ensembles plus flexibles font passer les constantes sous les valeurs expérimentales, la surestimation étant plus importante que la sous-estimation. Les erreurs entre les valeurs calculées et les valeurs limites sont importantes entre les séries A et B alors qu'à l'intérieur des séries, les constantes ne sont pas significativement différentes. Les résultats démontrent donc un comportement uniforme en fonction d'un patron de décontraction des ensembles de base d'une même série.

Pour le C_2H_2 , la différence entre la valeur limite et la valeur expérimentale est de -5 % alors qu'elle est de 32 % pour le CHF_3 . Pour ces deux molécules, les plus petites déviations ont été calculées avec les ensembles de la série B, LSD2 en particulier, et l'ensemble QZP3 (1-2 %). Pour le H_2CO , les erreurs relatives à la valeur limite sont très grandes avec tous les ensembles de base mais il faut mentionner qu'il s'agit d'erreurs de quelques ppm avec les ensembles de la série B et QZP3.

5.3.3 La constante de blindage du ^{14}N dans le N_2O et le NH_3 .

Les constantes de blindage du ^{14}N dans le N_2O et le NH_3 sont présentées au tableau XXXII. Dans les deux cas, et comme pour le ^{13}C , l'utilisation consécutive des ensembles de base des séries A, B et C amène les constantes de blindage vers les valeurs limites et par le même fait, vers les valeurs expérimentales. Les ensembles de base de la série A conduisent à une sous-estimation des constantes de blindage dans le cas du NH_3 , alors que dans le cas du N_2O (pour les deux atomes d'azote), ils la surestiment (comme dans le cas du ^{13}C).

Pour le NH_3 , toutes les constantes calculées sont à 1-2 % de la valeur limite qui se situe elle-même à -5 % de la valeur expérimentale. Pour le N_2O , la différence entre les séries est plus marquée, les ensembles de la série B menant à des erreurs de 3-5 % par rapport à la valeur limite, elle-même à 0.2 % de la

TABLEAU XXXI. Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) du ^{13}C dans le C_2H_2 , H_2CO et le CHF_3 avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitalaire.

Ensembles de base	C_2H_2	H_2CO	CHF_3
(51111/2111/1*):			
LSD1	120.4	-0.9	60.0
IGLO-II	121.3	1.6	63.3
TZP3	120.6	0.6	62.1
(511111/21111/1*):			
LSD2	114.8	-9.4	53.9
IGLO-III	114.1	-10.1	55.0
QZP3	113.1	-11.1	52.7
WT	112.0	-13.2	51.8
Exptl	117.2 [95]	-1 $\pm$ 10 [96]	68.4 [97]

TABLEAU XXXII. Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) de ^{14}N dans le N_2O et NH_3 avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitale.

Ensembles de base	NH_3	N_2O
(51111/2111/1*):		
LSD1	249.6	109.0/29.01
IGLO-II	248.0	108.2/35.83
TZP3	247.4	106.6/37.49
(511111/21111/1*):		
LSD2	247.8	104.6/19.34
IGLO-III	254.2	104.2/13.15
QZP3	246.6	99.15/17.84
WT	251.2	99.27/13.50
Exptl.	264.5 [98]	99.5/11.3 [99]

valeur expérimentale. On observe une sensibilité particulière pour un des deux atomes d'azote.

5.3.4 La constante de blindage du ^{17}O dans H_2O , H_2CO , et N_2O .

Les constantes de blindage de ^{17}O dans H_2O , H_2CO , et N_2O sont présentées au tableau XXXIII. Pour les trois systèmes, on observe une convergence des constantes de blindage vers les valeurs limites avec l'augmentation du patron de décontraction des ensembles de base. Les déviations entre les valeurs limites et les valeurs expérimentales sont de 9, 5 et -15 %, respectivement, pour H_2O , H_2CO et N_2O . Dans le cas de H_2CO , on doit toutefois noter que l'erreur sur la

valeur expérimentale est plus grande que celle calculée entre les valeurs limites et expérimentale. Pour H_2CO et N_2O , la convergence vers la valeur limite se fait au détriment de la convergence vers la valeur expérimentale. Il est possible que les effets de base incomplète soient plus grands pour l'oxygène mais il s'agit plus probablement du modèle SOS-DFPT PW91 qui est en cause.

Pour H_2O , les erreurs par rapport à la valeur limite sont moins de 3 % pour l'ensemble des bases. Pour les trois molécules, après l'ensemble QZP3, les ensembles de la série B, l'ensemble LSD2 en particulier, conduisent au meilleur accord par rapport à la valeur limite. Pour H_2O et N_2O , les ensembles IGLO-III mènent aux résultats les plus près des valeurs expérimentales mais ils doivent être considérés avec soin puisqu'ils s'éloignent des valeurs limites.

5.3.5 La constante de blindage du ^{19}F dans le CHF_3 et le HF .

Les constantes de blindage du ^{19}F dans le CHF_3 et le HF sont présentées au tableau XXXIV. Pour le CHF_3 , la sensibilité à l'ensemble de base est très grande. Les valeurs extrêmes calculées sont 259 ppm (LSD1) et 174 ppm (WT), une différence de 33 %. L'écart entre la valeur limite et la valeur expérimentale est de -15 %. La constante calculée avec l'ensemble QZP3 est la plus près de la valeur limite, suivi de celles obtenues avec les ensembles de la série B. La constante calculée avec l'ensemble IGLO-III est à 6 % de la valeur expérimentale.

Pour HF , les valeurs convergent vers la valeur limite, qui est elle-même à 1 % de la valeur expérimentale. La plus grande différence, par rapport à la valeur limite, est de 2 %, un résultat contrastant par rapport à celui du CHF_3 . Pour les deux systèmes, les plus petites erreurs par rapport aux valeurs limites sont fournies par l'ensemble LSD2.

TABLEAU XXXIII. Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) de ^{17}O dans H_2O , N_2O et H_2CO avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitale.

Ensembles de base	H_2O	H_2CO	N_2O
(51111/2111/1*):			
LSD1	314.1	-375.5	185.4
IGLO-II	307.3	-380.2	181.3
TZP3	307.8	-379.1	177.6
(511111/21111/1*):			
LSD2	313.8	-392.0	183.8
IGLO-III	321.9	-383.4	188.4
QZP3	310.5	-397.1	175.3
WT	315.0	-395.5	174.5
Exptl.	344.0 [99]	-375 $\pm$ 150 [100]	200.5 [99]

TABLEAU XXXIV. Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) du ^{19}F dans HF, CH_3F et CHF_3 avec la méthode SOS-DFPT PW91 et divers ensembles de base orbitalaire.

Ensembles de base	HF	CHF_3
(51111/2111/1*):		
LSD1	405.4	259.2
IGLO-II	397.3	254.6
TZP3	409.3	258.7
(511111/21111/1*):		
LSD2	406.3	183.8
IGLO-III	410.6	188.4
QZP3	402.1	175.3
WT	404.6	174.5
Exptl.	410 ± 6 [101]	200.5 [102]

5.3.6 L'effet des fonctionnelles d'échange-corrélation sur la constante de blindage du ^{14}N dans le N_2 .

Nous avons examiné le comportement des ensembles de base lors du calcul de la constante de blindage de ^{14}N dans N_2 avec la méthode SOS-DFPT en employant diverses fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces résultats sont présentés au tableau XXXV et à la figure 1. D'abord, les ensembles de base se comportent de la même façon avec les différentes fonctionnelles, une conclusion très importante. Avec les fonctionnelles non-locales, la figure 1 illustre très bien ce point. La fonctionnelle locale VWN mène à une sous-estimation de la constante de blindage alors que les fonctionnelles non-locales n'ont pas de comportement systématique. La constante de blindage, calculée avec l'ensemble de base WT, se rapprochant la plus de la valeur expérimentale est donnée par la fonctionnelle PW91.

5.3.7 Conclusions

Les constantes de blindage du ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O et du ^{19}F dans divers environnements moléculaires ont été calculées à l'intérieur du formalisme SOS-DFPT avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PW91 et divers ensembles de base orbitalaire. La valeur limite de chaque constante de blindage a été établie avec des ensembles de base étendus formés de primitives gaussiennes de type s , p et d . Pour tous les systèmes étudiés, on a observé une convergence de la valeur calculée avec l'emploi consécutif d'ensembles de base ayant les patrons de contraction suivants: (51111/2111/1*) ou série A, (511111/21111/1*) ou série B, (11x1/4x1/1*) ou série C et (20x1/13x1/1*) ou WT, l'ensemble employé pour calculer la valeur limite de la constante de blindage. Pour le ^{13}C et le ^{14}N , les écarts entre les valeurs limites et les valeurs expérimentales sont en dessous de 5 % sauf pour le CHF_3 (32 %) et le N_2O (16 %). Pour le ^{17}O , ils sont de 5, 10 et -15 % alors que pour le ^{19}F , ils sont de 1 et -15 %. Pour tous les noyaux, à part le ^{17}O , la

TABLEAU XXXV. Calcul de la constante de blindage, σ , (ppm) de ^{14}N dans N_2 avec la méthode SOS-DFPT, plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation et ensembles de base orbitale.

Ensembles de base	PW91	PP	BP	VWN
(51111/2111/1*):				
LSD1	-53.7	-59.0	-57.0	-67.7
IGLO-II	-54.4	-60.7	-58.0	-69.1
TZP3	-60.6	-67.9	-64.6	-76.4
(511111/21111/1*):				
LSD2	-63.7	-70.1	-67.3	-77.0
IGLO-III	-55.5	-61.4	-59.5	-66.5
QZP3	-62.3	-67.0	-65.3	-74.4
WT	-61.1	-66.5	-65.3	-73.8
Exptl.	-61.6 [103]			

convergence des constantes de blindage calculées vers les valeurs limites se fait aussi vers les valeurs expérimentales; les ensembles construits forment donc une base sur laquelle il est possible d'améliorer les résultats. Cet aspect sera discuté plus loin.

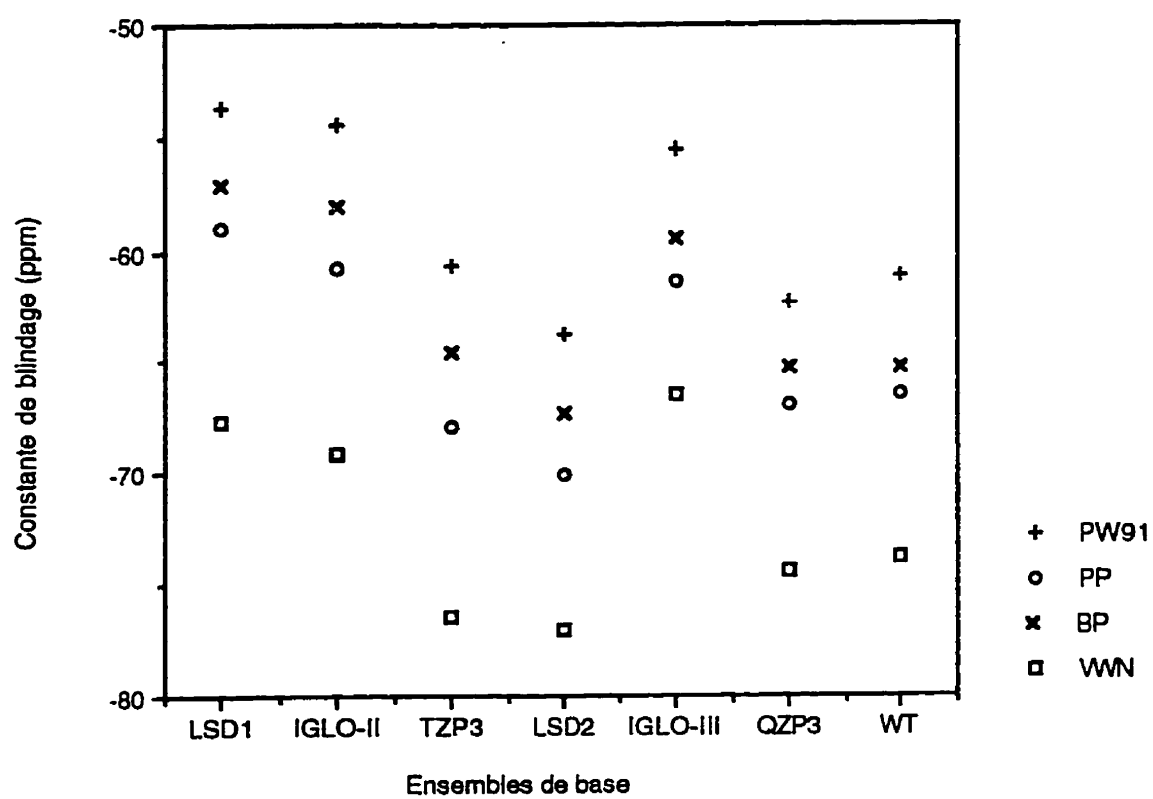
Les ensembles de base compacts sont totalement inadéquats dans leurs descriptions de cette propriété. Les ensembles de base de type DZVP et TZVP de diverses provenances, 6-31G* et d'autres, entraînent des écarts importants avec les valeurs limites et les valeurs expérimentales. L'ensemble de base doit avoir une certaine flexibilité, comme celle donnée par les ensembles énumérés ci-haut. L'augmentation du nombre de contractions amène une diminution de la constante de blindage. Nous avons démontré que les ensembles de base KS-TFD LSD peuvent être appliqués au calcul des constantes de blindage lorsque le nombre de contractions est suffisamment grand. Le patron des ensembles LSD2 et IGLO-III s'est avéré être un bon choix dans plusieurs cas. Les constantes de blindage du ^{14}N dans N_2 , calculées avec la fonctionnelle VWN, sont toutes plus petites que les constantes expérimentales. Les fonctionnelles non-locales ne démontrent pas de comportement régulier i.e. elles conduisent à des surestimations et à des sous-estimations par rapport aux valeurs limites et expérimentales.

Les valeurs limites des constantes de blindage restent souvent loin des valeurs expérimentales. Nous n'avons donc pas trouvé la limite de la propriété calculée. La conséquence la plus importante de cette observation est qu'il est impossible de recommander un ensemble de base compact spécifique pour le calcul des constantes de blindage des noyaux étudiés dans ce travail. Il est donc préférable d'employer un ensemble de base flexible; dans le cas de calculs sur des molécules de grande taille, la technique d'ensembles de base localement concentrés pourra servir afin de réduire le temps de calcul (voir les résultats présentés au chapitre 4 sur l'emploi de cette technique pour le calcul du gradient du champ électrique au noyau). Deux aspects concernant la construction des ensembles de base restent

encore à être étudiés: l'augmentation du nombre de fonction de polarisation de type d et l'effet des fonctions de moment angulaire plus grand que deux. Au niveau Hartree-Fock, le calcul des constantes de blindage se fait avec des ensembles de base contenant des fonctions de type f . Il faut aussi mentionner que les ensembles de base employés représentent l'atome dans son état fondamental alors que le calcul des constantes de blindage implique des états excités ce qui pourrait aussi être une source d'erreur.

Bien que l'application de la théorie SOS-DFPT [90–92] au calcul des propriétés magnétiques soit récente, et qu'une mise à l'essai plus étendue en fonction des ensembles de base et des approximations au niveau de la théorie est nécessaire, elle a déjà conduit à des déplacements chimiques calculés en bon accord avec ceux calculés avec des méthodes *ab initio* post-Hartree-Fock sophistiquées et avec les valeurs expérimentales [92], et ce même pour les cas difficiles. Le calcul des constantes de blindage est une mise à l'essai rigoureuse de la théorie.

FIGURE 1. Effet simultané des fonctionnelles d'échange-corrélation et des ensembles de base orbitales sur la constante de blindage de ^{14}N dans le N_2 .



CHAPITRE 6

Etude structurale de fragments de silicates, de titanosilicates et molécules apparentées

Dans ce chapitre, nous concluons la mise à l'essai des ensembles de base KS-TFD par une étude des propriétés structurales de fragments modèle de silicates et de titanosilicates ainsi que de molécules apparentées. Les propriétés catalytiques des silicates et des zéolites sont des phénomènes locaux ce qui explique, en partie, le succès des calculs moléculaires dans ce domaine mais aussi les difficultés rencontrées par les techniques expérimentales. Après une introduction décrivant divers aspects des silicates et des zéolites, suivi d'une énumération des paramètres pour les calculs KS-TFD, nous présenterons les résultats des calculs préparatoires sur l'acide orthosilicique, le silanol, le disiloxane et le cyclodisiloxane qui comprennent les structures d'équilibre et les modes normaux vibrationnels. Ces calculs permettent d'établir un niveau de confiance pour les calculs sur les fragments de silicates et de titanosilicates, des matériaux aux propriétés catalytiques étonnantes mais très peu caractérisés. Après un survol des travaux expérimentaux et théoriques, nous présenterons les modèles qui ont été construits dans le but d'étudier la position et la coordination du titane dans le réseau. Les fragments employés sont de type couche-2 et impliquent des liaisons au sommet ou en coin (*corner*) et des liaisons de type *edge*. Les structures moléculaires et les modes normaux ont été calculés.

6.1 Introduction

La silice et les silicates sont parmi les composés chimiques les plus abondants sur la terre et leur étude est couverte par la minéralogie, la chimie et la physique de l'état solide. Les silicates sont des composés formés d'ions SiO_4^{4-} dans lesquels les atomes de silicium se trouvent en position de coordination tétraédrique. Les unités de base, dont le plus simple est l'orthosilicate SiO_4^{4-} , polymérisent pour former des structures en chaîne dont la diversité dépend de l'arrangement des différentes unités relativement au partage des extrémités du tétraèdre. Les chaînes s'organisent ensuite côte à côte en structure de type feuillet dans un réseau tridimensionnel. Lorsque quatre unités de base formant un carré pointent dans la même direction, la structure complexe contiendra des tunnels et des cavités; ce sont les zéolites. Les carrés se regroupent par groupe de six pour donner des cubooctaèdres dont l'assemblage caractérise la zéolite. La grande majorité des zéolites sont de synthèse, la faujasite étant un exemple de zéolite naturelle. Les structures formées par un rassemblement différent de quatre unités de base sont des silicates. Dans les zéolites de synthèse, les atomes de silicium peuvent être remplacés par d'autres atomes tels l'aluminium, le calcium, le magnésium et le titane. Dans certains cas, cette substitution conduit à une structure isomorphe alors que dans d'autres, des changements structuraux se produisent afin de conserver la neutralité du système.

Les zéolites doivent leur importance à leur très grande utilité dans les processus industriels. Les tunnels et les cavités sont accessibles à partir de l'extérieur du crystal, ce qui permet à des ions ou à des petites molécules d'entrer. Il en résulte d'excellents échangeurs d'ions. De plus, les zéolites de synthèse étant faites sur mesure, la taille des cavités est contrôlée, ce qui permet la sélection des composés et, à ce titre, on les qualifie de tamis moléculaire [104]. L'application la plus importante reste au niveau de la catalyse des réactions pétrochimiques; la cavité très polaire est formée en alternance de sites riches et pauvres en électron, ce qui

permet l'induction de réactions organiques initiées par des mécanismes polaires. Ce sont aussi des catalyseurs acide-base.

La caractérisation structurale est un aspect difficile de l'étude des zéolites. En effet, il existe très peu de données sur les unités de base TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}, \dots$). Ce type d'information pourrait mener à une meilleure compréhension des mécanismes de catalyse et avoir des conséquences importantes. La technique de la diffraction des rayons-X est souvent incapable de différencier les atomes de silicium de ceux d'aluminium des fragments Si-O-Si et Si-O-Al^{-1} des silicates et zéolites. Il est aussi difficile de connaître la structure des sites actifs pour la catalyse puisque ceux-ci sont formés de groupements hydroxyles $\text{R}_3\text{-SiOH} \cdot \text{Al-R}_3$ et que la diffraction des rayons-X ne permet pas la détermination de la position des hydrogènes. La diffraction des neutrons peut être employée mais elle requiert des cristaux de grande taille, ce qui limite souvent son utilisation. Enfin, les sites à la surface des zéolites, tel les hydroxyles, ne sont pas détectés en raison de leur faible concentration. Pour ces systèmes, l'absorption et la diffusion des rayons infrarouges sont des techniques auxquelles on a souvent recours puisqu'elles permettent de détecter la présence de certains groupements, tels les O-H, et donnent un spectre caractéristique pour chaque type de structure [105]. Dans les silicates pures, les modes d'élongations asymétriques et symétriques se trouvent dans les régions $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ et $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, respectivement [106].

Les études théoriques détiennent un rôle très important dans l'étude de ces composés. Pour les molécules à l'état gazeux, les calculs *ab initio* permettent de déterminer la structure moléculaire locale, telle celle des sites actifs, les fréquences vibrationnelles et les propriétés électroniques en plus de la réactivité et des forces intermoléculaires. La structure locale et les propriétés des sites actifs sont rarement obtenues de façon précise expérimentalement et cette approche s'est avérée utile dans plusieurs cas [104]. La difficulté principale associée à l'application des méthodes quantiques aux problèmes de l'état solide est la di-

mension infinie de ces matériaux. Pour cette raison, il est nécessaire de recourir à des modèles tels les agrégats d'atomes ou d'ions ou à des modèles obtenus par la fragmentation d'une partie du solide. Les terminaisons des liaisons orientées sont alors saturées avec des atomes d'hydrogène et on néglige, ou traite partiellement, l'effet causé par les atomes avoisinants. On retrouve dans la littérature plusieurs compilations des calculs moléculaires (voir la bibliographie de la référence [104]), les premières études *ab initio* sur les zéolites datent du début des années 1980 [104].

Les premiers calculs furent réalisés sur des fragments de type TO_4 et TOT. Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont déjà été appliquées avec succès à des problèmes étudiés par la physique de l'état solide [107, 108] et, plus récemment, aux problèmes des zéolites [109–111]. Dans ce domaine, les calculs suivent deux courants parallèles. D'une part, en raison de la croissance rapide de la capacité des ordinateurs, la taille des modèles ne cesse d'augmenter. On traite maintenant jusqu'à cinq ou six tétraèdres avec, par exemple, des ensembles de base DZVP au niveau MP2. D'autre part, des calculs *ab initio* très sophistiqués, avec des ensembles de base plus étendus et incluant un traitement poussé de la corrélation électronique, sur des molécules telles l'acide orthosilicique, le disiloxane et l'acide disilicique continuent de servir de modèles pour certains fragments de zéolites.

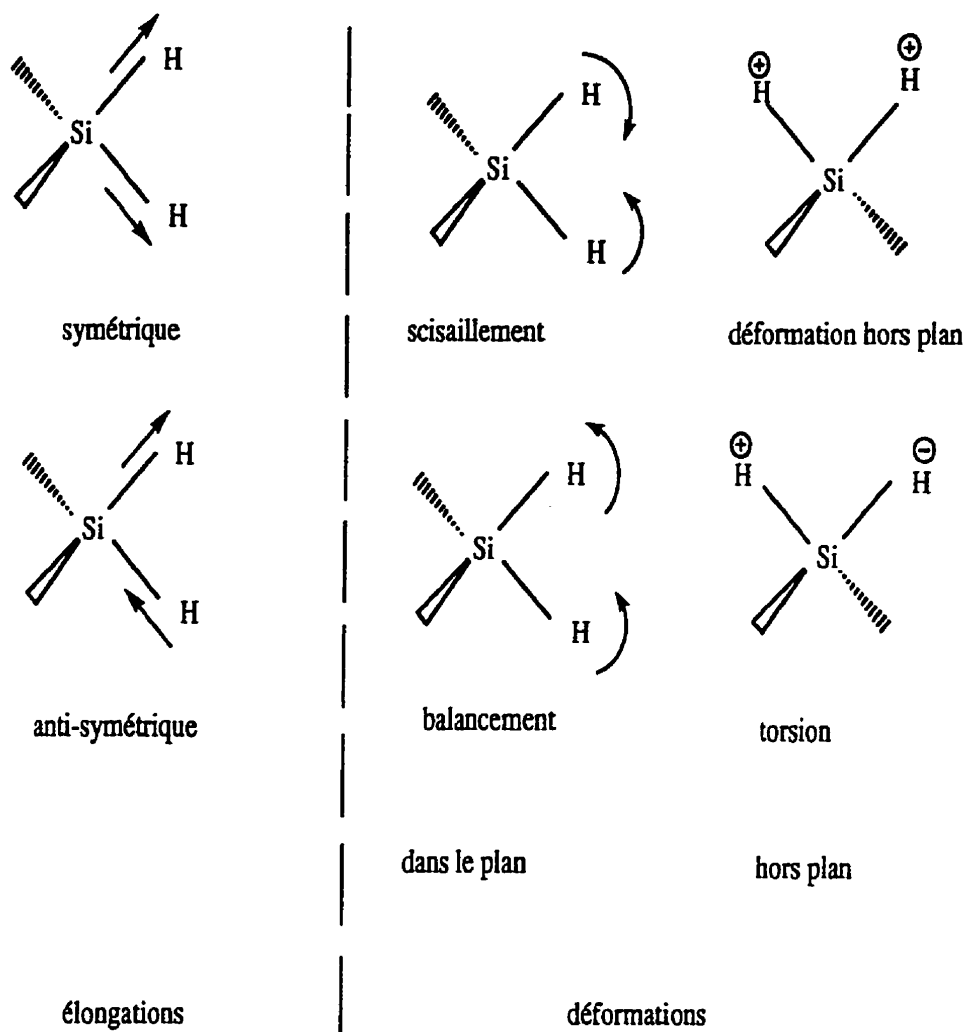
Deux types d'erreurs affectent les calculs *ab initio* sur les modèles de solide: les erreurs reliées aux approximations inhérentes à la méthode quantique et celles causées par le remplacement du solide par un modèle fini. Alors, comment est-il possible de faire des prédictions fiables? Les études théoriques précédentes ont permis d'élaborer quelques règles [104]. Les erreurs de la première catégorie peuvent être mesurées en étudiant un ensemble de molécules possédant une structure électronique semblable à celle du modèle étudié et pour lesquelles il existe des données expérimentales ou théoriques, ou les deux, fiables avec les

paramètres qui serviront à l'étude du modèle. La comparaison avec le résultat exact permettra de déterminer le type de résultat auquel on doit s'attendre et, possiblement, de dériver des facteurs de correction pour les propriétés calculées. Nous consacrerons une section de ce chapitre à ce genre de calculs que nous avons qualifié de calculs préparatoires. Nous y présenterons les résultats de nos calculs sur l'acide orthosilicique, sur le silanol, le disiloxane et le cyclodisiloxane, des systèmes communément étudiés dans le domaine des zéolites. Selon Sauer [104], une étude systématique et complète débute par la création d'un ensemble de modèles de complexité croissante, a recours à des paires théorie/ensembles de base de confiance croissante et comprend l'étude de plus petits modèles avec les différents niveaux de théorie définis par les paires théorie/ensembles de bases. Dans la deuxième partie de ce chapitre, suite aux calculs préparatoires, nous avons construit un ensemble de modèles nous permettant d'étudier la structure moléculaire de fragments de silicates et des titanosilicates.

6.2 Les paramètres des calculs KS-TFD et les molécules étudiées

Tous les calculs ont été faits avec deMon-KS [15]. Pour les calculs préparatoires, diverses fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été employées pour le calcul des structures à l'équilibre: la fonctionnelle locale VWN et les fonctionnelles non-locales BP, PP et PW91, définies au chapitre 1. Les structures à l'équilibre des modèles de type couche-2 ont été calculées exclusivement avec la fonctionnelle VWN. Lors du processus SCF, le critère de convergence pour l'énergie était de 1×10^{-6} hartree. Le paramètre pour le mélange des coefficients des vecteurs SCF est de 0.20. Les ensembles de base pour la représentation des orbitales atomiques et les ensembles de base auxiliaire sont les ensembles KS-TFD LSD présentés au chapitre 2. Pour le titane, le silicium, l'oxygène et l'hydrogène, ces ensembles sont DZVP, DZVP2, DZVP2 et DZVPP, respectivement, alors que pour les ensembles de base auxiliaire, il s'agit de (5,5;5,5), (5,4;5,4), (4,4;4,4) et

FIGURE 2. Représentation schématique des vibrations d'élongation et de déformation.



(3,1;3,1), respectivement. Une grille *FINE* a servi pour l'intégration numérique de l'échange et de la corrélation. Les techniques du gradient de l'énergie employées pour le calcul des structures à l'équilibre sont BFGS et *steepest descent* [65]. Les corrections de Versluis ont été apportées au calcul du gradient. Le critère de convergence pour l'optimisation de géométrie est une norme du gradient inférieure ou égale à 1×10^{-5} (hartree/bohr).

Les analyses vibrationnelles sur les molécules des calculs préparatoires et sur les fragments modèle ont été faites avec la fonctionnelle VWN sauf pour le modèle silicate-*edge* où la fonctionnelle PP a été employée. La matrice Hessienne a été calculée par une différentiation numérique des gradients à deux géométries, obtenues en faisant des déplacements positifs et négatifs de 0.02 bohr de part et d'autre de la structure d'équilibre. La visualisation des modes normaux s'est faite avec le logiciel XMOLE [112], option *ANIMATE*. Les données employées par ce logiciel sont une série de structure en coordonnées cartésiennes générées à partir de la structure à l'équilibre et de la définition des coordonnées normales en terme des déplacements cartésiens; pour chaque mode normal, les structures sont obtenues en faisant des déplacements (positifs et négatifs) le long des coordonnées du mode. La description des modes normaux a été faite selon les schémas de la figure 2. Les notations ν_s et ν_a ont été employées pour représenter les modes d'élongation symétriques et asymétriques alors que pour les modes de déformation, scissaillement (*scissoring*), balancement (*rocking*), déformation hors plan (*wagging*) et torsion (*twisting*), δ_s , δ_r , δ_w et δ_t ont été utilisées.

6.3 Les calculs préparatoires

TABLEAU XXXVI. L'énergie[†] totale (hartrees) KS-TFD LSD VWN des molécules optimisées servant aux calculs préparatoires.

molécule	énergie totale
Si(OH) ₄	-589.82761071
H ₃ Si(OH)	-365.44246565
H ₃ Si-O-SiH ₃	-657.81775326
(H ₂ SiO) ₂	-728.62270860
Ti(OH) ₄	-1148.85800118

[†] L'énergie d'échange-corrélation a été calculée par une intégration numérique avec la fonctionnelle VWN.

6.3.1 Si(OH)₄ et le Ti(OH)₄

La structure de l'acide orthosilicique isolé n'a pas encore été déterminée en raison de sa forte tendance à la polymérisation. Les études théoriques sur cette molécule sont donc très pertinentes puisqu'il s'agit du tétraèdre de base entrant dans la formation des silicates. Cette molécule sert aussi de modèle pour les groupes silanol présents à la surface des zéolites. Beaucoup de calculs Hartree-Fock [105, 113-115] ont été faits sur cette molécule avec des ensembles de base de taille diverse. Sauer [104] en a fait une rétrospective. Les paramètres structuraux KS-TFD LSD VWN, illustrée à la figure 3, ainsi que ceux de deux structures Hartree-Fock [114], sont présentés au tableau XXXVII. Il existe une structure expérimentale rayons-X pour le cyclohexylsilanetriole, une molécule qui a un squelette de symétrie tétraédrique et qui s'apparente donc à celle de l'acide orthosilicique; la distance interatomique Si-O y est de 1.637 pm. Un spectre de diffraction électronique a été enregistré pour le tétraméthoxysilane, Si(OCH₃)₄; la symétrie est S₄, légèrement aplatie le long de l'axe, la distance Si-O est 1.613 Å et les angles O-Si-O et Si-O-C sont 115.5° et 122.3°, respectivement. L'énergie totale

TABLEAU XXXVII. Structure à l'équilibre de l'acide orthosilicique calculées par la méthode KS-TFD LSD VWN et Hartree-Fock[†] 6-31G* et 6-31G** (longueur de liaison en Å et angle en degré).

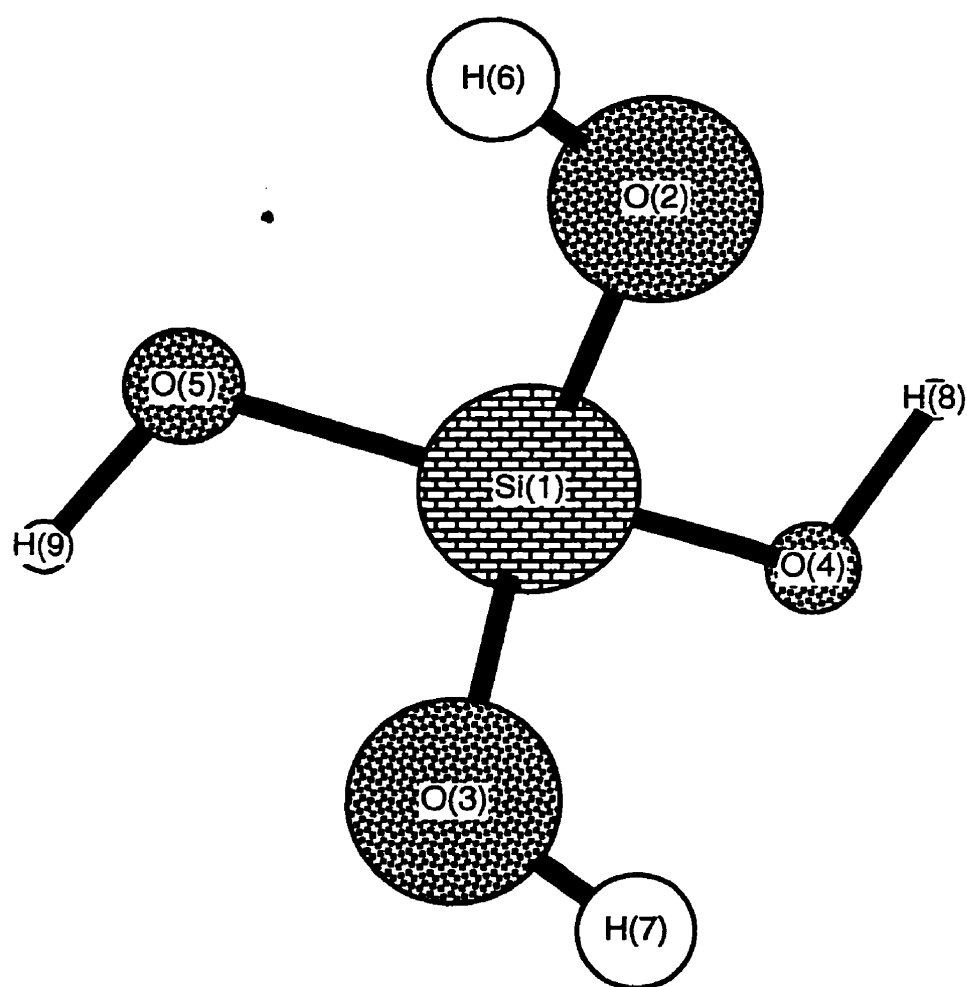
	KS-TFD DZVP	HF 6-31G*	HF 6-31G**
r(Si-O)	1.64	1.629	1.626
r(O-H)	0.98	0.947	0.942
θ (H-O-Si)	116	117.2	118.8
θ_1 (O-Si-O)	105.9	106.4	106.6
θ_2 (O-Si-O)	117	115.8	115.4
Symétrie		S ₄	S ₄

[†] Réf [114].

de la molécule dans sa structure optimisée, ainsi que celle des autres molécules servant aux calculs préparatoires, est inscrite au tableau XXXVI.

La distance Si-O calculée au niveau KS-TFD et Hartree-Fock est, à toutes fins pratique, la même, en plus d'être en accord avec la mesure de diffraction des rayons-X, alors que la distance O-H est beaucoup plus longue au niveau KS-TFD. Les protons de Si(OH)₄ permettent plusieurs conformations, les deux plus symétriques faisant parti des groupes D_{2d} et S₄. Le calcul Hartree-Fock 6-31G* [114] prédit une structure S₄ avec un angle de torsion de 33°; elle est un minimum sur la surface d'énergie potentielle alors que la structure D_{2d} correspond à un point de selle. La barrière rotationnelle entre ces deux structures au niveau Hartree-Fock 6-31G* [116] est de 13.8 kJ/mol et de 13.4 kJ/mol au niveau 6-31G** [117]. Dans la structure D_{2d}(s), les deux angles O-Si-O opposés (dans les plans de symétrie) sont plus petits que les quatre autres angles O-Si-O et le tétraèdre est allongé le long de l'axe S₄. Pour la structure S₄, le contraire se produit; les deux angles O-Si-O opposés sont plus grands et le tétraèdre est aplati. Au niveau Hartree-Fock,

FIGURE 3. Structure optimisée de $\text{Si}(\text{OH})_4$.



deux angles sont calculés soient 106° et 115° . L'optimisation KS-TFD conduit aussi à une structure de symétrie S_4 ; les deux angles O-Si-O sont de 106° et 117° . Le calcul des fréquences des modes normaux vibrationnels a permis de confirmer qu'il s'agit d'un minimum; toutes les fréquences, reproduites au tableau XXXVIII, sont réelles.

Les deux fréquences les plus intenses se trouvent à 999 et 1002 cm^{-1} et correspondent à des modes d'élongation asymétrique $\nu_a(\text{O-Si-O})$. Il y a une élongation $\nu_a(\text{SiO}_4)$ à 928 cm^{-1} alors que le mode symétrique correspondant $\nu_s(\text{SiO}_4)$ se trouve à 760 cm^{-1} . Par rapport au spectre vibrationnel des silicates pures (les mesures expérimentales sont rapportées à la section 6.5.2), les modes calculés se trouvent dans la bonne région du spectre. Un modèle aussi simple que l'acide orthosilicique est donc capable de faire ressortir les modes d'élongation impliquant les atomes TO_4 . Les modes de déformation $\delta(\text{O-Si-O})$ ont été calculés dans la région $395\text{-}151\text{ cm}^{-1}$. Les modes impliquant les groupements hydroxyles sont isolés par rapport aux autres et se trouvent au-dessus de 3800 cm^{-1} mais aussi dans les régions caractéristiques des autres modes.

La structure moléculaire du $\text{Ti}(\text{OH})_4$ a été calculée par la méthode KS-TFD VWN DZVP. Les informations recueillies se trouvent aux tableaux XXXVI et XLV. Ce composé n'a pas été isolé et la structure présentée ne sert qu'à fournir une évaluation de l'effet de la substitution du silicium par le titane dans un site tétraédrique. La substitution a engendrée une élongation importante de $0.16\text{ \AA}$ de la liaison T-O par rapport à la même liaison dans le $\text{Si}(\text{OH})_4$. Les résultats de d'autres calculs seront présentés à la section 6.5.3.

6.3.2 HOSiH_3

Le silanol est une des molécules servant à la modélisation des groupements hydroxyles terminaux présents dans la silice et les zéolites [114]. Ces sites à la

TABLEAU XXXVIII. Fréquences (cm^{-1}), intensités (km/mol) et description des modes normaux de l'acide orthosilicique.

mode	fréquence	intensité	description
1.	151	28.934	$\delta_s(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
2.	170	177.119	$\delta_t(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
3.	250	18.981	$\delta_s(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
4.	269	16.389	$\delta_s(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
5.	281	5.678	$\delta_s(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
6.	327	5.416	$\delta_s(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H})$.
7.	343	96.750	$\delta_w(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H})$.
8.	349	88.317	$\delta_w(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H})$.
9.	395	228.029	$\delta_s(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-H})$.
10.	760	0.202	$\nu_s(\text{SiO}_4)$.
11.	789	49.091	$\delta_r(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
12.	797	191.715	$\delta_r(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
13.	800	234.230	$\delta_r(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
14.	807	215.057	$\delta_r(\text{O-H}) + \nu(\text{O-H})$.
15.	928	152.327	$\nu_a(\text{SiO}_4)$.
16.	999	283.613	$\nu_a(\text{O-Si-O})$.
17.	1002	282.931	$\nu_a(\text{O-Si-O})$.
18.	3813	163.793	$\nu(\text{O-H})$.
19.	3814	111.953	$\nu(\text{O-H})$.
20.	3817	46.279	$\nu(\text{O-H})$.
21.	3820	64.934	$\nu(\text{O-H})$.

surface des solides, qui sont des donneurs ou des accepteurs de protons, sont à l'origine de l'acidité en catalyse hétérogène; chez les silicoaluminés amorphes et les zéolites, les groupements hydroxyles sont responsables de l'acidité de Brønsted qui est généralement corrélée aux propriétés catalytiques du matériau [105]. Cette corrélation est difficile à caractériser en raison de la nature complexe des réactions dont la description requiert une connaissance des propriétés structurales, électroniques et collectives des solides et des molécules avec lesquelles ils entrent en interaction [105]. En utilisant le silanol comme modèle, les effets dus aux interactions à longue distance, tels la géométrie de la surface et la dimension de la cage des zéolites, ne sont pas considérés. La structure du silanol n'a pas encore été déterminée expérimentalement en raison de sa condensation rapide; par contre, on compte plusieurs études théoriques; parmi celles-ci, nous avons reproduits, au tableau XXXIX, les structures obtenues avec la méthode Hartree-Fock [105, 118, 119], MP2 [120], CPF [119], KS-TFD BLYP et VWN [110] et MP2 [110] ainsi que la structure calculée avec la méthode KS-TFD VWN et les ensembles KS-TFD LSD.

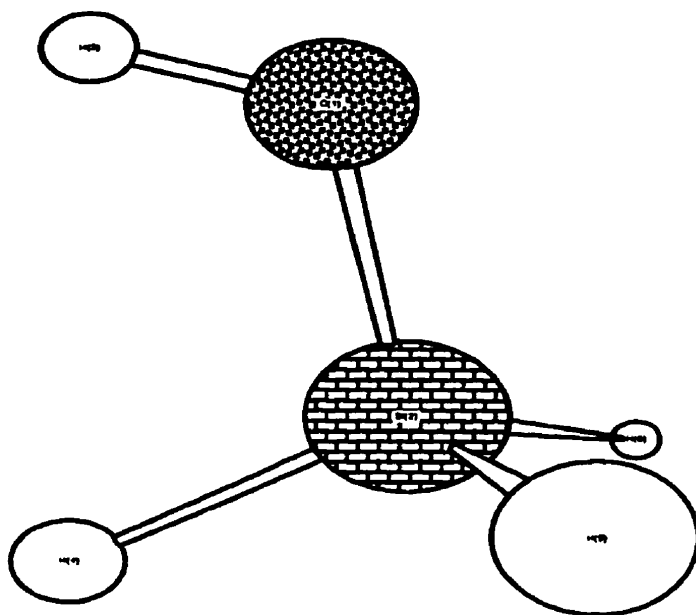
Le calcul KS-TFD VWN, avec les ensembles de base DZVP2, produit une structure de symétrie C_s , les hydrogènes se trouvant dans la conformation décalée. Une analyse vibrationnelle a été faite afin de caractériser les extrema. Les fréquences des modes, trouvées au tableau XL, ont permis de constater que la conformation décalée est un minimum alors que la conformation éclipsée est un point selle. La structure décalée est plus stable par 0.02 eV. Le calcul KS-TFD donne une longueur de liaison Si-O de 1.66 Å, en accord avec les calculs Hartree-Fock 6-31G* (1.65 Å), MP2 (1.66 Å) et CPF (1.65 Å). Les ensembles de base 3-21G sont probablement responsables de la surestimation de la longueur de la liaison (1.67 Å) au niveau Hartree-Fock. Au niveau KS-TFD VWN, les ensembles de base 6-31G* et DZVP2 mènent au même résultat. Le calcul KS-TFD BLYP 6-31G* augmente la longueur de liaison à 1.68 Å alors que le calcul MP2 avec ces ensembles ramène la valeur à 1.67 Å [110]. Dans l'acide orthosilicique, la

TABLEAU XXXIX. Structures à l'équilibre du silanol calculées par diverses méthodes (longueur de liaison en Å et angle en degré).

	Hartree-Fock 3-21G	Hartree-Fock 6-31G*	MP2 DZP	CPF [†]	Hartree-Fock
r(Si-O)	1.674	1.654	1.663	1.650	1.632
r(O-H)	0.959	0.9464	0.9616	0.9576	0.9379
r(Si-H)	1.476	1.474	1.463	1.475	1.472
	1.49	1.483	1.472	1.483	1.479
$\theta(\text{H}_\text{OH}-\text{O}-\text{Si})$	127.8	118.1	118.6	117.7	121.1
$\theta(\text{H}-\text{Si}-\text{O})$	106.9	106.8	105.7	106.1	106.7
$\theta(\text{H}-\text{Si}-\text{O})$	112.4	111.3	111.8	111.6	111.2
$\theta(\text{H}-\text{Si}-\text{H})$	108.9	109.9		108.0	107.9
Symétrie	C _s	C _s décalé (imposée)		C _s [†] (imposée)	C _s (imposée)
Réf.	[105]	[118]	[120]	[119]	[119]
Année	1984	1987	1989	1990	1990

	KS-TFD VWN DZVP2	KS-TFD BLYP 6-31G*	KS-TFD VWN 6-31G*	MP2 6-31G*
r(Si-O)	1.664	1.682	1.658	1.672
r(O-H)	0.974			
r(Si-H)	1.494			
	1.506			
$\theta(\text{H}_\text{OH}-\text{O}-\text{Si})$	117.7	114.3	115.1	116.4
$\theta(\text{H}-\text{Si}-\text{O})$	105.5			
$\theta(\text{H}-\text{Si}-\text{O})$	111.9			
$\theta(\text{H}-\text{Si}-\text{H})$	109.2			
Symétrie	C _s décalé			
Réf.	ce travail	[110]	[110]	[110]
Année				

[†] Les ensembles de base employés sont [6s,5p,2d,1f/5s,3p,2d,1f/3s,2p] et les structures ont été obtenues par différentiation numérique de l'énergie.

FIGURE 4. Structure optimisée de HOSiH_3 .

distance KS-TFD était légèrement inférieure ($1.64 \text{ \AA}$). Les méthodes Hartree-Fock, MP2 [120] et CPF placent la distance O-H entre $0.95 \text{ \AA}$ et $0.96 \text{ \AA}$. On remarque que la liaison Si-H, en position trans par rapport à la liaison O-H, est légèrement plus longue que celle des deux autres liens Si-H en position cis. Les calculs MP2 [120], CPF et KS-TFD VWN DZVP2 donnent un angle de liaison Si-O-H de 118° alors que les angles calculés avec les ensembles 6-31G* sont plus petits. Pour l'acide orthosilicique, la méthode KS-TFD avait donnée 116° . Deux angles O-Si-H sont calculées, soit 112° et 106° . Il faut noter que certaines des optimisations de structure ont été faites avec des contraintes. Les modes normaux calculés par la méthode KS-TFD sont présentés au tableau XL. Dans les zéolites, le mode d'élongation de la liaison O-H est caractérisé par une bande intense à 3750 cm^{-1} [105], une fréquence plus élevée par rapport aux autres modes ce qui permet de l'isoler de celle du réseau [105]. La fréquence calculée par la méthode KS-TFD VWN est de 3830 cm^{-1} alors qu'au niveau Hartree-Fock 3-21G elle

TABLEAU XL. Fréquences (cm^{-1}), intensités (km/mol) et description des modes normaux du silanol calculées avec la méthode KS-TFD VWN.

mode	fréquence	intensité	description
1.	169	141.3	$\delta_w(\text{O-H})$.
2.	640	56.9	$\delta_r(\text{O-H}) + \delta_r(\text{C-H})$.
3.	672	48.9	$\delta_r(\text{H-C-H})$.
4.	820	189.2	$\delta_r(\text{O-H})$.
5.	873	15.0	$\delta_s(\text{H-C-H}) + \delta_r(\text{O-H})$.
6.	880	32.2	$\delta_s(\text{H-C-H})$.
7.	903	68.5	$\delta_s(\text{H-C-H})$.
8.	933	161.8	$\delta_s(\text{H-C-H})$.
9.	2130	88.4	$\nu_s(\text{H-C-H})$.
10.	2137	164.7	$\nu_a(\text{H-C-H})$.
11.	2198	102.6	$\nu(\text{C-H})$.
12.	3830	97.3	$\nu(\text{O-H})$.

est de $3811 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (après multiplication par un facteur d'échelle). Pour la molécule $\text{Si}(\text{OH})_4$, on a trouvé quatre fréquences O-H entre 3813 et 3820 cm^{-1} (voir le tableau XXXVIII). La bande la plus intense est celle correspondant au mode $\delta_r(\text{O-H})$.

6.3.3 $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$

Le disiloxane ou le disilyle ether, $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$, est une molécule d'apparence simple dont le squelette central s'apparente à celui du diethyl ether et même, à celui de l'eau. La comparaison est brève puisque sa structure moléculaire est très différente; l'angle Si-O-Si, dont la détermination par des calculs théoriques et/ou par des mesures expérimentales s'est avérée un défi, est beaucoup plus grand; on le place entre 140 et 150°. Depuis les quarante dernières années, des angles entre

TABLEAU XLI. Structure à l'équilibre du disiloxane calculée par les méthodes KS-TFD, Hartree-Fock, Coupled-pair functional et Moller-Plesset du deuxième ordre (longueur de liaison en Å et angle en degré).

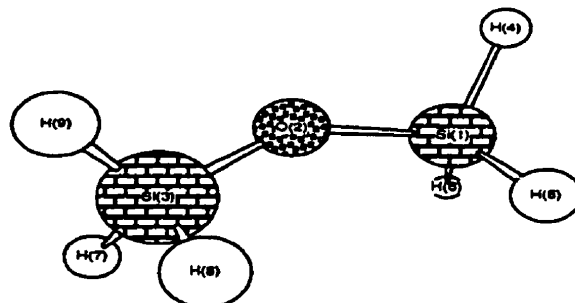
	KS-TFD VWN (DZVP2)	KS-TFD PW91 (DZVP2)	KS-TFD PW91 (DZVP)	KS-TFD BLYP 6-31G*
r(Si-Si)	3.11	3.16	3.15	
r(Si-O)	1.65	1.66	1.66	1.667
r(Si-H)	1.50	1.475	1.475	
θ (Si-O-Si)	140.0	143.9	142.13	148.4
θ (H-Si-O)	108/110	107/110		
θ (H-Si-H)	109/110	109/110	107/110	
ϕ (H-Si,O-Si)	-167.9/160.3	-177.1/173.7	-176.3/170.6	
Références				[110]
	Hartree-Fock (DZ+2d)	CPF	RHF (6-31G*)	MP2 (6-31G*)
r(Si-O)	1.626	1.648	1.626	1.656
r(Si-H)	1.470/1.473	1.479	1.473/1.474	1.480/1.485
θ (Si-O-Si)	148.2		170.1	145.2
θ (H-Si-O)	108.6/110.1			110.6
θ (H-Si-H)	108.9/109.5			
Références		[121]	[122]	[123]
	rayons-X	diffraction électronique	Raman	
r(Si-Si)	3.086			
r(Si-O)	1.632/1.630	1.634		
r(Si-H)		1.486		
θ (Si-O-Si)	142.2	144.1	151.2	
Références	[124]	[125]	[126]	

142.2° (expérimentale) [124] et 180° (calcul moléculaire) [127] ont été proposés. Les premiers spectres vibrationnels en avaient déjà faits ressortir la particularité; le modèle de la molécule rigide ne donna pas une interprétation satisfaisante des données expérimentales [121]. L'intérêt de cette molécule, à part la détermination de sa structure, est qu'elle constitue un très bon modèle pour certains fragments de la silice et de zéolites; en effet, elle est la plus petite molécule formée d'un oxygène ponté entre deux atomes de silicium de coordination tétraédrique pour laquelle il existe des mesures expérimentales.

Les structures optimisées avec la méthode KS-TFD, avec les fonctionnelles VWN et PW91, ainsi que celles déterminées avec d'autres méthodes quantiques et des techniques expérimentales (diffraction rayons-X et électronique), se trouvent au tableau XLI. L'angle Si-O-Si de 142.2° provient d'une analyse du patron de la diffraction des rayons-X; il fut aussi établi que la molécule était de symétrie C_{2v} distordue dans laquelle l'atome d'oxygène est situé à l'extérieur du plan miroir (approximatif) de symétrie. La diffraction électronique [125] arrive à un angle de 144.1° et à la symétrie C_{2v} . De plus, les deux techniques de diffraction concluent que le disiloxane est dans une conformation décalée. Une analyse d'un spectre Raman aux basses fréquences, avec une fonction de potentiel pour la déformation de l'angle Si-O-Si et incluant l'effet des vibrations de petites amplitudes, détermina qu'il existe un minimum pour un angle de 151.2° [126] et une barrière à la linéarisation de l'angle de 104 cm⁻¹. Dans la littérature, on a calculé que cette barrière d'énergie pouvait se situer entre 0.3 [126] et 1.4 kcal/mol [128]. Les mesures expérimentales penchent vers une structure coudée mais l'angle Si-O-Si n'a pas encore été déterminée avec certitude.

En parallèle, les calculs de la chimie quantique, tous du niveau Hartree-Fock pour la période avant 1990, ne parviennent pas à converger vers une seule structure, en raison, entre autre, des ensembles de base employés; les résultats rapportés montrent que le choix de ces ensembles a un effet significatif sur la

FIGURE 5. Structure optimisée du disiloxane.



structure et la surface d'énergie potentielle calculée. Parmi les conclusions importantes à tirer de ces derniers, il y a l'importance des fonctions de polarisation sur les atomes d'oxygène et de silicium; lorsqu'elles ne sont pas incorporées aux ensembles, des résultats confondants sont obtenus. Par exemple, le calcul SCF 4-31G et STO-3G donnent, respectivement, une structure linéaire et une structure coudée à 124° [129]. Nicholas *et al.* [130] [131] et Early [132] étudièrent l'effet des ensembles de base sur les paramètres géométriques des différents modèles pour les silicates. Finalement, il faut mentionner que la surface d'énergie potentielle du disiloxane est très peu accentuée en raison de la flexibilité de la liaison Si-O-Si ce qui rend plus difficile la détermination du minimum [122]. Koput [121] examina l'effet de la corrélation électronique, telle que traitée par le formalisme CPF (excitation simple et double des électrons de valence) et, sur la structure moléculaire en servant d'ensembles de base de taille modeste de type DZP et TZP. Le calcul Hartree-Fock, pour lequel les gradients analytiques de l'énergie

ont été calculés mais seulement quatre paramètres structuraux furent optimisés, génère une structure Si-O-Si linéaire. Au niveau CPF (tableau XLI), l'énergie totale est minimale pour un angle de 150.4° , en accord avec les mesures Raman, et la barrière d'énergie à la linéarisation de la liaison est de 96 cm^{-1} . La longueur de liaison Si-O est en accord avec nos calculs KS-TFD, i.e. un peu plus longue que celle déterminée par la diffraction des rayons-X et des électrons.

Nicholas *et al.* [130] ont calculé la structure du disiloxane avec une série d'ensembles de base de taille croissante, soient STO-3G de Pople *et al.*, DZ et TZ de Dunning [3], qui ont été augmentés avec jusqu'à trois fonctions de polarisation, et dont les exposants sont déterminés de façon rigoureuse avec le concept *even-tempered*, au niveau *restricted Hartree-Fock* (RHF) et IC(SD) (coeur gelé). Au niveau RHF, tous les paramètres structuraux ont été optimisés avec des techniques du gradient mais la molécule fut contrainte à garder la symétrie C_{2v} . La structure IC(SD) a été déterminée avec l'énergie corrélée, des ensembles TZ+2d, et la structure RHF optimisée. Au niveau RHF, la longueur de liaison Si-O est bien représentée par tous les ensembles de base sauf STO-3G et DZ. L'angle Si-O-Si adopte un comportement très différent; les ensembles STO-3G, DZ, TZ, DZ+d et TZ+d sont inadéquats puisqu'elles mènent tous à des angles de 180° . Il a été nécessaire d'ajouter deux fonctions de type *d* aux ensembles pour parvenir à un angle différent de 180° ; au niveau DZ+2d, voir le tableau XLI, l'angle est de 148.2° . L'espace des orbitales de type *d* doit être mieux représenté; on observe une convergence de la structure au niveau RHF/TZ+2d. Au niveau RHF/TZ+2d/IC(SD), l'angle est de 143.8° . Dans l'ensemble, au niveau RHF, leurs résultats montrent qu'un bon accord entre les structures calculées et expérimentales est obtenu avec des ensembles de base DZ et TZ lorsqu'au moins deux fonctions de polarisation de type *d* sont ajoutées aux bases pour l'oxygène et le silicium. Plus important encore, ils ont démontré que les résultats obtenus avec les bases minimales et le comportement anormal de certaines fonctions de type *d* sont dus à l'emploi de bases *s* et *p* trop restreintes.

Shambayati *et al.* [122] calculèrent la structure au niveau RHF, MP2 et MP3 avec les ensembles de base 6-31G*. Au niveau RHF, la distance Si-O est la même que celle calculée par Nicholas *et al.* [130] avec les ensembles DZ+2d soit 1.626 Å, une distance plus courte que celle provenant des calculs corrélés mais en meilleur accord avec les mesures de la diffraction des rayons-X et électroniques. A 170.1°, l'angle Si-O-Si est toutefois beaucoup trop grand. Des calculs ponctuels au niveau MP2 et MP3, avec les ensembles de base 6-31G*, ont donné un angle de 144.7°. Il est connu que les ensembles de base 6-31G* donnent généralement des structures en bon accord avec les mesures expérimentales; les résultats de Shambayati *et al.* [122] nous portent à croire que, même si les ensembles de base jouent sûrement un rôle important dans la détermination de la structure du disiloxane, les effets de la corrélation électronique ne sont pas négligeables et doivent être pris en considération en même temps que ceux des ensembles de base. Curtiss *et al.* [123] ont aussi calculé la structure de cette molécule au niveau MP2/6-31G* (voir au tableau XLI); l'angle γ est aussi de 145.2°. La distance Si-O est plus longue que celles calculées au niveau RHF mais elle est en meilleur accord avec les résultats de nos calculs KS-TFD. Les travaux de Nicholas *et al.* [130] n'ont pas comportés de calculs corrélés avec les plus petits ensembles de leur série, ce qui nous aurait permis de vérifier notre hypothèse.

Le calcul KS-TFD-VWN conduit à une distance Si-Si beaucoup plus courte (3.11 Å) que celle obtenue avec la fonctionnelle PW91 (3.16 Å), avec les ensembles de base DZVP2. Cette différence est une conséquence de l'angle Si-O-Si calculé soit, respectivement, 140° et 144° avec la fonctionnelle VWN et PW91; la comparaison de ces valeurs avec les angles expérimentaux semble indiquer que la fonctionnelle locale serait moins appropriée pour décrire ce paramètre. Les distances Si-O et Si-H, ainsi que les angles H-Si-O et H-Si-H, sont moins affectées par le choix de la fonctionnelle. Au niveau KS-TFD-PW91 avec les ensembles DZVP2, la distance Si-O est de 1.66 Å, en accord avec les calculs MP2. Nous avons donc pu, avec des ensembles de base de taille modeste, obtenir une structure en accord

avec les expériences. Au niveau KS-TFD BLYP avec les ensembles de base 6-31G* [110], la distance Si-O est en accord avec celle des autres calculs alors que l'angle Si-O-Si est significativement plus grand.

6.3.4 (H₂SiO)₂

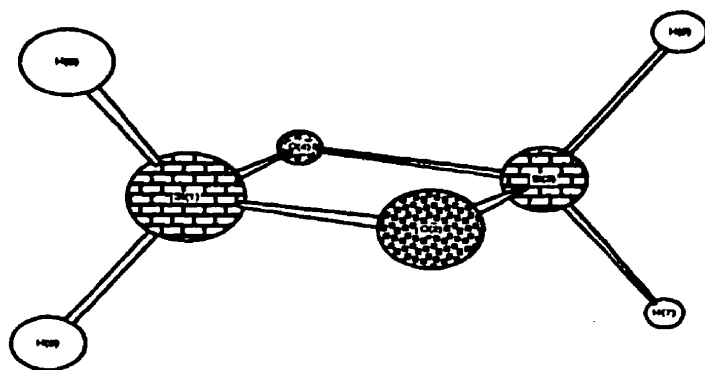
Parmi les minéraux de type silicate, il existe une classe de molécules cycliques appelée les cyclodisiloxanes dont la formule moléculaire est (R₂SiO)_n. Ces composés détiennent une place importante au point de vue commercial puisqu'il s'agit des précurseurs à la formation des polymères de silicone [133]. Les cycles formés de plusieurs atomes (6,8,etc.) sont courants [134] alors que les premiers membres de la série demeurent très peu connus. Le plus petit cycle, le 1,3-cyclodisiloxane, (H₂SiO)₂, n'a pas encore été isolé. La première structure à être mesurée est le tétramésitylcyclodisiloxane, [Mes₂SiO]₂ où Mes= 2,4,6-triméthylphényl [133]; la diffraction des rayons-X a révélée une structure surprenante comparativement aux siloxanes; l'angle Si-O-Si est de 86° alors qu'il se situe entre 140° et 180° chez les siloxanes. Toutefois, la caractéristique la plus importante est la distance Si-Si de 2.31 Å qui est plus petite que la distance normale pour une liaison Si-Si simple (2.34 Å); cette caractéristique a soulevé beaucoup de questions sur la possibilité d'une liaison entre les atomes de silicium. Fink *et al.* ont proposé deux modèles: le premier suppose qu'il existe une très grande répulsion entre les paires d'électrons libres des oxygènes et que celle-ci est plus grande que la combinaison des effets dus à la répulsion non-liante entre les atomes de silicium et de la tension due aux petits angles du cycle. Le deuxième propose une liaison localisée entre les deux atomes de silicium. Cette question sera étudiée par plusieurs études théoriques; la majorité conclue qu'il n'existe pas de réelle liaison entre les atomes de silicium mais quelques-unes arrivent à une faible liaison.

Plusieurs études théoriques ont été faites sur le 1,3-cyclodisiloxane [134–141]. Les paramètres géométriques les plus pertinents de certaines de ces structures,

TABLEAU XLII. Paramètres structuraux optimisés de la cyclodisiloxane
(longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Si(1)-O(2)	1.69	O(2)-Si(3)	1.69
Si(1)-O(4)	1.69	Si(3)-O(4)	1.69
Si(1)-H(5)	1.50	Si(3)-H(7)	1.50
Si(1)-H(6)	1.50	Si(3)-H(8)	1.50
O(2)-Si(1)-O(4)	90.00	O(2)-Si(3)-O(4)	89.93
O(2)-Si(1)-H(5)	113.5	O(2)-Si(3)-H(7)	113.5
O(2)-Si(1)-H(6)	113.4	O(2)-Si(3)-H(8)	113.3
O(4)-Si(1)-H(5)	113.4	O(4)-Si(3)-H(7)	113.5
O(4)-Si(1)-H(6)	113.4	O(4)-Si(3)-H(8)	113.4
H(5)-Si(1)-H(6)	111.6	H(7)-Si(3)-H(8)	111.6
Si(1)-O(2)-Si(3)	90.04	Si(1)-O(4)-Si(3)	90.03
O(4)-Si(1)-O(2)-Si(3)	0.000	Si(1)-O(2)-Si(3)-O(4)	0.000
H(5)-Si(1)-O(2)-Si(3)	115.8	Si(1)-O(2)-Si(3)-H(7)	-115.9
H(6)-Si(1)-O(2)-Si(3)	-115.5	Si(1)-O(2)-Si(3)-H(8)	115.4
O(2)-Si(1)-O(4)-Si(3)	0.000	O(2)-Si(3)-O(4)-Si(1)	0.000
H(5)-Si(1)-O(4)-Si(3)	-115.9	H(7)-Si(3)-O(4)-Si(1)	115.9
H(6)-Si(1)-O(4)-Si(3)	115.5	H(8)-Si(3)-O(4)-Si(1)	-115.3

FIGURE 6. Structure optimisée du cyclodisiloxane.



tels la longueur des liaisons Si-H, Si-O et Si-Si et l'angle Si-O-Si, ont été reproduits au tableau XLIII. Brenstein *et al.* [141], qui ont étudié l'effet de divers ensembles de base sur la structure de cette molécule, arrivent aux mêmes conclusions que les autres études sur la liaison Si-O, c'est-à-dire qu'il est nécessaire d'y inclure des fonctions de polarisation; l'absence de fonctions de polarisation sur le silicium mène à des distances Si-O et Si-Si plus longues alors qu'à l'inverse, les ensembles plus flexibles conduisent à des angles Si-O-Si plus grands.

Avec les ensembles de base utilisés pour les calculs présentés au tableau XLIII, on observe que la longueur de la liaison Si-H, telle que calculée par la méthode Hartree-Fock, se situe entre 1.46-1.47 Å alors que les méthodes corrélées donnent une valeur entre 1.46 et 1.50 Å; le calcul MP2 donne 1.46 Å et le calcul KS-TFD VWN/DZVP2 détermine la borne supérieure avec 1.50 Å. Au niveau Hartree-Fock, la longueur de la liaison Si-O est plus petite (1.66-1.67 Å) que celle calculée par les diverses implantations de la TFD (1.68-1.71 Å) alors que le calcul

TABLEAU XLIII. Structure à l'équilibre du cyclodisiloxane calculées par les méthodes KS-TFD, MP2 et Hartree-Fock (longueur de liaison en Å et angle en degré).

méthode	r(Si-H)	r(Si-O)	r(Si-Si)	Si-O-Si	réf.
HF/6-31G*	1.466	1.671	2.394	91.5	[135]
HF/6-31G**	1.462	1.668	2.387	91.4	[141]
HF/DZ**	1.467	1.663	2.383	91.5	[141]
HF/DZP	1.462	1.665	2.388	91.6	[140]
MP2/DZP	1.462	1.695	2.401	90.2	[140]
S-VWN/DZP	1.489	1.682	2.377	89.9	[140]
BLYP/DZP	1.486	1.708	2.420	90.2	[140]
VWN/DZVP2	1.50	1.69	2.39	90.0	
PP/DZVP2	1.49	1.71	2.42	90.3	
PW91/DZVP2	1.47	1.70	2.40	89.9	
Exptl.	-	1.66 et 1.72	2.31	86	[133]
Exptl.	-	1.67-1.68	2.38-2.39	90.6-91.2	[142]

Les ensembles de base 6-31G** ont des fonctions de polarisation de type *d* sur le silicium. Les ensembles DZP employés par [140] ont la forme (11s7p/10s6p/5s) → [6s4p/5s3p/3s].

MP2 donne 1.70 Å. Les fonctionnelles non-locales convergent vers 1.70-1.71 Å. Le même comportement est aussi observé pour la distance Si-Si; les méthodes Hartree-Fock, MP2 et KS-TFD mènent à 2.38-2.39 Å, 2.40 Å et 2.38-2.42 Å, respectivement. Le calcul S-VWN/DZP donne 2.38 Å alors que les méthodes non-locales tendent vers 2.40-2.42 Å.

On remarque donc que le traitement de la corrélation électronique, sauf celui apporté par l'emploi de la fonctionnelle S-VWN, conduit à des longueurs de liaison et à des angles plus grands que celles venant des calculs Hartree-Fock. Pour le tétraméthylcyclodisiloxane, l'encombrement stérique causé par la taille des groupes *Mes* mène à deux distances Si-O soient 1.66 et 1.72 Å. Récemment, Sohn *et al.* ont enregistré les patrons de diffraction rayons-X de quatre 1,3-cyclodisiloxanes; pour tous les cristaux, la distance Si-O se situe entre 1.67 et 1.68 Å alors que la distance moyenne Si-Si est de 2.34-2.35 Å. De plus, le cycle est planaire et l'angle moyen Si-O-Si se trouve entre 90.6 et 91.2°. Les distances Si-O et Si-Si calculées en incluant un certain traitement de la corrélation électronique, et présentées au tableau XLIII, sont toutes plus longues que les distances expérimentales mentionnées ci-haut; dans le cas de la liaison Si-O, la surestimation est de 0.02-0.03 Å alors qu'elle est plus grande pour la liaison Si-Si (0.06-0.07 Å).

L'analyse des modes normaux, les fréquences sont montrées au tableau XLIV, indique que la structure calculée est à un minimum de la surface d'énergie potentielle. La bande la plus intense du spectre du cyclodisiloxane est celle à 946 cm^{-1} et correspond au mouvement $\delta_w(\text{H-Si-H})$. Tous les modes de déformation sont situés entre 197-969 cm^{-1} ; les modes impliquant les atomes Si et O sont à 838 et 851 cm^{-1} , des $\delta_s(\text{O-Si-O})$ et $\delta_s(\text{Si-O-Si})$, respectivement.

TABLEAU XLIV. Fréquences (cm^{-1}), intensités (km/mol) et description des modes normaux calculés du cyclodisiloxane

mode	fréquence	intensité	description
1.	197	4.0	$\delta_r(\text{H-Si-H})$.
2.	541	0.0	$\delta_t(\text{H-Si-H})$.
3.	545	0.0	$\delta_t(\text{H-Si-H})$.
4.	569	0.0	$\delta_t(\text{H-Si-H})$.
5.	643	0.0	$\delta_r(\text{H-Si-H})$.
6.	656	0.0	$\delta_t(\text{H-Si-H})$.
7.	678	128.7	$\delta_r(\text{H-Si-H})$.
8.	714	10.1	$\delta_w(\text{H-Si-H})$.
9.	823	0.0	$\delta_w(\text{H-Si-H})$.
10.	838	362.7	$\delta_s(\text{O-Si-O})$.
11.	851	0.0	$\delta_s(\text{Si-O-Si})$.
12.	936	298.5	$\delta_s(\text{H-Si-H})$.
13.	946	347.7	$\delta_w(\text{H-Si-H})$.
14.	969	0.0	$\delta_s(\text{H-Si-H})$.
15.	2165	213.3	$\nu_s(\text{Si-H})$.
16.	2174	0.0	$\nu_s(\text{Si-H})$.
17.	2180	0.0	$\nu_a(\text{Si-H})$.
18.	2185	272.1	$\nu_a(\text{Si-H})$.

6.4 Conclusion

Les paramètres structuraux principaux optimisés des molécules ayant servi pour les calculs préparatoires sont présentés au tableau XLV. Sauf pour le disiloxane, les extrema calculés ont été caractérisés par les valeurs propres des matrices hessiennes et ont été identifiés comme étant des minima. Les calculs KS-TFD VWN, avec les ensembles de base optimisés pour ce formalisme, place la longueur de la liaison Si-O entre 1.64-1.66 Å, l'angle Si-O-Si à 140° et l'angle O-Si-O à 106° et 115°, en bon accord avec les mesures expérimentales et les résultats des calculs moléculaires avec d'autres méthodes. Nous n'avons pas observé, à part pour le disiloxane, de grande variation de la structure moléculaire en fonction des fonctionnelles d'échange et de corrélation et des ensembles de base orbitaire. Nous poursuivons donc l'étude des silicates et des titanosilicates avec le modèle local VWN et les ensembles de base décrits à la section 6.2. Les fréquences des modes normaux calculés avec ce modèle se situent dans les bonnes régions du spectre.

6.5 La caractérisation des unités de base des silicates et des titanosilicates

6.5.1 Généralités

La recherche de nouveaux processus d'oxydation propres et sélectifs est un travail quotidien dans le domaine de la catalyse hétérogène. La silice amorphe poreuse contenant du titane a été introduite par la compagnie pétrolière Shell [143] pour catalyser l'époxydation des alcènes en présence d'agents oxydants tels les peroxydes. Plus récemment, il a été découvert que l'ajout d'une faible quantité d'hétéroatomes (Al, B, Ti, Fe et d'autres) au réseau de zéolites riches en silicium, les silicates, donne à ces matériaux des propriétés catalytiques et d'adsorption

TABLEAU XLV. Résumé des paramètres structuraux calculés pour les calculs préparatoires (longueur de liaison en Å et angle en degré).

molécule	paramètre	
OHSiH ₃	r(Si-O)	1.66
Si(OH) ₄	r(Si-O)	1.64
	θ(O-Si-O)	106/117
(H ₃ Si) ₂ O	r(Si-O)	1.65
	θ(Si-O-Si)	140
H ₄ Si ₂ O ₂	r(Si-O)	1.69
	θ(Si-O-Si)	90
Ti(OH) ₄	r(Ti-O)	1.80
	θ(O-Ti-O)	108-110

fort intéressantes. Les titanosilicates, des silicates auxquels des atomes de titane ont été ajoutés, sont des zéolites membres de la famille des pentasyles [144]. Ils se sont avérés des catalyseurs efficaces pour l'hydroxylation aromatique (la conversion de phénols en catécholes et quinones, de toluène en crésol, etc) et pour l'époxydation en présence de H₂O₂, un agent moins nocif pour l'environnement [143]. Toutefois, la propriété catalytique la plus intéressante de certains de ces matériaux est la réaction d'oxyfonctionalisation des alcanes c'est-à-dire la conversion d'alcanes en alcools ou en cétones. Les titanosilicates de porosité inférieure à environ 5.5 Å sont actifs [143]. Les titanosilicates sont formés de la même unité de base que les silicates soit le tétraèdre [SiO₄] et la position occupée par le titane est une question qui a soulevé l'intérêt de nombreux chercheurs. Dans les composés organométalliques, le titane se trouve en général en position de coordination octaédrique alors que dans les silicates, la substitution isomorphe le placerait dans des sites tétraédriques. Un mélange des deux coordinations est

aussi envisageable. La position et l'état de coordination du titane dans le réseau des silicates furent d'abord étudiés par plusieurs techniques expérimentales dont la spectroscopie de diffraction des rayons-X, la spectroscopie électronique, la spectroscopie de résonance électronique ainsi que les spectroscopies d'absorption IR et de diffusion Raman. Les résultats de ces mesures seront présentés à la section suivante. Un deuxième aspect important est l'origine des propriétés catalytiques de ces matériaux; elle a été attribuée par certains à la présence de ponts Ti-O-Si et/ou à des groupements titanyles (Ti=O) (voir [145] et les références citées). Néanmoins, le rôle exact du titane lors de la réaction n'a pas encore été déterminé [144] bien que certains résultats expérimentaux laissent supposer que les atomes incorporés au réseau seraient responsables [146]. Des atomes de titane ont été introduits dans des silicates de structure MFI (telle la *titanium silicalite-1* ou TS-1), de structure MEL (telle la *titanium silicalite-2* ou TS-2), beta et ZSM-48. La TS-1 est un matériau ayant les caractéristiques structurales de zéolites de porosité moyenne, telle la ZSM-5 (une silicate à laquelle de l'aluminium a été ajouté), et de formule moléculaire $\text{Ti}_x\text{-Si}_{1-x}\text{O}_2$ où $0 < x \leq 0.025$. La maille élémentaire de la ZSM-5, obtenue par la diffraction des rayons-X, a été reproduite à la figure 7 pour illustrer les unités de base $[\text{SiO}_4]$ et les cavités caractéristiques des zéolites.

6.5.2 Les mesures expérimentales

Parmi les spectres d'absorption infra-rouge (IR) et de diffusion Raman enregistrés, nous ferons référence à ceux de Boccuti *et al.* [144], qui étudièrent une titanosilicate (TS) et une silicate (S) isostructurale, et Scarano *et al.* [106] qui se penchèrent sur les effets de la substitution du silicium dans le réseau des silicates pures. Scarano *et al.* [106] ont séparé le spectre des silicates pures, et des silicates contenant de l'aluminium, en deux régions dans lesquelles on retrouve les modes d'élongation symétrique, ν_s , et asymétrique, ν_{as} , caractéristiques du squelette

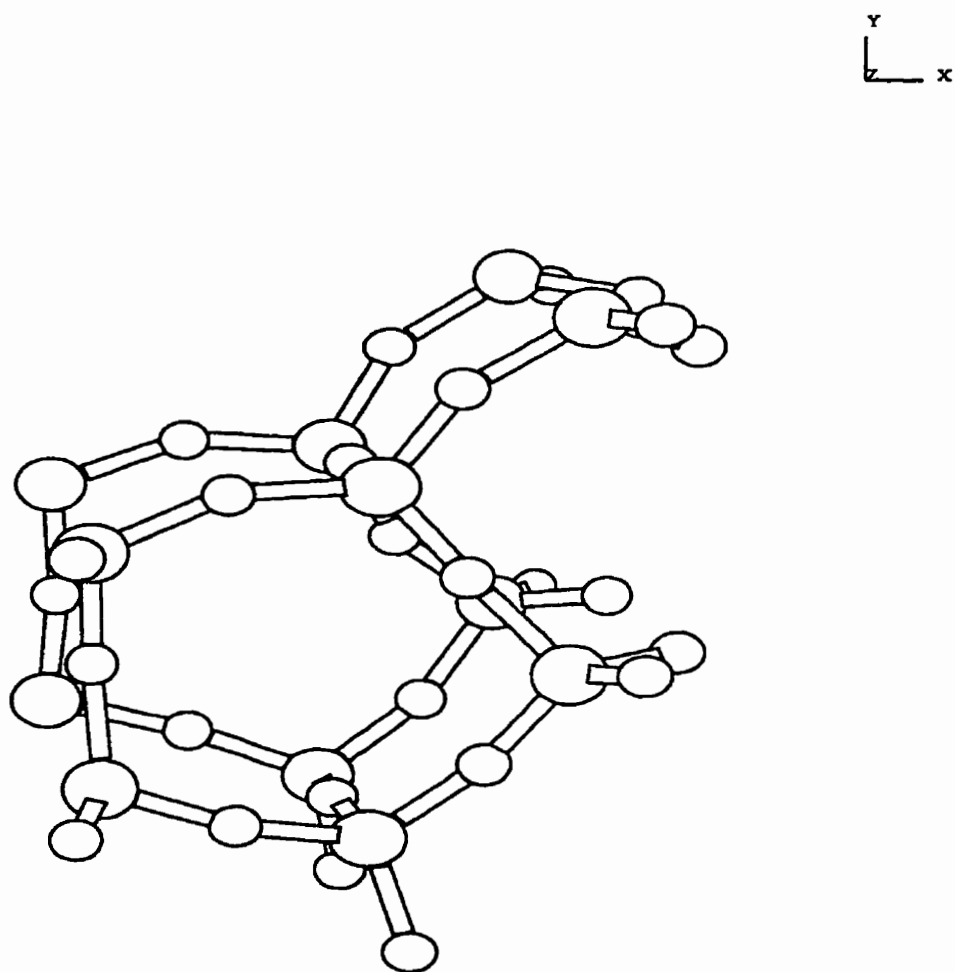


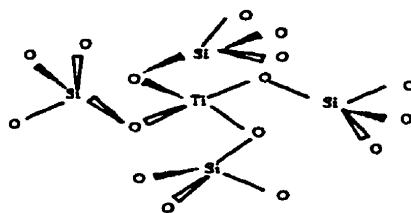
FIGURE 7. Maille élémentaire du réseau du silicate ZSM-5

formé par les unités $[\text{SiO}_4]$:

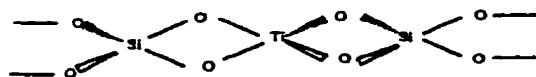
1. **1300-1100 cm^{-1}** : région caractérisée par une absorption complexe avec deux maxima à 1230 cm^{-1} et à 1115 cm^{-1} .

2. **850-750 cm^{-1}** : région caractérisée par une absorption avec de la structure fine (présente surtout aux basses températures).

Une analyse des modes normaux [147] a attribué l'absorption à 1250-950 cm^{-1} à $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ et celles à 850-750 cm^{-1} à $\nu_s(\text{Si-O-Si})$. En plus des modes d'élongation caractéristiques, les spectres des silicates avec des nids hydroxylés, des impuretés et/ou des défauts, présentent des bandes à 960 cm^{-1} (IR) et à 976 cm^{-1} (Raman). Ces bandes ont été associées à des modes d'élongation du groupe $\text{O}_3\text{Si-OH}$ [106]. L'intensité de cette bande augmente avec le nombre d'impuretés. Le remplacement du silicium par des éléments plus lourds, tels le titane et le fer, conduit à l'apparition de nouveaux modes actifs en absorption et en diffusion [106]; dans le cas du titane, on remarque la présence d'une nouvelle bande à 960 cm^{-1} (IR et Raman). Cette bande se trouve donc dans la même région que celle attribuée aux impuretés mais elle est plus intense. La bande à 960 cm^{-1} a été interprétée comme venant d'un mode d'élongation Si-O impliquant l'unité $[\text{SiO}_4]$ perturbée par un ion Ti(IV) adjacent ou comme un mode d'élongation du titane du réseau contenu dans des unités telles le $[\text{TiO}_4]$ ou $[\text{O}_3\text{TiOH}]$ ou comme un mélange des deux modes. La première interprétation est celle privilégiée par Scarano *et al.* [106]. Les bandes Raman situées à 960 cm^{-1} (forte) et à 1127 cm^{-1} (faible) (absente des spectres des silicates pures et parfaites) peuvent être attribuées à deux modes Raman actifs des unités $[\text{SiO}_4]$ perturbées ou à des vibrations impliquant les unités $[\text{TiO}_4]$ ou $[\text{OTiOH}]$ incorporées au réseau ou à un mélange des deux modèles. La spectroscopie d'absorption électronique corrobore ces résultats alors que des bandes situées à 48 000 cm^{-1} ont été attribuées à des transitions de transfert de charge du ligand vers le métal dans des unités $[\text{TiO}_4]$ ou $[\text{O}_3\text{TiOH}]$.

FIGURE 8. Représentation schématique d'une liaison de type *corner-sharing*.

La spectroscopie d'absorption des rayons-X permet de déterminer le seuil d'absorption de l'atome d'intérêt et l'obtention d'information chimique sélective, telles les paramètres de liaison r , le nombre de coordination, la géométrie locale autour de l'atome qui absorbe, incluant les angles de liaison. Pour cette raison, l'état de coordination du titane a été étudié à plusieurs reprises par cette technique. Dans les composés de type titanosilicate, le degré d'oxydation du titane est (+4) et on le retrouve en position de coordination tétraédrique (état A_1) ou octaédrique (état A_{1g}). Le pré-seuil d'ionisation du spectre d'absorption XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) correspond à l'excitation de l'électron $1s$ du titane vers des états liés vides obtenus en utilisant les orbitales de type d et p du titane et de l'oxygène. Pour la symétrie octaédrique, les transitions $A_{1g} \rightarrow T_{2g}$ et $A_{1g} \rightarrow E_g$, sont deux transitions interdites par les règles de Laporte et donc le pic du pré-seuil sera de faible intensité. Un exemple est l'anatase dont la région du pré-seuil est formée de trois pics de faible intensité (dont l'origine de l'un

FIGURE 9. Représentation schématique d'une liaison de type *edge-sharing*.

n'est pas connue). Par contre, pour la symétrie tétraédrique, les transitions $A_1 \rightarrow T_2$ sont permises alors que les transitions $A_1 \rightarrow E$ sont interdites; les premières donnent lieu à un pic intense alors que les secondes se traduisent par un pic de faible intensité. Lorsque la symétrie octaédrique est perturbée, la région du pré-seuil est caractérisée par un pic central prédominant par rapport aux deux autres. Dans certains cas, seul le pic central est observable [146].

Une des études les plus importantes et significatives est celle de Bordiga *et al.* [146] en raison de l'attention particulière qu'ils ont portée aux conditions de température et de dégazage et de la pureté des échantillons (présence de titane à l'extérieur du réseau). Bordiga *et al.* [146] ont fait une analyse de la structure de la région du pré-seuil (*pre-edge*) ainsi que de celle près du seuil (*near-edge*) XANES, autour du seuil K du titane ainsi qu'une analyse de la structure EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) des paramètres locaux de liaison. Le spectre XANES pré-seuil d'un échantillon de titanosilicate très pure (c'est-

TABLEAU XLVI. Caractéristiques des spectres XANES d'échantillons contenant du Ti(IV) en position de coordination tétraédrique.

échantillon	position du pic (eV)	δ FWHM (eV)	intensité (%)	réf.
TSa dégaz. (300 K)	3.2 ± 0.2	1.7	56	[146]
TSa dégaz. (400 K)	2.9 ± 0.2	1.4	75	[146]
TSb	3.2 ± 0.2	1.5	64	[146]
Ba ₂ TiO ₄	3.5 ± 0.2	1.5	82	[148]
Ti[N(CH ₃) ₂] ₄	3.4 ± 0.2	2.8	83	[148]
Ti(OAm) ₄	2.8 ± 0.2	1.6	74	[149]
1.6-TS-2	2.9 ± 0.2	2.0	49	[145, 150]
1.9-TS-1	3.5 ± 0.2	2.3	27	[151, 152]
1.9-TS-1 dégaz.	2.8 ± 0.2	1.5	50	[151, 152]
SiO ₂ /TiO ₂	2.9 ± 0.2	1.7	58	[146]

à-dire sans titane à l'extérieur du réseau), le TSa, ayant subi un traitement de dégazage à 400 K pendant 30 minutes, est caractérisé par un seul pic bien défini et intense ce qui est indicatif d'un titane en position de coordination tétraédrique. Les résultats XANES ainsi que certains des plus récents trouvés dans la littérature sont présentés au tableau XLVI.

Le Ba₂TiO₄ et le Ti(OAm)₄ sont considérés comme des composés modèle pour le Ti(IV) en position tétraédrique. La comparaison entre les résultats de la TSa avec ceux obtenus pour ces derniers permet de conclure que le Ti(IV) de la TSa est en position de coordination tétraédrique et que cette symétrie est presque parfaite. Cette liaison, de type *corner sharing* est représentée à la figure 8. Toutefois, Bordiga *et al.* [146] rapportent que les spectres XANES peuvent être également interprétés en faisant appel à la structure [OHTiO₃], obtenue à partir du [TiO₄] en présence d'eau. La faible intensité des pré-seuils d'absorption des

références [145,150–152] citées au tableau XLVI peut être en partie expliqué par la présence d'eau adsorbée dans la sphère du Ti(IV) alors que certains [145,150] ont proposé un nouveau type de liaison tétraédrique. Nous reviendrons à cette étude. Les conclusions principales de l'étude de Bordiga *et al.* [146] sont les suivantes: la présence d'un pic intense à 2.9-3.2 eV est indicative d'un Ti(IV) en position de coordination tétraédrique et l'intensité et la largeur de la bande est représentative du pourcentage de Ti(IV) tétraédrique dans le réseau. La simulation du spectre EXAFS de la TSa à 400 K par Bordiga *et al.* [146] a permis de déterminer qu'il y a, en moyenne, 4.4 atomes d'oxygène situés à 1.81 Å. Le facteur de désordre, σ^2 , y est de 4×10^{-3} Å² ce qui indique une structure très ordonnée. Ce résultat est en accord avec ceux tirés des spectroscopies IR, UV-visible, Raman et XANES et sont en accord avec le modèle voulant que le Ti(IV) se substitue au silicium dans les sites tétraédriques du réseau.

Trong On *et al.* [145] ont étudié deux titanosilicates de type TS-2 et de structure MEL contenant 1.6 et 4.2 % de titane qui seront identifiées, par les noms 1.6-TS-2 et 4.2-TS-2, respectivement, ayant été exposée à l'air. La position et l'intensité intermédiaire des pré-seuils d'ionisation des deux TS-2 suggèrent que les résultats observés proviennent d'un mélange de différentes coordinations. L'analyse des mesures EXAFS, par simulation de divers environnements dont celui de l'anatase, laisse supposer que le titane n'est pas impliqué dans une liaison *corner-sharing* d'un site tétraédrique, telle que celle schématisée à la figure 8 où les atomes de silicium se trouvent à une distance de 3.44 Å. Le spectre observé serait plutôt la conséquence de la présence d'au moins deux sites de faible coordination. Le premier serait une espèce monomérique formée de quatre atomes d'oxygène à faible distance et comparable à des sites tétraédriques avec des distance Ti-O de 1.85 Å tels que trouvés dans les verres TiO₂-SiO₂. Ce site, illustré à la figure 9, requière deux liaisons de type *edge-sharing* par atome de titane. Les longueurs de liaison Si-O et Ti-O y seraient de 1.65 et 1.87 Å, respectivement, alors que les angles de liaison O-Si-O, O-Ti-O et Ti-O-Si mesureraient 118°,

104° et 69°, respectivement. Les silicates contenant du titane et de type ZSM-11 contiennent des sites monomériques dans lesquels le titane est lié au réseau via une liaison de type *edge-sharing*. Le deuxième site serait dimérique, probablement de coordination pentaédrique, soit une bipyramide trigonale déformée ou une pyramide carrée. Plus récemment, Cartier *et al.* [153] ont enregistré les spectres XANES et EXAFS d'échantillons de TS-1 déshydratés. La comparaison des seuils d'ionisation (position et intensité) de la 2.4-TS-1 avec ceux mesurés pour d'autres structures de type TS-1 trouvés dans la littérature place le Ti^{+4} en position tétraédrique de substitution isomorphe. Les mesures EXAFS ont été bien simulées en utilisant l'unité $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ et une distance Ti-Si de 3.38 Å et un angle Ti-O-Si de 158°. Cette analyse tient compte des effets de diffusion multiple.

6.5.3 Les études théoriques

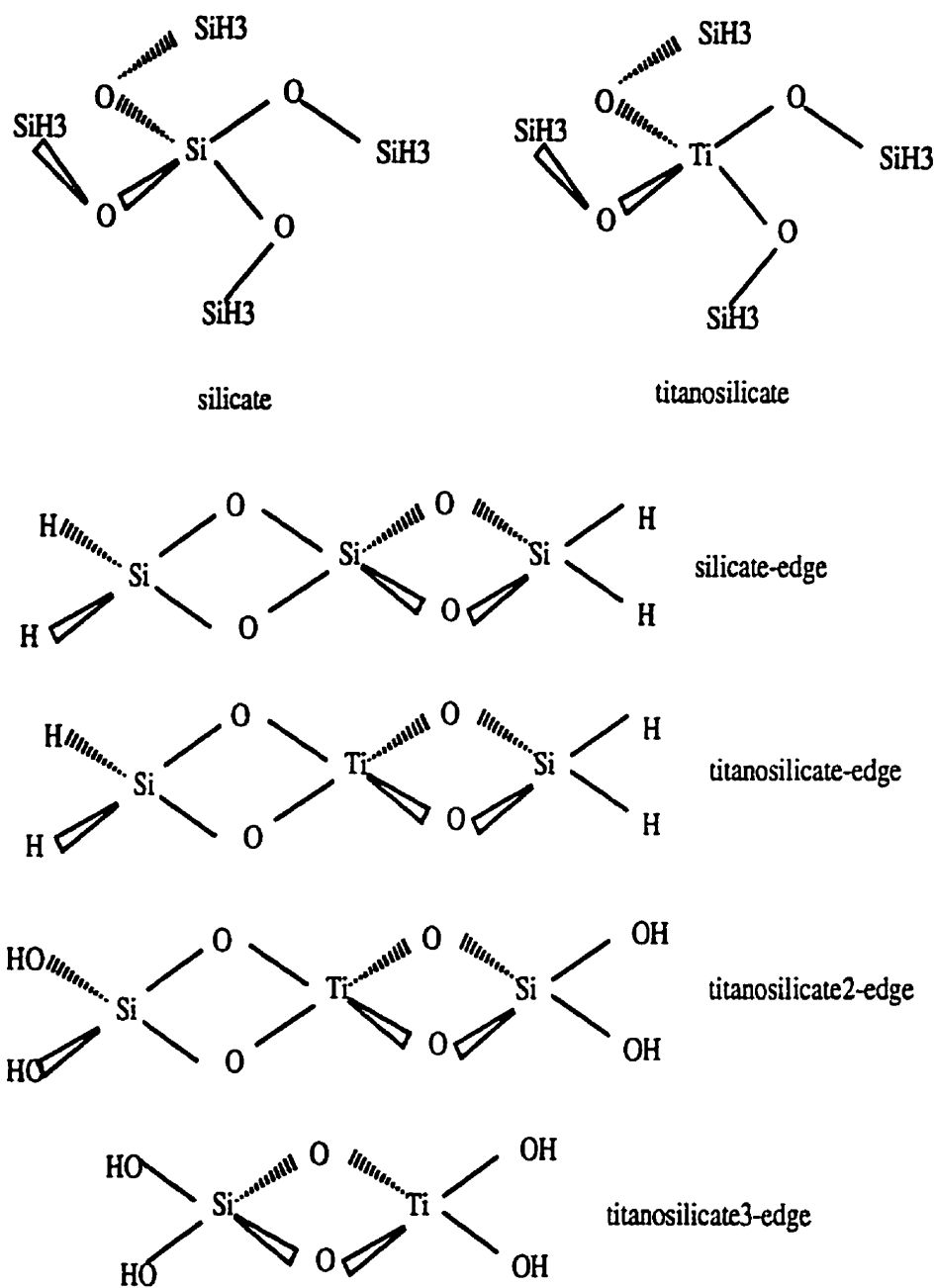
Il existe très peu de calculs sur le titane tétraédrique impliqué dans une liaison avec l'oxygène. Tossel [154] a optimisé la structure du $\text{Ti}(\text{OH})_4$ au niveau Hartree-Fock avec un ensemble de base très compact de type MIDI et a trouvé une distance de 1.81 Å. La théorie de la fonctionnelle de la densité a été employée par Bernholc *et al.* [155] pour calculer l'acidité de Bronsted d'oxydes de métaux de transition. Millini *et al.* [109] ont également appliqué cette théorie au calcul de la structure de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$ dans le but d'étudier des zéolites. Cette étude est très limitée puisqu'elle fut contrainte à l'optimisation de la liaison Ti-O seulement dont la longueur calculée est de 1.83 et 1.80 Å, respectivement. Jentys et Catlow [156] sont les seuls à avoir calculé une structure pour la liaison *edge-shared*. Très récemment, de Man et Sauer [157] ont publié les résultats de calculs *ab initio*, Hartree-Fock avec des ensembles de base valence scindée avec des fonctions de polarisation, sur la coordination, la structure et le spectre vibrationnel du titane présent dans les silicates. Pour ce faire, ils ont construits des modèles de type couche-3 pour la liaison *corner-sharing*, soient $\text{T}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$

($T=Si$ et Ti), et *edge-sharing*, soit $Ti[O_2Si(OH)_2]_2$. Nous présenterons ces résultats plus loin mais disons, en bref, que, selon l'interprétation de leurs calculs, le titane se trouve dans les sites de coordination tétraédrique *corner-sharing* et que la bande IR à 960 cm^{-1} a été attribuée à un mode d'élongation Ti-O-Si asymétriques du tétraèdre *corner-sharing*.

6.5.4 Les fragments modèle de silicates et de titanosilicates pour les calculs KS-TFD LSD

Dans un premier temps, le but de notre étude est de caractériser les paramètres structuraux des deux types de liaison impliquant le titane dans une position de coordination tétraédrique soient les liaisons schématisées aux figures 8 et 9. Ensuite, nous tenterons d'identifier la bande d'absorption infra-rouge située à 960 cm^{-1} dans le spectre des titanosilicates. Nous avons eu recours à des modèles que nous décrirons dans ce qui suit. Certains serviront directement aux buts de l'étude alors que d'autres seront employés pour mettre à l'essai les modèles. Le premier modèle est formé de l'unité de base de construction des zéolites $[SiO_4]$; il est saturé par quatre tétraèdres SiH_3 ce qui donne le $Si[OSiH_3]_4$ qu'on appellera le silicate. Selon la nomenclature employée pour la modélisation des zéolites, il s'agit d'un modèle de type couche-2 (4 atomes d'oxygène, 4 atomes de silicium et 12 atomes d'hydrogène). Le $Si(OH)_4$ est un modèle de type couche-1. L'optimisation de la structure moléculaire du silicate s'est faite selon deux approches soit sans contrainte et avec contrainte. Dans ce dernier cas, les groupements silyles ont été placés aux positions correspondantes des groupements SiO_3 dans la zéolite ZSM-5 (site #10). La structure du deuxième modèle est basée sur celle de l'unité $[TO_4]$ mais dans ce cas, le T est le titane ce qui mène à $Ti[OSiH_3]_4$; on l'appellera le titanosilicate. La structure a aussi été optimisée selon les deux approches décrites ci-haut pour le silicate. Les modèles de titanosilicate nous permettront d'étudier la position de substitution isomorphe du titane dans les silicates c'est-

FIGURE 10. Représentation schématique des modèles construits pour l'étude des silicates et des titanosilicates.



à-dire la liaison *corner-sharing*. Deux modèles ont été construits afin d'étudier la liaison *edge-sharing*, il s'agit de $\text{Si}[\text{O}_2\text{SiH}_2]_2$ et de $\text{Ti}[\text{O}_2\text{SiH}_2]_2$. Nous n'avons pas imposé de groupe de symétrie, tel T_d , aux structures optimisées. Cette approche, notamment employée par de Man et Sauer [157], permet une réduction du temps de calcul en plus de possiblement représenter un modèle plus exact de la réalité, les zéolites étant des composés de structure régulière et symétrique. D'abord, le logiciel **deMon-KS** ne permet pas cette contrainte et, ensuite, il n'est pas clair quel groupe de symétrie devrait être employé. En particulier, de Man et Sauer [157] se sont servis du groupe S_4 mais le groupe T_d est invoqué par la littérature expérimentale. Enfin, les modèles de type couche-2 ont pu être optimisés sans contrainte sur nos ordinateurs. Toutefois, une augmentation de la taille des modèles impliquera certainement l'utilisation de la symétrie qui est, depuis peu, incorporée au logiciel **deMon-KS**. L'information concernant le nombre de fonction de base auxiliaire pour le calcul de la densité et de l'échange, le nombre de fonction de base orbitale et de primitives gaussiennes, la norme du gradient à la conclusion du processus d'optimisation et l'énergie totale pour toutes les structures modèles est regroupée au tableau XLVII. Les modes normaux vibrationnels calculés ont été caractérisés selon la nomenclature des vibrations illustrés à la figure 2. Les abréviations ν et δ seront employées pour représenter les élongations et les mouvements de déformation.

6.5.5 La structure moléculaire

La structure moléculaire optimisée du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$ est illustrée à la figure 11 alors que les paramètres structuraux se trouvent au tableau XLVIII. Le calcul des fréquences des modes normaux de ce modèle a fait ressortir plusieurs fréquences imaginaires (tableau LVII). L'analyse a permis de déterminer qu'il s'agit de mouvements de déformation des liaisons O-Si-O et Si-O-Si ainsi que des groupements silyles. Ces derniers rendent la surface d'énergie potentielle

FIGURE 11. Structure optimisée du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$.

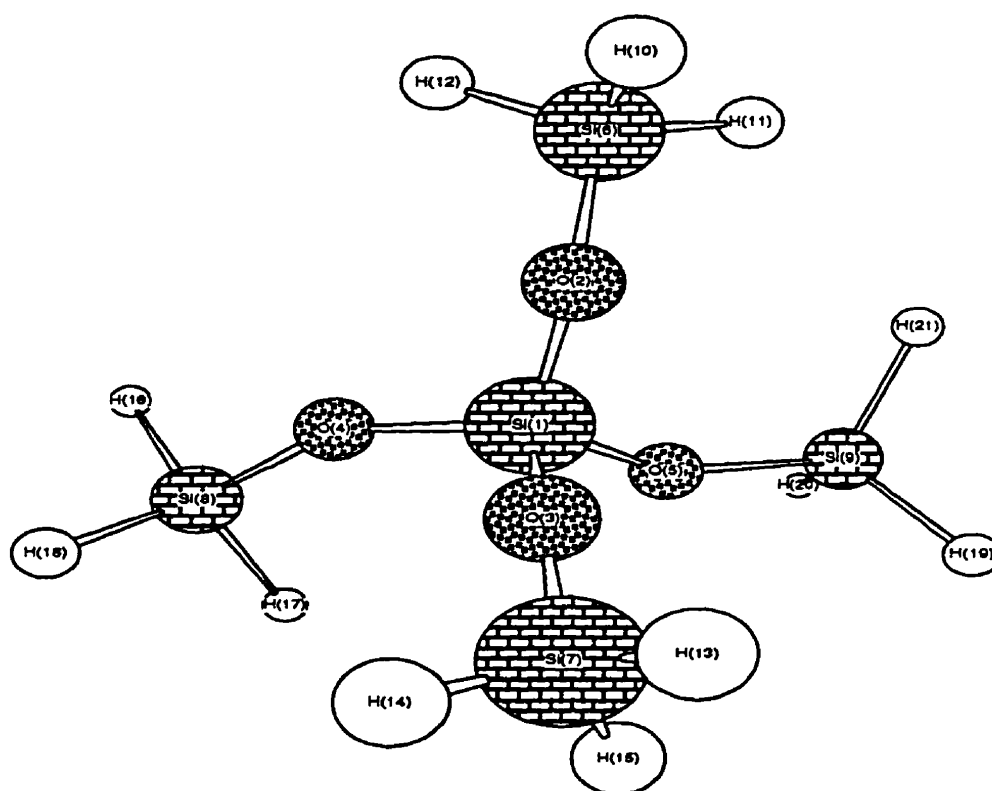


TABLEAU XLVII. Le nombre de fonctions de base auxiliaire, le nombre de fonctions de base orbitale et de primitives gaussiennes, la norme du gradient et l'énergie totale (hartrees) de toutes les structures modèles.

structure	auxiliaire [†]	orbitale	primitive	norme	énergie totale
silicate	557	215	255	0.000972	-1748.015851
silicate avec contrainte	557	215	255	0.000590	-1748.014834
titanosilicate	567	225	261	0.001108	-2307.073198
titanosilicate avec contrainte	567	225	261	0.000768	-2307.025031
silicate-edge	363	137	161	0.000755	-1166.604075
titanosilicate-edge	373	147	167	0.000658	-1725.650707
titanosilicate2-edge	549	207	235	0.000760	-2024.829803
titanosilicate3-edge	416	158	178	0.000592	-1586.845874

[†] Le nombre de fonctions de base pour le lissage de la densité et de l'échange est le même.

plus complexe et par conséquent, l'accession au minimum (local ou global) plus difficile. Les mouvements vibrationnels impliqués nous portent à croire que les longueurs de liaison calculées ne seraient possiblement pas influencées de façon significative et devraient être fiables. Des fréquences imaginaires ont aussi été calculées au niveau Hartree-Fock sur un modèle de type couche-3 et, en fait, leur présence n'est pas rare dans le domaine de la modélisation des zéolites. Ce point sera repris à la section 6.5.6. La longueur des liaisons impliquant le silicium du centre du tétraèdre (Si(1) ou Si_T) et les quatre atomes d'oxygène entourant cet atome se situe entre 1.62 et 1.63 Å. Les inégalités dans les longueurs de liaison peuvent être imputées à l'emploi de grilles numériques dans le programme deMon-KS. L'effet des grilles sur les structures moléculaires a été étudié pour quelques petits systèmes (Fe₂, N₂ et Na₄) et des conclusions générales n'ont pu être tirées. Les calculs sur le Fe₂ [158] ont révélé que les différences dues aux grilles varient selon les fonctionnelles d'échange-corrélation et les ensembles de base employées. Avec l'ensemble de base DZVP2, la différence entre les longueurs

de liaison calculées avec les grilles *FINE* et *EXTRA-FINE* de deMon-KS et la fonctionnelle PP est de 0.05 Å alors qu'elle est de 0.001 Å avec la fonctionnelle BP. Pour le N₂, diverses grilles ont conduits à la même distance internucléaire [159]. Pour le Na₄, une structure symétrique a été calculée lorsqu'une grille numérique appropriée a été employée [159]. Nous ne pouvons quantifier l'effet des grilles numériques sur les structures optimisées des modèles de zéolites puisque nous n'avons pas procédé à ce type de vérification. Toutefois, nous pouvons estimer que l'effet sera moindre que celui observé pour le Fe₂ et le Na₄. Néanmoins, nous vérifierons cette hypothèse prochainement. Enfin, la différence de 0.009 Å entre la longueur de liaison la plus courte et la plus longue n'est pas significativement importante pour notre étude de la substitution du silicium dans les zéolites. Les distances Si-O calculées peuvent donc comparées à celles déterminées expérimentalement dans la zéolite ZSM-5 et dans laquelle il y a douze sites tétraédriques différents dont le centre est un atome de silicium ou parfois un atome d'aluminium. La distance moyenne sur tous ces sites est de 1.59(1) Å. Au niveau Hartree-Fock, avec le modèle Si[OSi(OH)₃]₄, les distances Si_{central}-O et Si_{périphérie}-O calculées par de Man et Sauer [157], sont les mêmes que celles calculées par notre modèle soient 1.62 Å et 1.63 Å. La distance entre les atomes de silicium des groupements silyles et les quatre oxygènes est légèrement plus longue soit 1.65 Å. La distance Si-H est de 1.50 Å. Le tétraèdre n'est pas régulier puisque les angles Si-O-Si ne sont pas équivalents; on en trouve quatre en alternance soient 144°, 151°, 147° et 154°. Les angles O-Si(1)-O ne sont pas non plus égaux et on observe un léger aplatissement le long des atomes O(2)-Si(1)-O(5) et O(3)-Si(1)-O(4) alors que les angles sont de 111-112°, que les autres sont de 109° et que l'angle O(2)-Si(1)-O(3) est le plus petit (107°). Trois séries de valeurs sont ressorties pour les angles H-Si-O soient 108°, 109° et 110-111°. Au niveau Hartree-Fock [157], les angles Si-O-Si et O-Si-O calculés sont de 146.5° et 107-112°, respectivement. La symétrie S₄ a été imposée.

Une comparaison intéressante est celle faite entre la silicate couche-2 et

l'acide orthosilicique, un modèle couche-1 dont la structure a été étudiée précédemment à la section 6.3.1, puisqu'elle correspond à l'augmentation de la taille du modèle employé pour la représentation du site tétraédrique alors que les hydrogènes sont remplacés par des groupements silyles. Pour l'acide, les angles H-O-Si ont tous à peu près la même valeur soit 116° alors que dans la silicate couche-2, nous venons de voir que ces mêmes angles sont différents et plus petits. Il est aussi possible de les comparer aux angles Si-O-Si du silicate couche-2 puisqu'en réalité, les hydrogènes de $\text{Si}(\text{OH})_4$ sont là pour terminer le tétraèdre. Dans ce cas, on observe que l'angle H-Si-O de l'acide est beaucoup trop petit. La modélisation du tétraèdre sera donc très différente selon qu'elle est faite à partir de l'acide orthosilicique ou par le silicate couche-2. Une comparaison peut aussi être faite avec la structure du siloxane qui a été présentée à la section 6.3.3. Pour cette molécule, l'angle Si-O-Si était situé entre 140° et 142° , selon la fonctionnelle d'échange-corrélation employée pour le calcul. Le tétraèdre est donc plus près de celui du silicate couche-2. La distance $\text{Si}_T\text{-O}$ est de 1.64 Å, 1.66 Å et 1.62-1.63 Å, respectivement, dans le $\text{Si}(\text{OH})_4$, le $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ et le $\text{Si}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$. L'augmentation de la taille du modèle a donc conduit à une diminution de la distance $\text{Si}_T\text{-O}$ qui est en accord avec les résultats Hartree-Fock obtenus avec un modèle couche-3. Pour ce qui est des angles de liaison Si-O-Si, l'imposition de la symétrie pour le calcul Hartree-Fock ne permet pas une relaxation du tétraèdre et conduit à un seul angle (146°) alors que notre calcul mène à deux ensembles ($144\text{-}147^\circ$ et $151\text{-}154^\circ$). Les angles O-Si-O sont les mêmes pour les deux calculs. Les paramètres structuraux principaux des silicates calculés sont présentés au tableau LII; la comparaison montre que le silicate couche-2 KS-TFD et couche-3 Hartree-Fock sont sensiblement les mêmes. Pour le modèle couche-1, par rapport aux modèles couche-2 et couche-3, la distance Si-O est plus longue alors que le plus petit angle O-Si-O est bien décrit mais le plus grand est surestimé.

Les conséquences d'une contrainte sur la structure à l'équilibre du silicate modèle ont été étudiées en fixant les groupements silyles à la position d'un

TABLEAU XLVIII. Paramètres structuraux optimisés du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$ (longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Si(1)-O(2)	1.621	Si(6)-H(12)	1.502
Si(1)-O(3)	1.617	Si(7)-H(13)	1.500
Si(1)-O(4)	1.625	Si(7)-H(14)	1.500
Si(1)-O(5)	1.626	Si(7)-H(15)	1.502
O(2)-Si(6)	1.653	Si(8)-H(16)	1.500
O(3)-Si(7)	1.649	Si(8)-H(17)	1.502
O(4)-Si(8)	1.652	Si(8)-H(18)	1.500
O(5)-Si(9)	1.650	Si(9)-H(19)	1.500
Si(6)-H(10)	1.497	Si(9)-H(20)	1.500
Si(6)-H(11)	1.503	Si(9)-H(21)	1.503
Si(1)-Si(9)	3.19	Si(1)-Si(8)	3.14
Si(1)-Si(6)	3.11	Si(1)-Si(7)	3.16
O(2)-Si(1)-O(3)	107.0	O(3)-Si(7)-H(14)	108.9
O(2)-Si(1)-O(4)	109.2	O(3)-Si(7)-H(15)	110.3
O(2)-Si(1)-O(5)	111.6	H(13)-Si(7)-H(14)	109.8
O(3)-Si(1)-O(4)	110.7	H(13)-Si(7)-H(15)	109.7
O(3)-Si(1)-O(5)	110.0	H(14)-Si(7)-H(15)	109.5
O(4)-Si(1)-O(5)	108.5	O(4)-Si(8)-H(16)	108.6
Si(1)-O(2)-Si(6)	144.1	O(4)-Si(8)-H(17)	110.9
Si(1)-O(3)-Si(7)	151.2	O(4)-Si(8)-H(18)	108.7
Si(1)-O(4)-Si(8)	147.3	H(16)-Si(8)-H(17)	109.4
Si(1)-O(5)-Si(9)	154.2	H(16)-Si(8)-H(18)	109.6
O(2)-Si(6)-H(10)	107.7	H(17)-Si(8)-H(18)	109.4
O(2)-Si(6)-H(11)	109.3	O(5)-Si(9)-H(19)	109.5
O(2)-Si(6)-H(12)	110.6	O(5)-Si(9)-H(20)	108.1
H(10)-Si(6)-H(11)	110.0	O(5)-Si(9)-H(21)	110.4
H(10)-Si(6)-H(12)	110.0	H(19)-Si(9)-H(20)	109.6
H(11)-Si(6)-H(12)	109.3	H(19)-Si(9)-H(21)	109.6
O(3)-Si(7)-H(13)	108.6	H(20)-Si(9)-H(21)	109.6
O(3)-Si(1)-O(2)-Si(6)	177.0	Si(1)-O(2)-Si(6)-H(10)	178.7
O(4)-Si(1)-O(2)-Si(6)	-63.30	Si(1)-O(2)-Si(6)-H(11)	-61.81
O(5)-Si(1)-O(2)-Si(6)	56.57	Si(1)-O(2)-Si(6)-H(12)	58.53
O(2)-Si(1)-O(3)-Si(7)	-161.2	Si(1)-O(3)-Si(7)-H(13)	132.8
O(4)-Si(1)-O(3)-Si(7)	80.02	Si(1)-O(3)-Si(7)-H(14)	-107.7
O(5)-Si(1)-O(3)-Si(7)	-39.83	Si(1)-O(3)-Si(7)-H(15)	12.55
O(2)-Si(1)-O(4)-Si(8)	155.2	Si(1)-O(4)-Si(8)-H(16)	-123.1
O(3)-Si(1)-O(4)-Si(8)	-87.29	Si(1)-O(4)-Si(8)-H(17)	-2.649
O(5)-Si(1)-O(4)-Si(8)	33.47	Si(1)-O(4)-Si(8)-H(18)	117.8
O(2)-Si(1)-O(5)-Si(9)	11.59	Si(1)-O(5)-Si(9)-H(19)	104.9
O(3)-Si(1)-O(5)-Si(9)	-107.0	Si(1)-O(5)-Si(9)-H(20)	-135.7
O(4)-Si(1)-O(5)-Si(9)	131.9	Si(1)-O(5)-Si(9)-H(21)	-15.82

FIGURE 12. Structure optimisée du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$ avec une contrainte structurale.

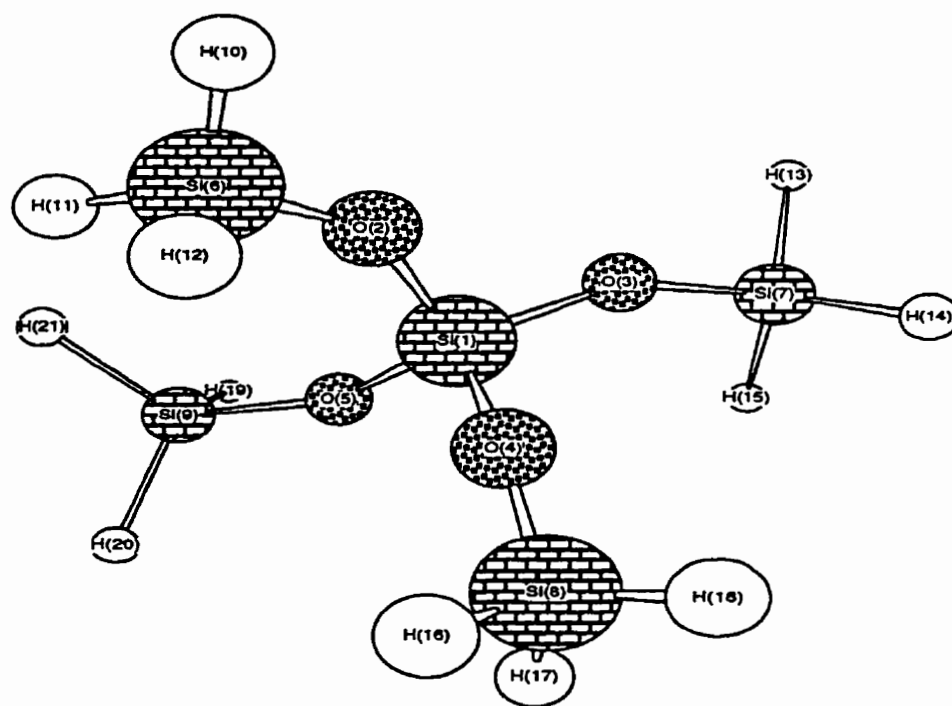


TABLEAU XLIX. Paramètres structuraux du silicate modèle $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$ optimisée avec contrainte (longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Si(1)-O(2)	1.616	O(4)-Si(8)	1.646
Si(1)-O(3)	1.613	O(5)-Si(9)	1.645
Si(1)-O(4)	1.618	Si(6)-H(10,11,12)	1.500
Si(1)-O(5)	1.622	Si(7)-H(13,14,15)	1.500
O(2)-Si(6)	1.645	Si(8)-H(16,17,18)	1.500
O(3)-Si(7)	1.640	Si(9)-H(19,20,21)	1.500
Si(1)-Si(6)	3.10	Si(1)-Si(7)	3.14
Si(1)-Si(8)	3.17	Si(1)-Si(9)	3.21
O(2)-Si(1)-O(3)	105.728	O(3)-Si(7)-H(14)	108.951
O(2)-Si(1)-O(4)	109.267	O(3)-Si(7)-H(15)	111.329
O(2)-Si(1)-O(5)	111.925	H(13)-Si(7)-H(14)	109.514
O(3)-Si(1)-O(4)	110.850	H(13)-Si(7)-H(15)	109.488
O(3)-Si(1)-O(5)	110.255	H(14)-Si(7)-H(15)	109.362
O(4)-Si(1)-O(5)	108.809	O(4)-Si(8)-H(16)	107.872
Si(1)-O(2)-Si(6)	144.046	O(4)-Si(8)-H(17)	111.927
Si(1)-O(3)-Si(7)	149.952	O(4)-Si(8)-H(18)	108.664
Si(1)-O(4)-Si(8)	152.014	H(16)-Si(8)-H(17)	109.524
Si(1)-O(5)-Si(9)	159.163	H(16)-Si(8)-H(18)	109.423
O(2)-Si(6)-H(10)	107.131	H(17)-Si(8)-H(18)	109.395
O(2)-Si(6)-H(11)	110.002	O(5)-Si(9)-H(19)	109.461
O(2)-Si(6)-H(12)	111.283	O(5)-Si(9)-H(20)	107.877
H(10)-Si(6)-H(11)	109.405	O(5)-Si(9)-H(21)	111.039
H(10)-Si(6)-H(12)	109.507	H(19)-Si(9)-H(20)	109.617
H(11)-Si(6)-H(12)	109.477	H(19)-Si(9)-H(21)	109.435
O(3)-Si(7)-H(13)	108.178	H(20)-Si(9)-H(21)	109.390
O(3)-Si(1)-O(2)-Si(6)	169.932	Si(1)-O(2)-Si(6)-H(10)	-173.134
O(4)-Si(1)-O(2)-Si(6)	-70.721	Si(1)-O(2)-Si(6)-H(11)	-54.300
O(5)-Si(1)-O(2)-Si(6)	49.865	Si(1)-O(2)-Si(6)-H(12)	67.203
O(2)-Si(1)-O(3)-Si(7)	-166.266	Si(1)-O(3)-Si(7)-H(13)	133.936
O(4)-Si(1)-O(3)-Si(7)	75.442	Si(1)-O(3)-Si(7)-H(14)	-107.092
O(5)-Si(1)-O(3)-Si(7)	-45.107	Si(1)-O(3)-Si(7)-H(15)	13.593
O(2)-Si(1)-O(4)-Si(8)	157.688	Si(1)-O(4)-Si(8)-H(16)	-123.507
O(3)-Si(1)-O(4)-Si(8)	-86.187	Si(1)-O(4)-Si(8)-H(17)	-2.953
O(5)-Si(1)-O(4)-Si(8)	35.214	Si(1)-O(4)-Si(8)-H(18)	117.963
O(2)-Si(1)-O(5)-Si(9)	6.396	Si(1)-O(5)-Si(9)-H(19)	111.937
O(3)-Si(1)-O(5)-Si(9)	-110.986	Si(1)-O(5)-Si(9)-H(20)	-128.851
O(4)-Si(1)-O(5)-Si(9)	127.253	Si(1)-O(5)-Si(9)-H(21)	-8.994

des sites tétraédrique de la zéolite ZSM-5 (site 10). La structure résultante est illustrée à la figure 12 et les paramètres structuraux sont présentés au tableau XLIX. L'objectif de ce calcul est d'appliquer une tension sur le tétraèdre central du silicate et d'en déterminer l'effet sur la structure moléculaire. Le deuxième but est de déterminer si une optimisation avec contrainte peut conduire à des conclusions satisfaisantes. Le cas échéant, le temps de calcul requis serait diminué considérablement. Il est intéressant de noter que les fréquences des modes normaux vibrationnels sont toutes positives (tableau LX) et qu'ainsi cette structure se trouve à un minimum de la surface. L'effet de la contrainte due au réseau a été mesuré en plaçant les silicates dans des boîtes ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) pour en déterminer les paramètres. Les paramètres de la boîte entourant la structure du silicate optimisée avec contrainte sont de $a = 7.60 \text{ \AA}$, $b = 5.97 \text{ \AA}$ et $c = 6.96 \text{ \AA}$ alors que ceux pour la structure optimisée sans contrainte sont de $a = 7.64 \text{ \AA}$, $b = 5.99 \text{ \AA}$ et $c = 6.98 \text{ \AA}$. La contrainte n'a donc pas eu d'effet significatif sur l'extension spatiale des molécules. Pour le silicate optimisé sans contrainte, on remarque que les longueurs de liaison $\text{Si}_T\text{-O}$ sont légèrement plus longues que celles du silicate optimisé avec contrainte; une augmentation en moyenne de $0.005 \text{ \AA}$. Cette différence pourrait disparaître si les deux structures se trouvaient exactement au minimum de leur surface d'énergie potentielle respective. Les distances Si(silyle)-O du silicate sans contrainte sont aussi plus grandes, en moyenne par $0.007 \text{ \AA}$, que celles du silicate obtenu avec contrainte. L'extension du tétraèdre aurait aussi pu se faire par le biais d'une augmentation des angles Si(1)-O-Si ; en réalité, ce qu'on a observé est le contraire soit une réduction significative de deux des angles soient l'angle Si(1)-O(4)-Si(8) qui passe de 147.3° dans le silicate libre à 152.0° dans le silicate contraint et l'angle Si(1)-O(5)-Si(9) qui augmente de 154.2° à 159.2° pour chaque structure dans le même ordre. Pour les angles O-Si(1)-O , les angles sont les mêmes dans les deux structures, à part l'angle O(2)-Si(1)-O(3) qui augmente de 1° dans le silicate libre. L'aplatissement du tétraèdre le long de deux angles O-Si(1)-O est conservé et reste le même dans

le silicate contraint. La contrainte imposée ne conduit donc pas à une structure significativement différente. L'énergie de tension causée par le réseau, simulée par la contrainte, a été calculée avec les énergies totales; elle est de 0.64 kcal/mol, une valeur qui nous permet de conclure que le silicium est très à l'aise en position de coordination tétraédrique. Les longueurs de liaison des deux silicates sont, à toutes fins pratique, identiques alors que la plus grande différence calculée entre les angles Si-O-Si et O-Si-O sont de 5° et de 1° , respectivement.

L'optimisation sans contrainte du titanosilicate modèle a conduit à la structure illustrée à la figure 13 et aux paramètres structuraux présentés au tableau L. Le minimum de la surface d'énergie potentielle est plus difficile à atteindre que celui des silicates modèle. La norme du gradient la plus petite qu'il a été possible d'atteindre est 0.001108. L'optimisation avec contrainte s'est avérée beaucoup plus facile; la structure obtenue est illustrée à la figure 14 et les paramètres structuraux présentés au tableau LI. Les fréquences des modes normaux (tableau LXI) indiquent qu'il s'agit d'un minimum. Le remplacement du silicium central du silicate contraint par le titane conduit à une augmentation de la longueur de la liaison T(1)-O (où X = Si et Ti); l'allongement moyen est de 0.15 Å. La distance Ti-O se situe entre 1.750 Å et 1.786 Å et est, en moyenne, 1.768 Å. Dans le titanosilicate avec contrainte, les distances O-Si(silyle) se situent entre 1.63-1.65 Å alors qu'elles étaient de 1.64-1.65 Å dans le titanosilicate libre. Les angles de liaison subissent aussi quelques changements. D'abord, pour les structures avec contrainte, on note que le tétraèdre s'aplatit davantage suite à la substitution; par rapport à $111-112^\circ$ dans le silicate, les deux plus grands angles O-Ti-O du titanosilicate sont de 113° . L'angle O(2)-Ti(1)-O(6), le plus petit parmi ceux du même type, est de 99.7° alors que son équivalent dans le silicate était de 105.7° . On remarque aussi que le tétraèdre avec le titane est moins ouvert que celui avec le silicium; dans le silicate, les angles Si(1)-O-Si se situaient entre 144 et 159° alors que les angles Ti(1)-O-Si sont de 122 et 137° . Trois des angles sont réduits d'environ 21° et le quatrième de 13° . Pour les angles O-Si(silyle)-H, on trouve

FIGURE 13. Structure optimisée du titanosilicate modèle $\text{Ti}[\text{OSiH}_3]_4$.

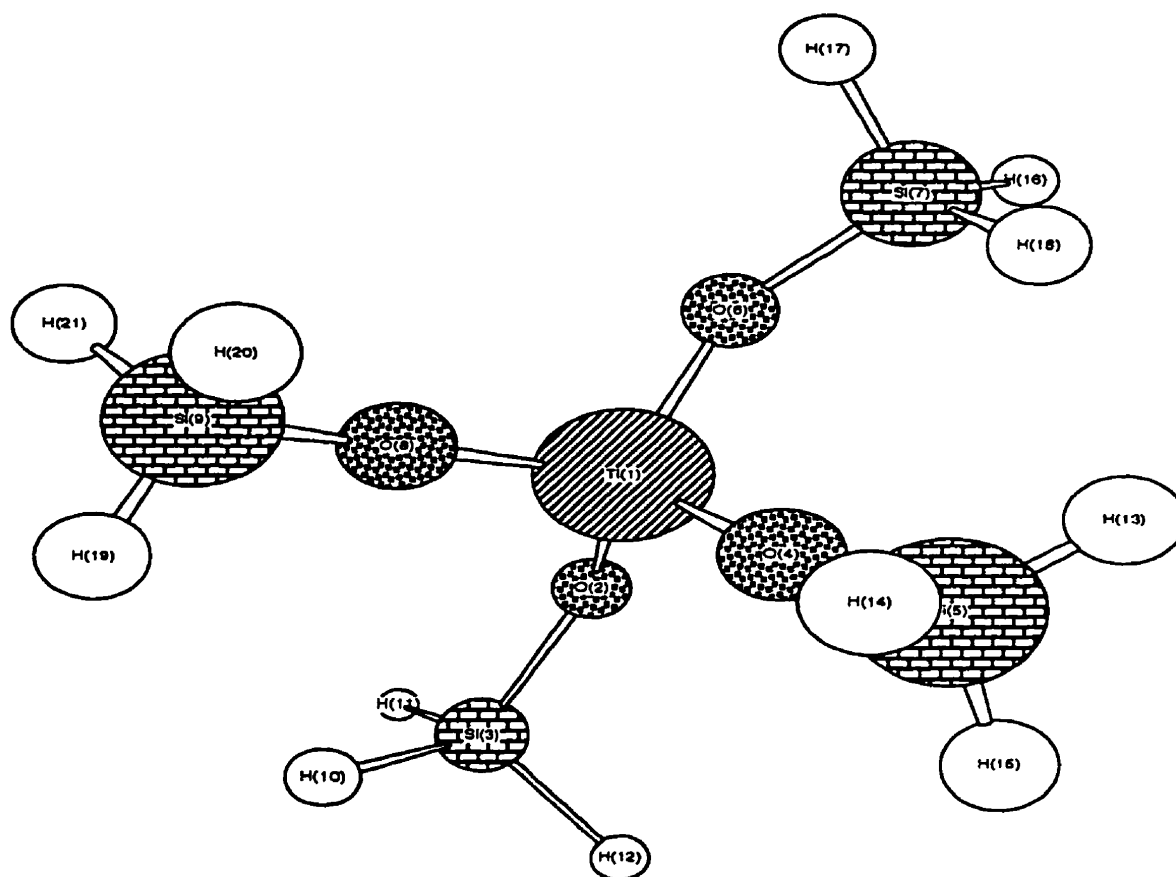
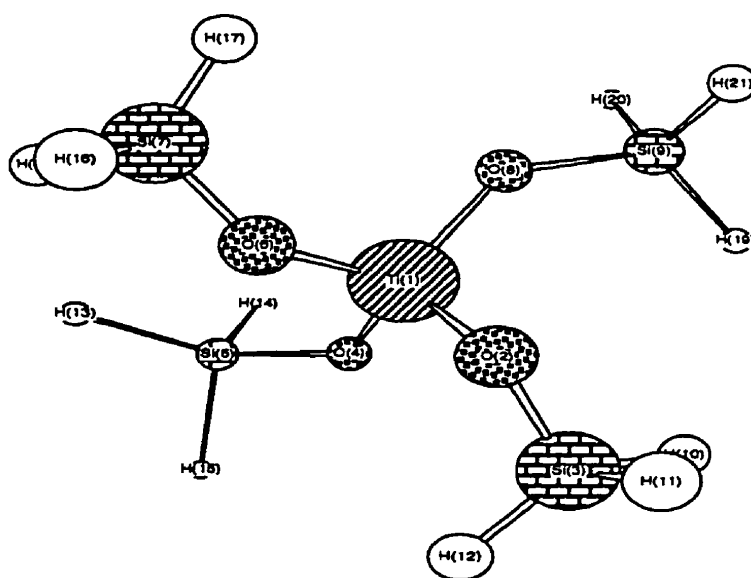


TABLEAU L. Paramètres structuraux optimisés du titanosilicate modèle $\text{Ti}[\text{OSiH}_3]_4$ (longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Ti(1)-O(2)	1.800	Si(5)-H(14)	1.500
Ti(1)-O(4)	1.790	Si(5)-H(15)	1.500
Ti(1)-O(6)	1.798	O(6)-Si(7)	1.659
Ti(1)-O(8)	1.793	Si(7)-H(16)	1.500
O(2)-Si(3)	1.659	Si(7)-H(17)	1.502
Si(3)-H(10)	1.505	Si(7)-H(18)	1.507
Si(3)-H(11)	1.502	O(8)-Si(9)	1.656
Si(3)-H(12)	1.500	Si(9)-H(19)	1.503
O(4)-Si(5)	1.656	Si(9)-H(20)	1.504
Si(5)-H(13)	1.502	Si(9)-H(21)	1.502
O(2)-Ti(1)-O(4)	109.080	H(13)-Si(5)-H(14)	109.753
O(2)-Ti(1)-O(6)	111.418	H(13)-Si(5)-H(15)	109.572
O(2)-Ti(1)-O(8)	108.963	H(14)-Si(5)-H(15)	109.800
O(4)-Ti(1)-O(6)	107.417	Ti(1)-O(6)-Si(7)	147.011
O(4)-Ti(1)-O(8)	109.647	O(6)-Si(7)-H(16)	108.975
O(6)-Ti(1)-O(8)	110.290	O(6)-Si(7)-H(17)	109.341
Ti(1)-O(2)-Si(3)	144.740	O(6)-Si(7)-H(18)	109.461
O(2)-Si(3)-H(10)	109.787	H(16)-Si(7)-H(17)	109.729
O(2)-Si(3)-H(11)	109.372	H(16)-Si(7)-H(18)	109.600
O(2)-Si(3)-H(12)	109.440	H(17)-Si(7)-H(18)	109.724
H(10)-Si(3)-H(11)	109.297	Ti(1)-O(8)-Si(9)	175.251
H(10)-Si(3)-H(12)	109.192	O(8)-Si(9)-H(19)	109.141
H(11)-Si(3)-H(12)	109.745	O(8)-Si(9)-H(20)	109.437
Ti(1)-O(4)-Si(5)	172.352	O(8)-Si(9)-H(21)	109.409
O(4)-Si(5)-H(13)	109.003	H(19)-Si(9)-H(20)	109.760
O(4)-Si(5)-H(14)	109.054	H(19)-Si(9)-H(21)	109.416
O(4)-Si(5)-H(15)	109.647	H(20)-Si(9)-H(21)	109.669
O(4)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	78.095	Ti(1)-O(2)-Si(3)-H(10)	12.638
O(6)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	-163.493	Ti(1)-O(2)-Si(3)-H(11)	132.556
O(8)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	-41.578	Ti(1)-O(2)-Si(3)-H(12)	-107.192
O(2)-Ti(1)-O(4)-Si(5)	121.526	Ti(1)-O(4)-Si(5)-H(13)	-11.684
O(6)-Ti(1)-O(4)-Si(5)	0.448	Ti(1)-O(4)-Si(5)-H(14)	108.120
O(8)-Ti(1)-O(4)-Si(5)	-119.236	Ti(1)-O(4)-Si(5)-H(15)	-131.636
O(2)-Ti(1)-O(6)-Si(7)	-125.004	Ti(1)-O(6)-Si(7)-H(16)	118.100
O(4)-Ti(1)-O(6)-Si(7)	-5.594	Ti(1)-O(6)-Si(7)-H(17)	-121.972
O(8)-Ti(1)-O(6)-Si(7)	113.855	Ti(1)-O(6)-Si(7)-H(18)	-1.763
O(2)-Ti(1)-O(8)-Si(9)	139.623	Ti(1)-O(8)-Si(9)-H(19)	-92.057
O(4)-Ti(1)-O(8)-Si(9)	20.281	Ti(1)-O(8)-Si(9)-H(20)	28.067
O(6)-Ti(1)-O(8)-Si(9)	-97.793	Ti(1)-O(8)-Si(9)-H(21)	148.272

FIGURE 14. Structure optimisé du silicate modèle $\text{Ti}[\text{OSiH}_3]_4$ avec une contrainte structurale.



trois séries d'angles soient $97-103^\circ$, $105-110^\circ$ et $113-122^\circ$.

Les paramètres structuraux des titanosilicates couche-2 et couche-3 calculés avec la méthode KS-TFD et Hartree-Fock [157], respectivement, sont comparés au tableau LII. La longueur de liaison moyenne Ti-O KS-TFD est plus courte que la liaison calculée au niveau Hartree-Fock alors que toutes les deux sont plus longues que la distance déterminée par spectroscopie EXAFS. L'angle Ti-O-Si est beaucoup plus grand au niveau Hartree-Fock alors qu'un bon accord avait été obtenu dans le cas de l'angle Si-O-Si pour les modèles de silicate. Les angles O-Ti-O sont les mêmes. La substitution isomorphe du silicium par le titane conduit à une augmentation considérable de $0.15 \text{ \AA}$ de la longueur de liaison T-O et à une diminution considérable des angles T-O-Si alors qu'au niveau Hartree-Fock, cet angle n'augmente que de 3° . La même observation pour la structure optimisée sans contrainte. Les angles O-T-O sont, à quelques degrés près, les mêmes. Alors que l'effet de la substitution reste local au niveau Hartree-Fock, on observe que les calculs KS-TFD VWN amène une modification considérable des angles T-O-Si.

Les structures des modèles *edge-sharing*, $\text{Si}[\text{O}_2\text{SiH}_2]_2$ et $\text{Ti}[\text{O}_2\text{SiH}_2]_2$, sont présentées aux figures 15 et 16 alors que les paramètres optimisés se trouvent aux tableaux LIII et LIV. Les fréquences des modes normaux confirment qu'il s'agit de minima (tableaux LXII et LXIII). On retrouve le silicium dans ce type de site dans la silice *W*. Il n'est pas présent dans les titanosilicates mais la construction de ce modèle est nécessaire pour des fins de comparaison avec le prochain modèle où le silicium central sera remplacé par un titane. Elle pourra aussi être comparée à la structure du 1,3-cyclodisiloxane dont il a été question précédemment. Dans le silicate-*edge*, la longueur des liaisons $\text{Si}_T\text{-O}$ est de $1.67 \text{ \AA}$ alors que celles entre les Si aux extrémités de la molécule et les oxygènes avoisinants sont de $1.70 \text{ \AA}$. Dans le silicate, la longueur de liaison était de $1.62-1.63 \text{ \AA}$, une différence importante entre les deux types de liaison. Dans le 1,3-cyclodisiloxane, les quatre distances Si-O étaient toutes de $1.69 \text{ \AA}$ avec la fonctionnelle VWN et légèrement plus longues

TABLEAU LI. Paramètres structuraux du silicate modèle $\text{Ti}[\text{OSiH}_3]_4$ optimisée avec contrainte (longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Ti(1)-O(2)	1.760	O(4)-Si(5)	1.646
Ti(1)-O(4)	1.786	Si(5)-H(13,14,15)	1.500
Ti(1)-O(6)	1.750	O(6)-Si(7)	1.627
Ti(1)-O(8)	1.775	Si(7)-H(16,17,18)	1.500
O(2)-Si(3)	1.638	O(8)-Si(9)	1.644
Si(3)-H(10,11,12)	1.500	Si(9)-H(19,20,21)	1.500
O(2)-Ti(1)-O(4)	113.215	H(13)-Si(5)-H(14)	110.864
O(2)-Ti(1)-O(6)	99.677	H(13)-Si(5)-H(15)	108.400
O(2)-Ti(1)-O(8)	113.271	H(14)-Si(5)-H(15)	104.282
O(4)-Ti(1)-O(6)	110.624	Ti(1)-O(6)-Si(7)	132.183
O(4)-Ti(1)-O(8)	107.031	O(6)-Si(7)-H(16)	99.126
O(6)-Ti(1)-O(8)	113.067	O(6)-Si(7)-H(17)	116.674
Ti(1)-O(2)-Si(3)	121.955	O(6)-Si(7)-H(18)	107.578
O(2)-Si(3)-H(10)	109.759	H(16)-Si(7)-H(17)	117.412
O(2)-Si(3)-H(11)	97.255	H(16)-Si(7)-H(18)	100.642
O(2)-Si(3)-H(12)	113.544	H(17)-Si(7)-H(18)	113.359
H(10)-Si(3)-H(11)	97.673	Ti(1)-O(8)-Si(9)	136.679
H(10)-Si(3)-H(12)	122.366	O(8)-Si(9)-H(19)	121.719
H(11)-Si(3)-H(12)	112.247	O(8)-Si(9)-H(20)	105.358
Ti(1)-O(4)-Si(5)	137.357	O(8)-Si(9)-H(21)	100.533
O(4)-Si(5)-H(13)	118.302	H(19)-Si(9)-H(20)	97.519
O(4)-Si(5)-H(14)	110.800	H(19)-Si(9)-H(21)	116.545
O(4)-Si(5)-H(15)	102.938	H(20)-Si(9)-H(21)	115.457
O(4)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	17.936	Ti(1)-O(2)-Si(3)-H(10)	64.045
O(6)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	135.446	Ti(1)-O(2)-Si(3)-H(11)	164.925
O(8)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	-104.160	Ti(1)-O(2)-Si(3)-H(12)	-76.933
O(2)-Ti(1)-O(4)-Si(5)	146.046	Ti(1)-O(4)-Si(5)-H(13)	-26.385
O(6)-Ti(1)-O(4)-Si(5)	35.144	Ti(1)-O(4)-Si(5)-H(14)	103.200
O(8)-Ti(1)-O(4)-Si(5)	-88.437	Ti(1)-O(4)-Si(5)-H(15)	-145.827
O(2)-Ti(1)-O(6)-Si(7)	151.258	Ti(1)-O(6)-Si(7)-H(16)	-168.193
O(4)-Ti(1)-O(6)-Si(7)	-89.313	Ti(1)-O(6)-Si(7)-H(17)	-41.139
O(8)-Ti(1)-O(6)-Si(7)	30.711	Ti(1)-O(6)-Si(7)-H(18)	87.510
O(2)-Ti(1)-O(8)-Si(9)	62.536	Ti(1)-O(8)-Si(9)-H(19)	7.188
O(4)-Ti(1)-O(8)-Si(9)	-62.947	Ti(1)-O(8)-Si(9)-H(20)	116.414
O(6)-Ti(1)-O(8)-Si(9)	174.994	Ti(1)-O(8)-Si(9)-H(21)	-123.297

TABLEAU LII. Paramètres structuraux des titanosilicates couche-2[†] et couche-3 calculés avec la méthode KS-TFD et Hartree-Fock^{††} (longueur de liaison en Å et angle en degré.).

		T=Si	T=Ti
r(T-O)	KS-TFD	1.62-1.63	1.750-1.786 (moy. 1.768)
	HF	1.62-1.63	1.79
	exptl.	1.59 (ZSM5)	1.81 (EXAFS)
θ (T-O-Si)	KS-TFD	144,151,147,154	122-137
	HF	146.5	148.8
θ (O-T-O)	KS-TFD	107-109, 111-112	109-110
	HF	107-112	109-111

[†] Structure optimisée avec contrainte.

^{††} Réf. [157].

FIGURE 15. Structure optimisée du silicate-*edge*.

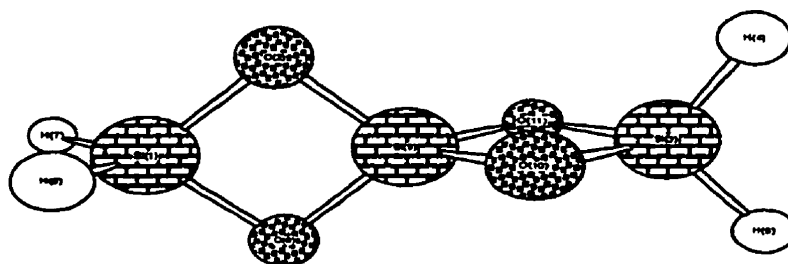
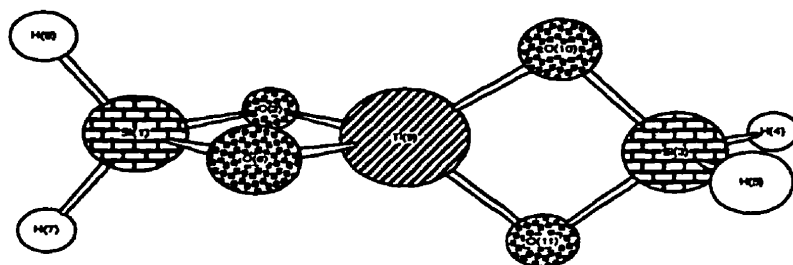


TABLEAU LIII. Paramètres structuraux optimisés du silicate-*edge* (longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Si(1)-O(2)	1.698	Si(3)-O(11)	1.697
Si(1)-O(6)	1.697	Si(3)-H(4)	1.494
Si(1)-H(7)	1.494	Si(3)-H(5)	1.494
Si(1)-H(8)	1.494	O(6)-Si(9)	1.666
O(2)-Si(9)	1.666	Si(9)-O(10)	1.668
Si(3)-O(10)	1.698	Si(9)-O(11)	1.666
O(2)-Si(1)-O(6)	88.948	H(5)-Si(3)-O(11)	112.955
O(2)-Si(1)-H(7)	113.208	O(10)-Si(3)-O(11)	88.963
O(2)-Si(1)-H(8)	113.042	Si(1)-O(6)-Si(9)	90.014
O(6)-Si(1)-H(7)	113.032	O(2)-Si(9)-O(6)	91.063
O(6)-Si(1)-H(8)	113.037	O(2)-Si(9)-O(10)	119.676
H(7)-Si(1)-H(8)	113.359	O(2)-Si(9)-O(11)	119.262
Si(1)-O(2)-Si(9)	89.978	O(6)-Si(9)-O(10)	119.482
H(4)-Si(3)-H(5)	113.324	O(6)-Si(9)-O(11)	119.153
H(4)-Si(3)-O(10)	113.249	O(10)-Si(9)-O(11)	91.051
H(4)-Si(3)-O(11)	112.955	Si(3)-O(10)-Si(9)	89.939
H(5)-Si(3)-O(10)	113.191	Si(3)-O(11)-Si(9)	90.047
O(6)-Si(1)-O(2)-Si(9)	0.000	H(4)-Si(3)-O(11)-Si(9)	-115.009
H(7)-Si(1)-O(2)-Si(9)	-114.539	H(5)-Si(3)-O(11)-Si(9)	114.730
H(8)-Si(1)-O(2)-Si(9)	114.838	O(10)-Si(3)-O(11)-Si(9)	0.000
O(2)-Si(1)-O(6)-Si(9)	0.000	Si(1)-O(6)-Si(9)-O(2)	0.000
H(7)-Si(1)-O(6)-Si(9)	114.703	Si(1)-O(6)-Si(9)-O(10)	125.564
H(8)-Si(1)-O(6)-Si(9)	-114.842	Si(1)-O(6)-Si(9)-O(11)	-124.595
Si(1)-O(2)-Si(9)-O(6)	0.000	O(2)-Si(9)-O(10)-Si(3)	-125.077
Si(1)-O(2)-Si(9)-O(10)	-125.410	O(6)-Si(9)-O(10)-Si(3)	124.644
Si(1)-O(2)-Si(9)-O(11)	124.509	O(11)-Si(9)-O(10)-Si(3)	0.000
H(4)-Si(3)-O(10)-Si(9)	114.738	O(2)-Si(9)-O(11)-Si(3)	125.410
H(5)-Si(3)-O(10)-Si(9)	-114.511	O(6)-Si(9)-O(11)-Si(3)	-124.908
O(11)-Si(3)-O(10)-Si(9)	0.000	O(10)-Si(9)-O(11)-Si(3)	0.000

FIGURE 16. Structure optimisée du titanosilicate-*edge*.

avec les fonctionnelles non-locales. Les distances $\text{Si}_T\text{-Si}$ sont de 2.38 Å, soit une distance légèrement plus longue que celle des liaisons simples typiques Si-Si , c'est-à-dire, 2.34 Å. Dans le 1,3-cyclodisiloxane, cette distance était de 2.39 Å avec la fonctionnelle VWN et légèrement plus longue avec les fonctionnelles non-locales. Une analyse d'ordre de liaison de Mayer donne une contribution de 0.16 entre les paires de silicium ce qui nous permet de dire qu'il n'y a pas de liaison entre les siliciums. Les angles de liaison des cycles se situent entre 89° et 91°. Dans le cas du modèle titanosilicate-*edge*, les longueurs de liaison $\text{Si}(\text{extérieur})\text{-O}$ n'ont pas été influencées par la présence du titane alors que les liaisons Ti-O sont beaucoup plus longues, 1.83 Å versus 1.67 Å pour le silicate-*edge*. De plus, cette liaison est encore plus longue que celle calculée pour le modèle titanosilicate (1.77 Å). Il s'agit d'une différence importante entre ces deux types de liaison. Les distances Si-Ti sont de 2.51 Å alors que la distance entre les siliciums est de 5.02 Å; on observe que la molécule s'est allongée par rapport au silicate-*edge*.

TABLEAU LIV. Paramètres structuraux optimisés du titanosilicate-*edge*
(longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Si(1)-O(2)	1.694	Si(3)-H(5)	1.495
Si(1)-O(6)	1.695	Si(3)-O(10)	1.694
Si(1)-H(7)	1.496	Si(3)-O(11)	1.696
Si(1)-H(8)	1.495	O(6)-Ti(9)	1.833
O(2)-Ti(9)	1.834	Ti(9)-O(10)	1.836
Si(3)-H(4)	1.496	Ti(9)-O(11)	1.830
Si(1)-Ti(9)	2.509	Si(3)-Ti(9)	2.510
O(2)-Si(1)-O(6)	93.864	H(5)-Si(3)-O(11)	111.745
O(2)-Si(1)-H(7)	111.955	O(10)-Si(3)-O(11)	93.856
O(2)-Si(1)-H(8)	112.205	Si(1)-O(6)-Ti(9)	90.598
O(6)-Si(1)-H(7)	111.752	O(2)-Ti(9)-O(6)	84.933
O(6)-Si(1)-H(8)	112.091	O(2)-Ti(9)-O(10)	124.810
H(7)-Si(1)-H(8)	113.464	O(2)-Ti(9)-O(11)	121.769
Si(1)-O(2)-Ti(9)	90.583	O(6)-Ti(9)-O(10)	124.025
H(4)-Si(3)-H(5)	113.479	O(6)-Ti(9)-O(11)	121.142
H(4)-Si(3)-O(10)	112.231	O(10)-Ti(9)-O(11)	84.961
H(4)-Si(3)-O(11)	111.862	Si(3)-O(10)-Ti(9)	90.530
H(5)-Si(3)-O(10)	112.151	Si(3)-O(11)-Ti(9)	90.656
O(6)-Si(1)-O(2)-Ti(9)	1.266	H(4)-Si(3)-O(11)-Ti(9)	-116.153
H(7)-Si(1)-O(2)-Ti(9)	-114.067	H(5)-Si(3)-O(11)-Ti(9)	115.373
H(8)-Si(1)-O(2)-Ti(9)	117.019	O(10)-Si(3)-O(11)-Ti(9)	-0.316
O(2)-Si(1)-O(6)-Ti(9)	-1.266	Si(1)-O(6)-Ti(9)-O(2)	1.184
H(7)-Si(1)-O(6)-Ti(9)	114.237	Si(1)-O(6)-Ti(9)-O(10)	130.328
H(8)-Si(1)-O(6)-Ti(9)	-117.115	Si(1)-O(6)-Ti(9)-O(11)	-123.168
Si(1)-O(2)-Ti(9)-O(6)	-1.142	O(2)-Ti(9)-O(10)-Si(3)	-125.924
Si(1)-O(2)-Ti(9)-O(10)	-129.662	O(6)-Ti(9)-O(10)-Si(3)	124.226
Si(1)-O(2)-Ti(9)-O(11)	122.602	O(11)-Ti(9)-O(10)-Si(3)	-0.316
H(4)-Si(3)-O(10)-Ti(9)	115.840	O(2)-Ti(9)-O(11)-Si(3)	128.578
H(5)-Si(3)-O(10)-Ti(9)	-115.032	O(6)-Ti(9)-O(11)-Si(3)	-126.782
O(11)-Si(3)-O(10)-Ti(9)	0.316	O(10)-Ti(9)-O(11)-Si(3)	0.316

Un autre modèle, $\text{Ti}[\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2]_2$, a été construit pour l'étude de la liaison de type *edge*; la structure optimisée est illustrée à la figure 17 et les paramètres géométriques se trouvent au tableau LV. Ce modèle, le titanosilicate2-*edge* permet de déterminer l'effet de la saturation par des hydrogènes versus des groupements hydroxyles. La distance $\text{Si-O}_{\text{ponté}}$ est de 1.68 Å alors qu'elle était de 1.70 Å dans le titanosilicate-*edge*, une différence apportée par la présence des groupements OH terminaux. La distance Ti-O demeure la même soit 1.83 Å, la façon de saturer les liaisons n'influençant donc pas cette liaison. Les distances Si-O_{OH}, Si-Ti et Si-Si sont de 1.62 Å, 2.524 Å et 5.044 Å. Dans les deux derniers cas, il s'agit d'une augmentation de la distance de 0.014 Å et de 0.024 Å par rapport au titanosilicate-*edge*. Les hydroxyles ont amené une diminution de l'angle $\text{O}_{\text{ponté}}\text{-Si-O}_{\text{ponté}}$ de 1° (93°) et une augmentation de 1° des angles Si-O_{ponté}-Ti (92°) et O-Ti-O (84°). Les angles de liaison du cycle sont donc plus réguliers en ce sens que trois des quatre angles sont, à un degré près, les mêmes. Dans le 1,3-cyclodisiloxane, ces mêmes quatre angles étaient les mêmes soient 90°. Les angles $\text{O}_{\text{ponté}}\text{-Si-O}_{\text{OH}}$, $\text{O}_{\text{OH}}\text{-Si-O}_{\text{OH}}$ et Si-O-H sont de 118°.

Le dernier modèle avec une liaison *edge*, $(\text{OH})_2\text{SiO}_2\text{Ti}(\text{OH})_2$, développé est présenté à la figure 18. L'ensemble de ces modèles permettra des observations intéressantes sur l'effet de la taille des modèles et surtout sur leur terminaison. La comparaison entre le titanosilicate2-*edge* et titanosilicate3-*edge* permet de constater que le remplacement d'un tétraèdre par deux groupements OH conduit à une diminution importante de la distance Ti-O; la distance Ti-O_{OH} est de 1.80 Å dans le titanosilicate3-*edge* et de 1.83 Å dans le titanosilicate2-*edge*. La substitution des OH par des H, le modèle titanosilicate-*edge*, n'a pas d'effet important sur la distance Ti-O qui demeure à 1.80 Å. Les longueurs des liaisons Si-O_{ponté} sont de 1.69 Å, 1.66 Å et 1.67 Å dans les modèles titanosilicate2, titanosilicate3 et titanosilicate, respectivement. Les angles O-Ti-O et Si-O-Ti des structures titanosilicate2 et titanosilicate3 sont les mêmes à un degré près. Dans le titanosilicate-*edge*, l'angle O-Ti-O est de 85°; une réduction de la taille du

FIGURE 17. Structure optimisée du modèle titanosite2-edge.

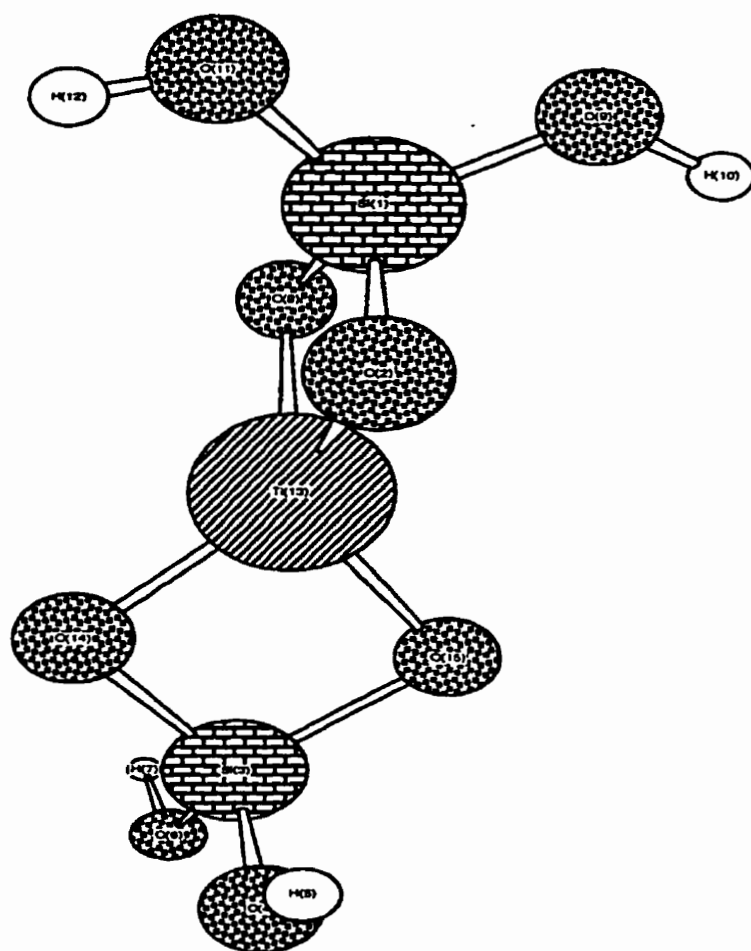


TABLEAU LV. Paramètres structuraux optimisés du modèle titanosite2-edge
(longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Si(1)-O(2)	1.685	Si(3)-O(15)	1.686
Si(1)-O(8)	1.685	O(4)-H(5)	0.974
Si(1)-O(9)	1.622	O(6)-H(7)	0.974
Si(1)-O(11)	1.623	O(8)-Ti(13)	1.830
O(2)-Ti(13)	1.833	O(9)-H(10)	0.973
Si(3)-O(4)	1.622	O(11)-H(12)	0.974
Si(3)-O(6)	1.622	Ti(13)-O(14)	1.836
Si(3)-O(14)	1.684	Ti(13)-O(15)	1.828
O(2)-Si(1)-O(8)	93.000	Si(3)-O(4)-H(5)	118.473
O(2)-Si(1)-O(9)	115.093	Si(3)-O(6)-H(7)	118.365
O(2)-Si(1)-O(11)	115.118	Si(1)-O(8)-Ti(13)	91.688
O(8)-Si(1)-O(9)	115.057	Si(1)-O(9)-H(10)	118.454
O(8)-Si(1)-O(11)	114.915	Si(1)-O(11)-H(12)	118.269
O(9)-Si(1)-O(11)	104.104	O(2)-Ti(13)-O(8)	83.706
Si(1)-O(2)-Ti(13)	91.579	O(2)-Ti(13)-O(14)	126.200
O(4)-Si(3)-O(6)	104.118	O(2)-Ti(13)-O(15)	122.037
O(4)-Si(3)-O(14)	115.286	O(8)-Ti(13)-O(14)	125.077
O(4)-Si(3)-O(15)	114.850	O(8)-Ti(13)-O(15)	121.253
O(6)-Si(3)-O(14)	115.319	O(14)-Ti(13)-O(15)	83.751
O(6)-Si(3)-O(15)	114.686	Si(3)-O(14)-Ti(13)	91.504
O(14)-Si(3)-O(15)	93.018	Si(3)-O(15)-Ti(13)	91.726
O(8)-Si(1)-O(2)-Ti(13)	1.416	O(4)-Si(3)-O(6)-H(7)	-179.684
O(9)-Si(1)-O(2)-Ti(13)	-118.129	O(14)-Si(3)-O(6)-H(7)	53.042
O(11)-Si(1)-O(2)-Ti(13)	120.764	O(15)-Si(3)-O(6)-H(7)	-53.311
O(2)-Si(1)-O(8)-Ti(13)	-1.380	O(4)-Si(3)-O(14)-Ti(13)	119.700
O(9)-Si(1)-O(8)-Ti(13)	118.157	O(6)-Si(3)-O(14)-Ti(13)	-118.844
O(11)-Si(1)-O(8)-Ti(13)	-120.937	O(15)-Si(3)-O(14)-Ti(13)	0.316
O(2)-Si(1)-O(9)-H(10)	53.414	O(4)-Si(3)-O(15)-Ti(13)	-120.059
O(8)-Si(1)-O(9)-H(10)	-53.005	O(6)-Si(3)-O(15)-Ti(13)	119.365
O(11)-Si(1)-O(9)-H(10)	-180.000	O(14)-Si(3)-O(15)-Ti(13)	-0.316
O(2)-Si(1)-O(11)-H(12)	-53.550	Si(1)-O(8)-Ti(13)-O(2)	1.306
O(8)-Si(1)-O(11)-H(12)	52.795	Si(1)-O(8)-Ti(13)-O(14)	131.724
O(9)-Si(1)-O(11)-H(12)	179.684	Si(1)-O(8)-Ti(13)-O(15)	-122.579
Si(1)-O(2)-Ti(13)-O(8)	-1.306	O(2)-Ti(13)-O(14)-Si(3)	-125.843
Si(1)-O(2)-Ti(13)-O(14)	-130.764	O(8)-Ti(13)-O(14)-Si(3)	123.800
Si(1)-O(2)-Ti(13)-O(15)	121.850	O(15)-Ti(13)-O(14)-Si(3)	-0.316
O(6)-Si(3)-O(4)-H(5)	179.453	O(2)-Ti(13)-O(15)-Si(3)	129.534
O(14)-Si(3)-O(4)-H(5)	-53.304	O(8)-Ti(13)-O(15)-Si(3)	-127.261
O(15)-Si(3)-O(4)-H(5)	53.127	O(14)-Ti(13)-O(15)-Si(3)	0.316

modèle amène donc une augmentation de cet angle. L'effet sur l'angle Si-O-Ti est moindre (moins de un degré).

6.5.6 L'analyse des modes normaux vibrationnels

Les fréquences, les intensités et la description des modes normaux vibrationnels des modèles silicate, silicate avec contrainte, titanosilicate avec contrainte, silicate-*edge* et titanosilicate-*edge* seront présentés dans ce qui suit. Les résultats pour le modèle silicate se trouvent aux tableaux LVII et LVIII. Pour ce calcul, tous les atomes ont été libres de se déplacer. On remarque d'abord que la plupart des modes ne sont pas la conséquence d'un seul type de mouvement vibrationnel mais d'une somme de mouvements. Par exemple, le mode # 42 du silicate (tableau LVII) est la somme d'une elongation $\nu_a(\text{O-T-O})$ et d'une elongation $\nu_a(\text{T-O-Si})$. Nous n'avons pas tenté de déterminer la contribution principale, nous avons préféré noter toutes les contributions significatives. Ce mélange entraîne nécessairement une modification de la fréquence et de l'intensité du mode principal, le cas le plus important étant celui pour lequel les groupements silyles contribueraient majoritairement à un mode normal du squelette du silicate. De plus, le calcul des fréquences des modes normaux de ce modèle a fait ressortir cinq fréquences imaginaires entre $57i$ et $14i \text{ cm}^{-1}$. Elles impliquent des mouvements de déformation des liaisons O-Si-O et Si-O-Si ainsi que des groupements silyles. Le calcul des modes normaux n'a donc pas été fait au minimum de la surface d'énergie potentielle. Ce résultat n'est pas surprenant; il existe plusieurs conformations pour cette molécule en raison des groupements terminaux silyles et donc plusieurs minima locaux. Bien qu'il soit certainement préférable de ne pas avoir ces fréquences imaginaires, leur présence n'a pas gêné de Man et Sauer [157], pour qui ce résultat est la conséquence d'une contrainte de symétrie. Les fréquences des modes normaux de $\text{Si}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$ calculées au niveau Hartree-Fock par de Man et Sauer [157] se trouvent au tableau LIX.

FIGURE 18. Structure optimisée du modèle titanosite3-edge.

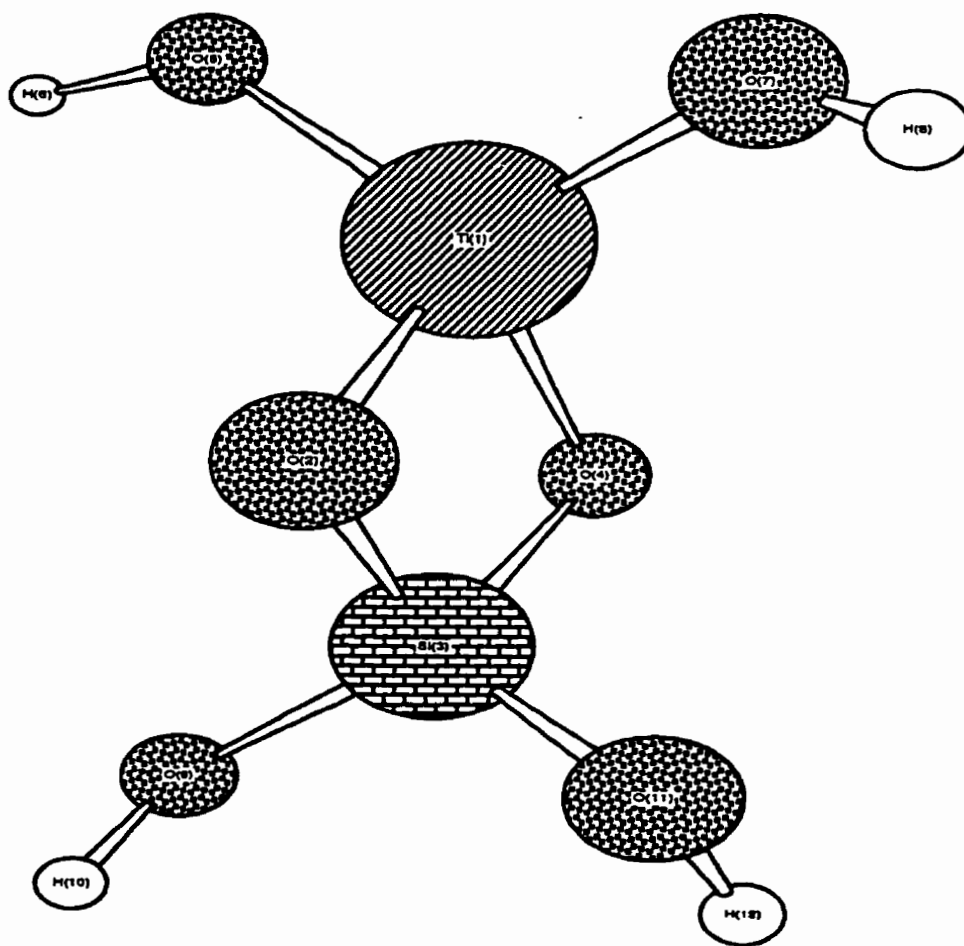


TABLEAU LVI. Paramètres structuraux optimisés du modèle titanosilicate3-*edge*
(longueur de liaison en Å et angle en degré.).

Ti(1)-O(2)	1.842	Si(3)-O(9)	1.636
Ti(1)-O(4)	1.842	Si(3)-O(11)	1.636
Ti(1)-O(5)	1.797	O(5)-H(6)	0.977
Ti(1)-O(7)	1.797	O(7)-H(8)	0.977
O(2)-Si(3)	1.663	O(9)-H(10)	0.974
Si(3)-O(4)	1.663	O(11)-H(12)	0.975
O(2)-Ti(1)-O(4)	82.866	O(2)-Si(3)-O(11)	108.869
O(2)-Ti(1)-O(5)	115.032	O(4)-Si(3)-O(9)	108.968
O(2)-Ti(1)-O(7)	115.050	O(4)-Si(3)-O(11)	115.837
O(4)-Ti(1)-O(5)	114.600	O(9)-Si(3)-O(11)	112.315
O(4)-Ti(1)-O(7)	115.319	Ti(1)-O(4)-Si(3)	91.431
O(5)-Ti(1)-O(7)	111.378	Ti(1)-O(5)-H(6)	130.057
Ti(1)-O(2)-Si(3)	91.425	Ti(1)-O(7)-H(8)	130.293
O(2)-Si(3)-O(4)	94.279	Si(3)-O(9)-H(10)	117.417
O(2)-Si(3)-O(9)	115.538	Si(3)-O(11)-H(12)	117.396
O(4)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	-0.316	Ti(1)-O(2)-Si(3)-O(4)	0.316
O(5)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	113.598	Ti(1)-O(2)-Si(3)-O(9)	-113.097
O(7)-Ti(1)-O(2)-Si(3)	-114.926	Ti(1)-O(2)-Si(3)-O(11)	119.465
O(2)-Ti(1)-O(4)-Si(3)	0.316	O(2)-Si(3)-O(4)-Ti(1)	-0.316
O(5)-Ti(1)-O(4)-Si(3)	-114.044	O(9)-Si(3)-O(4)-Ti(1)	118.576
O(7)-Ti(1)-O(4)-Si(3)	114.651	O(11)-Si(3)-O(4)-Ti(1)	-113.656
O(2)-Ti(1)-O(5)-H(6)	-51.295	O(2)-Si(3)-O(9)-H(10)	-77.38
O(4)-Ti(1)-O(5)-H(6)	42.320	O(4)-Si(3)-O(9)-H(10)	178.075
O(7)-Ti(1)-O(5)-H(6)	175.512	O(11)-Si(3)-O(9)-H(10)	48.31
O(2)-Ti(1)-O(7)-H(8)	39.898	O(2)-Si(3)-O(11)-H(12)	178.775
O(4)-Ti(1)-O(7)-H(8)	-54.087	O(4)-Si(3)-O(11)-H(12)	-76.589
O(5)-Ti(1)-O(7)-H(8)	173.104	O(9)-Si(3)-O(11)-H(12)	49.504

TABLEAU LVII. Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées et description des modes normaux 1 à 27 du modèle silicate.

mode	ν	I	description
1.	57i	0.031	$\delta_r(\text{O-T-O}) + \delta_w(\text{T-O-Si}) + \delta(\text{SiH}_3)$
2.	47i	0.065	$\delta_r(\text{O-T-O}) + \delta_w(\text{T-O-Si}) + \delta(\text{SiH}_3)$
3.	29i	0.639	$\delta_r(\text{O-T-O}) + \delta_w(\text{T-O-Si}) + \delta(\text{SiH}_3)$
4.	24i	0.039	$\delta_s(\text{T-O-Si}) + \delta_r(\text{O-T-O})$
5.	15i	0.217	$\delta_s(\text{T-O-Si}) + \delta_r(\text{O-T-O})$
6.	18	0.181	$\delta(\text{SiH}_3)$
7.	21	0.112	$\delta(\text{SiH}_3)$
8.	27	0.244	$\delta(\text{SiH}_3)$
9.	33	0.222	$\delta(\text{SiH}_3)$
10.	43	0.279	$\delta(\text{SiH}_3)$
11.	51	0.010	$\delta(\text{SiH}_3)$
12.	93	0.002	$\delta(\text{SiH}_3)$
13.	222	0.012	$\delta_s(\text{O-T-O})$
14.	246	0.361	$\delta_s(\text{O-T-O})$
15.	283	0.010	$\delta_s(\text{O-T-O})$
16.	322	0.018	$\delta_s(\text{O-T-O})$
17.	349	0.322	$\delta_s(\text{O-T-O}) + \delta_w(\text{O-T-O}) + \delta_r(\text{H-Si-O})$
18.	450	0.011	$\delta_s(\text{O-T-O}) + \delta_s(\text{O-Si-H})$
19.	657	0.154	$\nu_a(\text{O-T-O}) + \nu_s(\text{O-T-O}) + \nu(\text{T-O-Si}) + \delta(\text{SiH}_3) + \nu(\text{SiH}_3)$
20.	670	0.042	$\nu_a(\text{O-T-O}) + \nu_s(\text{O-T-O}) + \nu_s(\text{T-O-Si}) + \delta(\text{SiH}_3)$
21.	674	1.571	$\nu_a(\text{O-T-O}) + \nu_s(\text{O-T-O}) + \nu_s(\text{T-O-Si}) + \delta(\text{SiH}_3) + \nu(\text{SiH}_3)$
22.	676	4.043	$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O-Si-H}) + \delta(\text{H-Si-H})$
23.	687	0.055	$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{SiH}_3)$
24.	689	1.761	$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{SiH}_3)$
25.	690	2.381	$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{SiH}_3)$
26.	693	0.000	$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{SiH}_3)$
27.	697	0.931	$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{SiH}_3)$

TABLEAU LVIII. Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées et description des modes normaux 28 à 57 du modèle silicate.

mode	ν	I	description
28.	701	0.981	$\delta(\text{T-O-Si})$, $\nu(\text{T-O})$, $\delta(\text{SiH}_3)$
29.	715	0.905	$\delta(\text{T-O-Si})$, $\nu(\text{T-O})$, $\delta(\text{SiH}_3)$
30.	882	0.576	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
31.	884	0.041	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
32.	885	0.000	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
33.	887	0.014	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
34.	888	0.163	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
35.	890	1.528	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
36.	892	0.037	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
37.	893	0.139	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
38.	907	0.801	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
39.	908	1.371	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
40.	911	1.187	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
41.	931	1.241	$\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$
42.	1127	0.038	$\nu_a(\text{O-T-O})$, $\nu_a(\text{T-O-Si})$
43.	1133	0.084	$\nu_a(\text{O-T-O})$, $\nu_a(\text{T-O-Si})$
44.	1144	0.051	$\nu_a(\text{O-T-O})$, $\nu_s(\text{O-T-O})$, $\nu_a(\text{T-O-Si})$
45.	1163	0.008	$\nu_s(\text{O-T-O})$, $\nu_a(\text{T-O-Si})$
46.	2148	1.982	$\nu(\text{SiH}_3)$
47.	2148	7.073	$\nu(\text{SiH}_3)$
48.	2150	6.223	$\nu(\text{SiH}_3)$
49.	2152	0.214	$\nu(\text{SiH}_3)$
50.	2166	0.918	$\nu(\text{SiH}_3)$
51.	2167	7.399	$\nu(\text{SiH}_3)$
52.	2169	0.060	$\nu(\text{SiH}_3)$
53.	2172	0.058	$\nu(\text{SiH}_3)$
54.	2175	0.041	$\nu(\text{SiH}_3)$
55.	2177	0.049	$\nu(\text{SiH}_3)$
56.	2180	0.007	$\nu(\text{SiH}_3)$
57.	2185	0.028	$\nu(\text{SiH}_3)$

TABLEAU LIX. Spectre d'absorption infra-rouge Hartree-Fock[†] des molécules $T[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$ ($T = \text{Si}$ et Ti) de symétrie S_4 (fréquences[‡], ν , en cm^{-1} et intensités, I , en u.a.).

mode	description	symétrie	T=Si		T=Ti	
			ν	I	ν	I
1.	$\nu_a(\text{T-O-Si}) + \nu_s(\text{TO}_4) + \nu_a(\text{SiO}_4)$	A	1124		1085	
2.	$\nu_a(\text{T-O-Si})$	E	1059	1.33	956	1.62
3.	$\nu_a(\text{T-O-Si})$	B	1060	0.49	946	1.34
4.	$\nu_a(\text{SiO}_4) + \delta(\text{Si-O-H})$	A	954		937	
5.	$\nu_a(\text{T-O-Si}) + \delta(\text{Si-O-H})$	B	923	0.29	895	0.00
6.	$\nu_a(\text{T-O-Si}) + \delta(\text{Si-O-H})$	E	918	0.71	901	0.45
7.	$\nu_a(\text{SiO}_4) + \delta(\text{Si-O-H})$	A	902		902	
8.	$\nu_a(\text{TO}_4) + \nu_s(\text{SiO}_4) + \delta(\text{Si-O-H})$	E	847	0.10	826	0.12
9.	$\nu_a(\text{TO}_4) + \nu_s(\text{SiO}_4)$	B	840	0.00	814	0.08
10.	$\delta(\text{Si-O-H})$	A	781		778	
11.	$\delta(\text{Si-O-H}) + \nu_a(\text{SiO}_4)$	B	772	0.71	771	0.70
12.	$\delta(\text{Si-O-H})$	A	772		770	
13.	$\nu_s(\text{T-O-Si}) + \nu_s(\text{TO}_4)$	A	525		511	

[†] Référence [157]. [‡] Les fréquences ont été multipliées par un facteur d'échelle de 0.9.

A la section 6.5.2, nous avons présenté les résultats des mesures d'absorption infra-rouge des silicates purs et des silicates substitués. En bref, mentionnons que les fréquences observées pour les silicates purs sont pour les modes d'élongation $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ et $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ dans les régions $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ et $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, respectivement. Pour ce qui est des modes calculés, les fréquences $\nu_a(\text{O-Si-O})$ et $\nu_s(\text{O-Si-O})$ se trouvent dans la région $1164\text{-}1127\text{ cm}^{-1}$ et $676\text{-}657\text{ cm}^{-1}$, respectivement. Les modes d'élongation du squelette sont donc situés dans les bonnes régions du spectre pour le cas des silicates purs. On retrouve aussi deux modes d'élongation, $\nu(\text{T-O})$ à 701 et 715 cm^{-1} . Pour ce qui est des modes de déformation du squelette, on retrouve deux modes $\delta(\text{Si-O-Si})$ à 701 et 715 cm^{-1} et 6 modes $\delta(\text{O-Si-O})$ entre $697\text{-}676\text{ cm}^{-1}$. Ces modes sont contaminés par des mouvements $\delta(\text{SiH}_3)$ et $\nu(\text{T-O})$. Des modes $\delta(\text{O-Si-O})$ ont été trouvés à des basses fréquences soit $450\text{-}222\text{ cm}^{-1}$. Ces dernières ne sont pas influencées par les groupements silyles. La région $93\text{-}18\text{ cm}^{-1}$ est caractérisée exclusivement par des modes $\delta(\text{SiH}_3)$ alors que celle entre $2185\text{-}2148\text{ cm}^{-1}$ est formée par des modes d'élongation $\nu(\text{SiH}_3)$. Au niveau Hartree-Fock [157], il y a quatre $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ situés entre $1124\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ et plusieurs ν_a entre $954\text{-}902\text{ cm}^{-1}$ contaminés par des $\delta(\text{Si-O-H})$ venant de la terminaison du modèle par des groupements hydroxyles. Les premières sont en accord avec celles que nous avons calculées entre $1164\text{-}1127\text{ cm}^{-1}$. Nous n'observons pas de bandes dues aux élongations du squelette entre $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, notre spectre étant alors dominé par des modes des groupements silyles. Une fréquence $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ à 525 cm^{-1} a été calculée. Les modes de déformation calculés avec la méthode Hartree-Fock ne sont pas présentés.

Le calcul des modes normaux du modèle silicate a aussi été fait avec la contrainte imposée sur la position des silyles. Cette pratique a été employée dans l'objectif d'inclure les effets du réseau sur le tétraèdre central dont nous sommes intéressé à connaître les mouvements vibrationnels. Une conséquence importante est la réduction du temps de calcul puisque 15 modes normaux, versus 63 modes lorsque tous les atomes sont libres, sont calculés. La structure optimisée du silicate

TABLEAU LX. Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées et description des modes normaux de la silicate avec contrainte.

mode	ν	I	description
1.	143	0.649	$\delta_r(\text{O-T-O})$.
2.	156	6.580	$\delta_r(\text{O-T-O})$.
3.	157	7.563	$\delta_r(\text{O-T-O})$.
4.	250	31.210	$\delta_w(\text{O-T-O})$.
5.	265	14.231	$\delta_r(\text{O-T-O})$.
6.	323	19.162	$\delta_s(\text{O-T-O})$.
7.	336	27.986	$\delta_s(\text{O-T-O})$.
8.	379	75.538	$\delta_s(\text{O-T-O})$.
9.	548	10.20	$\nu_s(\text{O-T-O}) + \delta_s(\text{O-T-O})$.
10.	573	46.145	$\nu_a(\text{O-T-O})$.
11.	607	67.050	$\nu_s(\text{TO}_4) + \delta_s(\text{O-T-O})$.
12.	1103	255.318	$\nu_a(\text{T-O-Si}) + \nu_s(\text{O-T-O})$.
13.	1108	867.475	$\nu_a(\text{T-O-Si}) + \nu_s(\text{O-T-O}) + \nu_a(\text{O-T-O})$.
14.	1114	583.972	$\nu_a(\text{T-O-Si}) + \nu_s(\text{TO}_4) + \nu_a(\text{O-T-O})$.
15.	1130	660.737	$\nu_a(\text{T-O-Si})$.

avec contrainte a été employée. Les résultats se trouvent au tableau LX. La première observation est qu'aucune fréquence imaginaire n'est calculée ce qui appuie en partie l'hypothèse que celles observés précédemment étaient imputables aux groupements silyles. Au tableau LX, on retrouve quatre modes d'élongation symétrique, $\nu_s(\text{TO}_4)$ et $\nu_s(\text{O-T-O})$ et asymétrique, $\nu_a(\text{T-O-Si})$ et $\nu_a(\text{O-T-O})$, à 1103, 1108, 1114 et 1130 cm^{-1} . La contrainte imposée fait en sorte que l'on observe les modes d'élongation $\nu(\text{Si-O-Si})$ en plus des modes $\nu(\text{O-Si-O})$. Par rapport au calcul silicate libre, on retrouve encore quatre modes d'élongation dans la région des 1100 cm^{-1} mais à des fréquences un peu plus basses (moins de 30 cm^{-1}). Trois modes d'élongation sont aussi calculées à 548, 573 et 607 cm^{-1} , le premier et le dernier étant perturbés par des mouvements $\delta_s(\text{O-T-O})$. Pour le silicate libre, il y avait trois modes d'élongation à 657, 670 et 674 cm^{-1} mais ils étaient couplés à des $\delta(\text{SiH}_3)$ et des $\nu(\text{SiH}_3)$, ce qui pourrait en partie expliquer la différence observée entre les fréquences calculées. Il faut aussi prendre en considération que ces deux calculs ont été faits à des structures moléculaires différentes et que l'un est assujetti à une contrainte importante. Les modes de déformation $\delta_{s,w,r}(\text{O-T-O})$ se situent entre 143 cm^{-1} et 379 cm^{-1} . L'analyse comparative des modes normaux calculés avec un silicate libre et un silicate contraint nous a permis de constater qu'il est possible d'avoir recours à l'approche avec contrainte puisqu'elle n'entraîne pas de différences majeures dans la nature et la position des modes calculés. Elle peut donc être utile puisqu'elle entraîne une économie en terme de temps de calcul et, possiblement, un modèle plus réaliste et moins contaminé par la façon dont le modèle est terminé. Il serait intéressant de vérifier ceci avec un modèle de type couche-3 où cette approche devrait logiquement donner de très bons résultats. Enfin, en raison des résultats obtenus, nous avons choisi cette approche pour le calcul des modes normaux du modèle titanosilicate $\text{Ti}[\text{OSiH}_3]_4$. Les résultats sont présentés au tableau LXI.

L'analyse des modes normaux du titanosilicate montre qu'il existe trois modes d'élongation asymétrique, $\nu_a(\text{O-Ti-O})$ et $\nu_a(\text{Si-O-Ti})$, situés à 960, 964 (la

plus intense) et 987 cm^{-1} et une élongation symétrique, $\nu_s(\text{TiO}_4)$, à 1029 cm^{-1} . On retrouve donc les quatre modes d'élongation caractéristiques de la région $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, tels que calculés pour les silicates et mesurés expérimentalement, mais à des fréquences légèrement plus basses (en dessous de 1000 cm^{-1} sauf pour la bande à 1029 cm^{-1}). Ce déplacement peut être attribué à deux effets soit la structure moléculaire différente (la longueur de liaison Ti-O est plus longue que Si-O) et la masse du titane. Il est intéressant de noter que de Man et Sauer [157] ont aussi attribué la bande à 960 cm^{-1} au mode d'élongation Ti-O-Si asymétriques du tétraèdre *corner-sharing*. Entre 500 et 600 cm^{-1} , on retrouve trois autres modes d'élongation du tétraèdre. En comparaison avec les modes correspondants dans les silicates (avec et sans contrainte), ces modes ont aussi subi un déplacement vers les basses fréquences. Les fréquences entre 117 et 413 cm^{-1} sont dues à des mouvements de type déformation. Au niveau Hartree-Fock, on a observé le même comportement entre les fréquences calculées pour le $\text{Si}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$ et le $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$. Ces résultats se trouvent au tableau LIX.

Les modes normaux du silicate-*edge* ont été calculées et sont présentés au tableau LXII. D'abord, une comparaison avec les modes normaux du silicate sans contrainte nous permet d'observer l'effet amené par le passage d'une liaison de type *corner* à une liaison *edge*. Parmi les bandes les plus intenses, nous retrouvons une fréquence à 1029 cm^{-1} ; elle provient d'un mode caractéristique de la structure *edge* puisqu'il s'agit d'une élongation le long de la droite joignant les atomes Si-Si-Si, $\nu_a(\text{Si-Si-Si})$. Bien qu'il y ait une autre élongation dans cette région du spectre, à 933 cm^{-1} (et perturbée par plusieurs autres modes), on ne retrouve plus la région d'élongation $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ des silicates pures. Les modes d'élongation se trouvent plutôt entre $848\text{-}684\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_a(\text{O-T-O})$ et $\nu_s(\text{O-T-O})$) alors que pour le silicate, cette région est principalement habitée par des bandes dues aux modes $\delta(\text{SiH}_3)$, $\nu(\text{SiH}_3)$ et $\delta(\text{O-T-O})$. A 800 cm^{-1} , il y a une fréquence $\nu_s(\text{TO}_4)$ alors que pour le silicate contraint, cette bande était située à 607 cm^{-1} . Les fréquences de déformation du squelette de la structure *edge* se trouvent à 933 cm^{-1} , entre

TABLEAU LXI. Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées et description des modes normaux du titanosilicate calculés avec contrainte.

mode	ν	I	description
1.	117	4.987	$\delta_r(\text{O-Ti-O}) + \delta_w(\text{Si-O-Ti})$.
2.	127	5.547	$\delta_r(\text{O-Ti-O}) + \delta_w(\text{Si-O-Ti})$.
3.	149	2.104	$\delta_r(\text{O-Ti-O}) + \delta_w(\text{Si-O-Ti})$.
4.	196	7.336	$\delta_w(\text{Si-O-Ti})$.
5.	223	0.032	$\delta_t(\text{O-Ti-O}) + \delta_w(\text{Si-O-Ti})$.
6.	247	13.761	$\delta_s(\text{O-Ti-O}) + \delta_w(\text{O-Ti-O}) + 7 \delta_w(\text{Si-O-Ti})$.
8.	277	8.884	$\delta_s(\text{O-Ti-O}) + \delta_w(\text{Si-O-Ti})$.
9.	413	4.811	$\delta_t(\text{O-Ti-O}) + \delta_s(\text{O-Ti-O})$.
10.	509	24.059	$\nu_a(\text{O-Ti-O}) + \delta_w(\text{Si-O-Ti})$.
11.	550	13.156	$\nu_a(\text{Si-O-Ti})$.
12.	605	24.248	$\nu_s(\text{Si-O-Ti})$.
13.	960	645.691	$\nu_a(\text{O-Ti-O}) + \nu_a(\text{Si-O-Ti})$.
14.	964	731.233	$\nu_a(\text{O-Ti-O}) + \nu_a(\text{Si-O-Ti})$.
15.	987	648.556	$\nu_a(\text{O-Ti-O}) + \nu_a(\text{Si-O-Ti})$.
16.	1029	243.424	$\nu_s(\text{TiO}_4)$.

848-763 cm^{-1} et entre 348-111 cm^{-1} . Pour le silicate libre, ces modes sont entre 715-222 cm^{-1} . L'apparence du spectre calculé pour le silicate-*edge* est donc très différente.

Les modes normaux du titanosilicate-*edge* sont présentés au tableau LXIII. D'abord, au niveau Hartree-Fock [157], le pic le plus intense se situe à 705 cm^{-1} et il s'agit d'élongations asymétriques $\nu_a(\text{Si-O-Ti})$ ayant des phases opposées pour les deux cycles c'est-à-dire qu'il a aussi un caractère $\nu_a(\text{TiO}_4)$. Le deuxième pic le plus intense, situés à 769 cm^{-1} , a un caractère $\nu_a(\text{Si-O-Ti})$. Un mode à 825 cm^{-1} est composé de $\nu_a(\text{SiO}_4)$ et $\delta(\text{Ti-O-Si})$ dans lequel les atomes d'oxygène entre le Ti et les Si se déplacent dans le plan du cycle TiO_2Si . Une bande à 950 cm^{-1} a été décrite comme un mode de respiration des cycles, ces derniers se déplaçant en phase opposée. Expérimentalement, ce mode se trouve généralement entre 200-500 cm^{-1} . Au niveau KS-TFD, le mode le plus intense se situe à 777 cm^{-1} . Il s'agit principalement d'une élongation asymétrique $\nu_a(\text{TiO}_4)$ mais on y trouve aussi des contributions $\nu_a(\text{Si-O-Ti})$ et $\delta_s(\text{O-Si-O})$. La bande principale est entourée de modes d'élongation $\nu_a(\text{O-Si-O})$ (755 et 756 cm^{-1}) et de modes d'élongation $\nu_s(\text{O-Si-O})$ (822 et 824 cm^{-1}). La bande $\nu_s(\text{TiO}_4)$ est à 743 cm^{-1} . Les deux bandes à 853 et 854 cm^{-1} sont dues à des mouvements de $\nu_a(\text{O-Ti-O})$ et de $\delta_r(\text{O-Si-O})$ combinés à des $\delta(\text{H-Si-H})$ et $\nu_s(\text{H-Si-H})$. Nous n'observons pas de mode de respiration des cycles à 950 cm^{-1} tel que calculé par de Man et Sauer [157]. Nous avons plutôt calculé deux modes $\nu_s(\text{Si-Ti-Si})$ et $\nu_a(\text{Si-Ti-Si})$, que nous qualifions de mode de respiration des cycles, à 318 et 508 cm^{-1} soit dans une région plus caractéristique pour ces modes. Une observation importante est qu'aucun mode normal de type $\nu_a(\text{Ti-O-Si})$ est observé dans la région de 960 cm^{-1} avec le modèle titanosilicate-*edge*.

TABLEAU LXII. Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées des modes normaux du silicate-*edge*. (T=Si₉)

mode	ν	I	description
1.	111	2.216	δ_s des deux hémisphères.
2.	114	2.217	δ_s des deux hémisphères + $\delta_r(\text{SiH}_2)$.
3.	173	0.000	δ_t des deux hémisphères.
4.	346	4.953	$\delta_w(\text{O-T-O}) + \delta_w(\text{O-Si-O}) + \delta_r(\text{H-Si-H})$.
5.	348	5.127	$\delta_w(\text{O-T-O}) + \delta_w(\text{O-Si-O}) + \delta_r(\text{H-Si-H})$.
6.	360	0.006	$\nu_s(\text{Si-T-Si})$.
7.	562	0.018	$\delta_t(\text{H-Si-H}) + \nu(\text{Si-H})$.
8.	566	0.021	$\delta_t(\text{H-Si-H})$.
9.	629	13.771	$\nu_a(\text{Si-T-Si})$.
10.	661	53.691	$\delta_r(\text{H-Si-H})$.
11.	661	52.965	$\delta_r(\text{H-Si-H})$.
12.	683	0.021	$\delta_w(\text{H-Si-H})$.
13.	684	0.039	$\delta_w(\text{H-Si-H}) + \nu_a(\text{O-Si-O}) + \nu_a(\text{O-T-O})$.
14.	763	21.588	$\delta_w(\text{H-Si-H}) + \nu_a(\text{O-Si-O}) + \delta_r(\text{O-T-O})$.
15.	763	20.959	$\delta_r(\text{O-T-O}) + \delta_w(\text{H-Si-H}) + \nu_a(\text{O-Si-O})$.
16.	800	0.164	$\nu_s(\text{TO}_4) + \delta_s(\text{O-Si-O})$.
17.	832	557.309	$\delta_s(\text{O-T-O}) + \nu_s(\text{O-Si-O})$.
18.	848	0.014	$\delta_s(\text{O-T-O}) + \nu_s(\text{O-Si-O}) + \delta_s(\text{H-Si-H})$.
19.	927	562.573	$\delta_s(\text{H-Si-H}) + \nu(\text{Si-H})$.
20.	933	285.238	$\delta_w(\text{H-Si-H})$.
21.	933	285.305	$\delta_w(\text{H-Si-H}) + \nu_s(\text{H-Si-H}) + \delta_r(\text{O-Si-O}) + \nu_a(\text{O-T-O})$.
22.	951	0.478	$\delta_s(\text{H-Si-H})$.
23.	1029	233.174	$\nu_a(\text{Si-T-Si}) + \delta_s(\text{H-Si-H})$.
24.	2186	157.212	$\nu_s(\text{SiH}_3)$.
25.	2189	22.560	$\nu_s(\text{SiH}_3)$.
26.	2206	105.546	$\nu_a(\text{SiH}_3)$.
27.	2207	106.439	$\nu_a(\text{SiH}_3)$.

TABLEAU LXIII. Fréquences, ν (cm^{-1}), et intensités, I (km/mol), calculées des modes normaux du modèle titanosilicate-*edge*.

mode	ν	I	description
1.	66	0.012	δ_s des deux hémisphères.
2.	70	0.009	δ_s des deux hémisphères + $\delta_r(\text{SiH}_2)$.
3.	177	0.017	δ_t des deux hémisphères.
4.	248	7.733	$\delta_r(\text{H-Si-H}) + \delta_w(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-Ti-O})$.
5.	249	7.829	$\delta_r(\text{H-Si-H}) + \delta_w(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{O-Ti-O})$.
6.	318	0.001	$\nu_s(\text{Si-Ti-Si})$.
7.	508	4.445	$\nu_a(\text{Si-Ti-Si})$.
8.	551	2.349	$\nu_a(\text{O-Ti-O}) + \nu_a(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{H-Si-H}) + \delta_r(\text{H-Si-H})$.
9.	554	2.420	$\nu_a(\text{O-Ti-O}) + \nu_a(\text{O-Si-O}) + \delta_w(\text{H-Si-H}) + \delta_r(\text{H-Si-H})$.
10.	591	0.017	$\delta_t(\text{H-Si-H})$.
11.	595	0.011	$\delta_t(\text{H-Si-H})$.
12.	644	49.589	$\delta_r(\text{H-Si-H}) + \nu_a(\text{H-Si-H})$.
13.	646	48.259	$\delta_r(\text{H-Si-H}) + \nu_a(\text{H-Si-H})$.
14.	743	2.158	$\nu_s(\text{TiO}_4) + \delta_r(\text{O-Si-O})$.
15.	755	42.293	$\delta_w(\text{H-Si-H}) + \nu_a(\text{O-Si-O}) + \delta_r(\text{O-Ti-O})$.
16.	756	41.628	$\delta_w(\text{H-Si-H}) + \nu_s(\text{H-Si-H}) + \delta_r(\text{O-Ti-O}) + \nu_a(\text{O-Si-O})$.
17.	777	1472.307	$\nu_a(\text{TiO}_4) + \nu_a(\text{Si-O-Ti}) + \delta_s(\text{O-Si-O})$.
18.	822	5.234	$\nu_s(\text{O-Si-O}) + \delta_s(\text{O-Ti-O}) + \delta_s(\text{H-Si-H})$.
19.	824	1.373	$\nu_s(\text{O-Si-O}) + \delta_s(\text{O-Ti-O}) + \delta_s(\text{H-Si-H})$.
20.	853	176.177	$\delta_w(\text{H-Si-H}) + \nu_a(\text{O-Ti-O}) + \delta_r(\text{O-Si-O}) + \nu_s(\text{Si-H})$.
21.	854	177.823	$\delta_w(\text{H-Si-H}) + \nu_a(\text{O-Ti-O}) + \delta_r(\text{O-Si-O}) + \nu_s(\text{H-Si-H})$.
22.	936	181.384	$\delta_s(\text{H-Si-H}) + \nu_s(\text{H-Si-H})$.
23.	941	5.203	$\delta_s(\text{H-Si-H}) + \nu_s(\text{SiH}_2)$.
24.	2174	159.498	$\nu_s(\text{SiH}_2)$.
25.	2178	58.326	$\nu_s(\text{SiH}_2)$.
26.	2194	108.088	$\nu_a(\text{SiH}_2)$.
27.	2197	108.807	$\nu_a(\text{SiH}_2)$.

6.6 Conclusions

Nous avons procédé au développement et au calcul de la structure moléculaire d'équilibre et des modes normaux vibrationnels de fragments modèle de silicate et de titanosilicate dans le but d'étudier la position et la coordination du titane incorporé au réseau des silicates. Il s'agit de modèles de type couche-2 saturés par des groupements silyles. Nous avons aussi mené une étude préparatoire avec des molécules communément employées dans la modélisation des zéolites. Les conclusions principales ayant été tirées précédemment, nous reprendrons que les résultats impliquant les fragments. L'effet principal de la substitution isomorphe du silicium du fragment $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$ par le titane est une augmentation de 0.15 Å de la longueur de la liaison impliquant l'atome central et l'oxygène ce qui fait passer la liaison de 1.62-1.63 Å à 1.77 Å. Cette conclusion est aussi obtenue au niveau Hartree-Fock avec des modèles de type couche-3 et une optimisation de la structure limitée à un groupe de symétrie moléculaire. Le fragment de silicate dont la structure a été optimisée sous l'imposition d'une contrainte sur la position des groupements silyles mène à la même conclusion. Ce résultat est très intéressant puisqu'il permet l'étude de modèles avec plusieurs couches de tétraèdres mais aussi parce que les optimisations de structure avec contrainte convergent généralement plus rapidement. En fait, il est possible de croire que cette approche, comparable à l'utilisation de la symétrie moléculaire, s'améliorera avec le nombre de couches. Une première extension aux fragments modèle construit serait de saturer les tétraèdres par des groupements $\text{Si}(\text{OH})_3$ plutôt que par des silyles. L'approche avec contrainte facilitera cette étude parce qu'elle empêchera la formation de liaisons pont hydrogène entre les groupements hydroxyles terminaux. La distance Ti-O dans les fragments titanosilicate et titanosilicate-*edge* est de 1.81 et 1.83 Å, respectivement, alors que la simulation des résultats EXAFS mène à 1.81 Å. La longueur de liaison expérimentale est donc plus proche de celle dans le fragment titanosilicate que dans le titanosilicate-*edge*. Différents modèles

nous ont permis d'observer que la saturation des tétraèdres n'influence pas les longueurs de liaison impliquant le titane et les oxygènes avoisinants. Bien que nos calculs fournissent les angles de liaison et les angles dièdres, nous ne pouvons les comparer aux mesures expérimentales puisque ces paramètres n'ont pas encore été déterminés. A ce titre, ces résultats pourraient servir à la création d'un champ de force pour la mécanique moléculaire.

Les fréquences et les intensités des modes normaux vibrationnels des fragments silicate, titanosilicate, silicate-*edge* et titanosilicate-*edge* ont été calculées. Par rapport au spectre d'absorption infra-rouge expérimentale des silicates pures, les modes d'élongation symétriques et asymétriques du fragment silicate ont été calculés dans la bonne région du spectre. Parmi les modes normaux pour le fragment $\text{Ti}[\text{OSiH}_3]_4$, on a calculé une bande à 960 cm^{-1} due à une élongation $\nu_a(\text{Ti-O-Si})$ alors que pour le fragment $\text{Si}[\text{OSiH}_3]_4$, ce mode se trouve à 1060 cm^{-1} . Deux facteurs peuvent contribuer au déplacement de la fréquence de ce mode suite à la substitution isomorphe par le titane: le changement de la masse et le changement de la constante de force de la liaison T-O. La masse serait le facteur le plus important selon de Man et Sauer [157] qui prédisent un déplacement de la fréquence de 105 cm^{-1} vers les basses fréquences, ce qui correspond à ce que nous avons calculé. Dans le cas du fragment titanosilicate-*edge*, le mode le plus intense est situé à 777 cm^{-1} et il est dû aux mouvements $\nu_a(\text{TiO}_4)$, $\nu_a(\text{Ti-O-Si})$ et $\delta(\text{O-Si-O})$. Expérimentalement, la bande à 960 cm^{-1} dans le spectre des titanosilicates a été attribuée à une élongation Si-O de l'unité $[\text{SiO}_4]$ perturbée par un ion Ti ou à des modes impliquant $[\text{TiO}_4]$ ou Ti-OH [106]. Selon les résultats des calculs KS-TFD sur le fragment silicate, le mode $\nu_s(\text{TiO}_4)$ est situé à une fréquence plus élevée soit à 1029 cm^{-1} . Dans le cas du titanosilicate-*edge*, il n'y a pas d'activité due à des modes impliquant les atomes du squelette dans cette région. La comparaison entre les modes normaux vibrationnels des fragments silicate, titanosilicate et titanosilicate-*edge* nous amène à la conclusion que la bande à 960 cm^{-1} observée expérimentalement est due au mode $\nu_a(\text{Ti-O-Si})$

pour un atome de titane en position de substitution isomorphe dans le silicate c'est-à-dire pour un titane impliqué dans une liaison de type *corner-sharing*. Cette conclusion est corroborée par les distances T-O calculées pour les différents modèles. Les ensembles de base KS-TFD LSD optimisés dans cette thèse ont été très performants lors des calculs préparatoires où ils ont donnés de très bons résultats pour des cas difficiles, tel le disiloxane, et ont permis de caractériser la position du titane dans le réseau des silicates. Il existe un certain nombre d'ensemble de base pour le titane mais celui employé pour cette étude est compact et permettra ainsi de réaliser des calculs sur des modèles de type couche-3 et plus.

CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons abordé plusieurs sujets relatifs aux ensembles de base employés dans les calculs moléculaires électroniques. D'abord, constatant l'absence d'ensembles de base optimisés pour les calculs avec le formalisme Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité (KS-TFD), nous avons procédé au développement d'une série d'ensembles de base orbitale formés de fonctions gaussiennes contractées et d'ensembles de base auxiliaire formés de fonctions gaussiennes non-contractées dans l'approximation de la densité de spin local (LSD) de la méthode KS-TFD. Pour les bases orbitales, les paramètres des contractions ont été déterminés variationnellement selon la méthode proposée par Huzinaga et ses collaborateurs. Cette méthode s'était avérée très performante au niveau de la théorie Hartree-Fock et KS-TFD LSD telle qu'implantée par Andzelm et ses collaborateurs et appliquée au développement d'ensembles de base pour les métaux de transition de la troisième rangée du tableau périodique. Des ensembles de base minimale ont été optimisés pour l'hydrogène jusqu'au xénon à partir desquels des ensembles du type DZVP, DZVP2 et TZVP ont été développés. Puisque les ensembles de base développés dans ce travail sont compacts, l'optimisation des paramètres est essentielle. À ce titre, la méthode variationnelle de Huzinaga s'est avérée très efficace. Les ensembles de base auxiliaire ont été construits à partir de la méthode proposée par Dunlap et ses collaborateurs. Les paramètres ne sont pas optimisés mais plutôt calculés par un développement basé sur l'ensemble de base orbitale.

La performance des ensembles de base KS-TFD DZVP, DZVP2 et TZVP pour le calcul des structures moléculaires à l'équilibre a été évaluée en examinant divers types de molécules. Pour les systèmes du type AH_n , où A est l'hydrogène

ou un atome de la première rangée à la quatrième rangée du tableau périodique, et AH_mBH_n , où A et B sont des atomes lourds de la première ou de la deuxième rangée, nous avons constaté que les ensembles KS-TFD DZVP et TZVP mènent à la même structure et que l'erreur moyenne absolue (EMA) par rapport aux valeurs expérimentales avec ces ensembles est plus petite que celle obtenue avec l'ensemble 6-31G* dans les calculs KS-TFD, sauf pour les liaisons impliquant les alcalins qui ne sont pas bien décrites par les ensembles KS-TFD. Dans ce cas, nous recommandons l'utilisation de l'ensemble de base 6-311G** de Hartree-Fock. En général, les ensembles DZVP peuvent donc être employés, au détriment des ensembles TZVP, pour réduire le temps de calcul. Les ensembles KS-TFD ont mené, en moyenne, à de meilleurs résultats, ce qui devraient favoriser leur utilisation au détriment des ensembles Hartree-Fock, dont l'emploi pour les calculs avec les méthodes de la TFD est assez courante.

Pour les molécules étudiées, l'emploi de fonctionnelles locale ou non-locales n'a pas mené à des changements structuraux significatifs, une conclusion qui nous a permis de poursuivre les calculs avec la fonctionnelle VWN et de comparer les résultats avec les structures expérimentales. L'EMA au niveau KS-TFD VWN DZVP est de 0.020 Å lorsqu'on ne tient pas compte des calculs sur les alcalins. Pour les molécules contenant des métaux de transition, l'EMA est aussi de 0.020 Å. Il nous est possible de recommander les ensembles de base DZVP et DZVP2 pour les calculs de structures moléculaires.

Nous avons ensuite étudié l'effet des ensembles de base sur le calcul du gradient du champ électrique (GCE) à la position du l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène dans des systèmes moléculaires. Le GCE au noyau permet le calcul du moment nucléaire quadrupolaire (MNQ) et de la constante de couplage nucléaire quadrupolaire (CCNQ). Nous avons constaté que la flexibilité de l'ensemble de base est le facteur le plus important pour le calcul du GCE. Dans le cas de l'hydrogène, un ensemble de base totalement décontracté contenant plusieurs

fonctions de type p et d et optimisé pour les calculs Hartree-Fock a conduit au meilleur accord entre les CCNQ (^2H) calculées et expérimentales: une erreur absolue moyenne (EMA) de 6 % pouvant être réduite à 2%. Pour l'azote (^{14}N) et l'oxygène (^{17}O), les EMA des CCNQ sont toutes deux de 4 %. Elles ont été calculées avec la méthode KS-TFD PW91 et des MNQ déterminés à la limite de cette méthode avec des ensembles de base très étendus formés de fonctions de type s , p et d . Les MNQ ainsi calculés pour l'azote et l'oxygène sont en bon accord avec les calculs corrélés de haut niveau. Pour les calculs à la position de l'azote, nous avons démontré que les ensembles de base KS-TFD LSD DZVP donnent des CCNQ en accord avec les mesures expérimentales et celles calculées avec les autres méthodes lorsqu'ils adoptent un patron de contraction plus souple, tel que celui des ensembles IGLO-III. Il s'agit des premières études aussi complètes de cette propriété effectuées au niveau de la TFD. Nos résultats démontrent que les calculs KS-TFD du GCE peuvent se prêter à des applications sur des systèmes plus complexes, dont les peptides, et servir à l'attribution de la structure hyperfine et à la caractérisation des interactions quadrupolaires dans les spectres RMN.

Nous avons étendu l'application des ensembles de base KS-TFD LSD au calcul des constantes de blindage de quelques noyaux (^{13}C , ^{14}N , ^{17}O et ^{19}F) dans des environnements moléculaires. Les résultats ont démontré la sensibilité particulière de cette propriété en fonction de l'ensemble de base employé. Les ensembles de base KS-TFD LSD DZVP et TZVP conduisent à une surestimation importante des constantes de blindage par rapport aux mesures expérimentales. Bien que les écarts entre les constantes calculées à la limite de la méthode et expérimentales restent souvent très grands, nous avons construit une série d'ensemble de base permettant la convergence des constantes calculées vers les valeurs limites, qui dans la plupart des cas se trouvent être vers les constantes expérimentales. Nous avons développé un patron de décontraction des ensembles de base KS-TFD LSD qui mène à des constantes de blindage se rapprochant des valeurs limite et, dans bien cas, des valeurs expérimentales. Sans entrer dans les

détails, ces ensembles offrent une flexibilité aux orbitales qui est intermédiaire entre un ensemble DZVP et un ensemble étendu. Ce travail, qui se poursuivra avec, entre autre, une amélioration de la représentation des orbitales de type d et f , est certainement un bon point de départ pour le calcul des constantes de blindage et des déplacements chimiques en RMN.

Finalement, les ensembles KS-TFD LSD ont servi à une étude structurale de fragments de silicates, de titanosilicates et molécules apparentées. Les structures calculées se comparent très bien aux structures expérimentales et à celles venant d'autres calculs. Les structures des fragments sont comparables à celles obtenues avec des modèles plus élaborés. Ce travail a aussi permis de déterminer la position et la coordination du titane dans le réseau des titanosilicates.

Enfin, nous espérons avoir démontré la qualité des ensembles de base KS-TFD afin qu'ils soient employés pour de nombreuses études avec la TFD. Plusieurs études ont déjà été faite avec la méthode KS-TFD et ces ensembles optimisés. L'optimisation des ensembles en tant que bases minimales les rend très polyvalents puisqu'ils peuvent être décontractés, et augmentés avec des fonctions diffuses et de polarisation, et employés pour le calcul de plusieurs propriétés. À ce titre, ils sont les ensembles de base attitrés de **deMon-KS** et de **DGauss**, des logiciels permettant des calculs avec le formalisme KS-TFD, et sont accessibles au monde grâce au *Pacific Northwest Laboratory Information Server basis set library* qui les distribue via internet (<http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>).

Quant aux perspectives futures, au niveau des ensembles de base proprement dits, il serait intéressant de développer des ensembles de base formés d'un nombre plus grand de fonctions primitives pour les contractions des orbitales de valence puisque les développements doivent être considérablement décontractés pour les calculs des constantes de blindage et de gradient du champ électrique au noyau. Au niveau des propriétés, nous profiterons du travail de validation sur les constantes de blindage pour calculer les constantes de blindage, les déplacements chimiques

et les constantes de couplage du ^{29}Si dans les modèles de zéolite étudiés dans cette thèse et de d'autres noyaux dans des composés d'intérêt biologique. Nous appliquerons aussi les calculs de GCE à la détermination du moment nucléaire quadrupolaire d'atomes (^{19}F , ^{35}Cl , et d'autres) pour lesquels cette valeur n'est pas encore définitive. Nous étendrons les calculs des constantes de couplage nucléaire aux acides aminés et à d'autres molécules d'intérêts biologiques pour lesquels cette information sera utile pour les études en RMN. Enfin, nous avons l'intention de poursuivre le développement de modèle de zéolites en construisant des fragments de type couche-3 et plus avec une nouvelle version de deMon-KS, permettant de restreindre le calcul des structures moléculaires à un groupe de symétrie, rendant ainsi ces études possibles. Nous aimerions aussi étudier les phénomènes d'adsorption de molécules dans les zéolites. Ces travaux seront effectués dans le laboratoire du Professeur Eric Oldfield à l'*University of Illinois at Urbana-Champaign* lors d'un stage post-doctoral entre 1996 et 1998.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Møller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [2] S. Huzinaga, *Comp. Phys. Rep.* **2**, 6 (1985)
- [3] T. H. Dunning, Jr et P.J. Hay, *Methods of Electronic Structure Theory*, H. F. Schaefer III, Plenum press, 1-26, 1977.
- [4] P. Čársky et M. Urban, *Ab Initio Calculations*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1980.
- [5] E. R. Davidson et D. Feller, *Chem. Rev.* **86**, 681 (1986).
- [6] S. Wilson, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-I*, Vol. 67, K. P. Lawley Ed., John Wiley and sons, 439-500 (1987).
- [7] J. Almlöf et P. R. Taylor, *Modern Basis Sets for Quantum Chemical Calculations*, University of Minnesota Supercomputer Institute Research Report, UMSI 90/190 (1990).
- [8] *Reviews in Computational Chemistry*, K. Lipkowitz et D. Boyd Ed., VCH Publishers Inc., 1-37 (1990).
- [9] J. Andzelm, E. Radzio et D. R. Salahub, *J. Comp. Chem.* **6**, 6, 520-532 (1985).
- [10] H. Tatewaki et S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **71**, 11, 4339 (1979).
- [11] A. N. Tavouktsoglou et S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **72**, 2, 1385 (1980).
- [12] R. G. Parr et W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York (1989).

- [13] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [14] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [15] A. St-Amant et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 387 (1990); A. St-Amant, Thèse de doctorat, Université de Montréal, Montréal (1992).
- [16] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1983.
- [17] W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer et J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley and sons, New York (1986).
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [19] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [20] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [21] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986); **34**, 7406E (1986).
- [22] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)
- [23] O. K. Andersen et R. G. Woolley, *Mol. Phys.* **26**, 905 (1973).
- [24] (a) O. Gunnarsson, J. Harris et R. O. Jones, *Phys. Rev. B* **15**, 3027 (1977).; (b) O. Gunnarsson, J. Harris et R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **67**, 3970 (1977).
- [25] E. J. Baerends, D. E. Ellis et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
- [26] A. Rosén et D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* **65**, 3629 (1976).
- [27] (a) H. Sambe et R. H. Felton, *J. Chem. Phys.* **61**, 3862 (1974).; (b) H. Sambe et R. H. Felton, *J. Chem. Phys.* **62**, 1122 (1975).
- [28] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly et J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979); *ibid.* **71** 4993 (1979).

- [29] F. W. Averill et D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* **59**, 412 (1973).
- [30] B. Delley et D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* **76**, 1949 (1982).
- [31] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990).
- [32] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [33] M. P. Teter, M. C. Payne et D. C. Allan, *Phys. Rev. B* **40**, 12255 (1989).
- [34] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [35] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [36] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert et A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- [37] A. D. Becke, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **23**, 599 (1989).
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- [39] H. Sambe et R. H. Felton, *J. Chem. Phys.* **62**, 1122 (1975).
- [40] R. Fournier, J. Andzelm et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **90**, 6371 (1989).
- [41] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [42] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A200**, 542 (1950).
- [43] S. Wilson, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-I*, K. P. Lawley Ed., John Wiley and Sons, pp 439-500 (1987).
- [44] R. C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.* **58**, 4452 (1973).
- [45] W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [46] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1969).
- [47] C. Roetti et E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **60**, 4725 (1974).

- [48] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [49] K. Ruedenberg, R. C. Raffanetti et R. Bardo, *Energy Structure and Reactivity*, Proc. 1972 Boulder Res. Conf. Theor. Chem., Wiley and sons, New York (1973).
- [50] S. Wilson et D. M. Silver, *Chem. Phys. Lett.* **63**, 367 (1979).
- [51] S. Wilson et D. M. Silver, *J. Chem. Phys.* **72**, 2159 (1980).
- [52] S. Wilson et D. M. Silver, *J. Chem. Phys.* **77**, 3674 (1982).
- [53] M. D. Newton, W. A. Lathan, W. J. Hehre et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 4064 (1970).
- [54] W. J. Hehre, R. Ditchfield et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **53**, 932 (1970).
- [55] J. A. Pople, "A Priori Geometry Predictions," *Applications of Electronic Structure Theory*, H. F. Shaefer III Ed., Modern Theoretical Chemistry-4, Plenum, New York (1977).
- [56] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [57] H. Tatewaki et S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* **1**, 3, 205 (1980).
- [58] H. Tatewaki, Y. Sakai et S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* **2**, 1, 96 (1981).
- [59] Y. Sakai, H. Tatewaki et S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* **2**, 1, 100 (1981).
- [60] Y. Sakai, H. Tatewaki et S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* **2**, 1, 108 (1981).
- [61] H. Tatewaki, Y. Sakai et S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* **2**, 3, 278 (1981).
- [62] Y. Sakai, H. Tatewaki et S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* **3**, 1, 6 (1982).
- [63] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, E. Sakai et H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam (1984).

- [64] H. B. Schlegel, *Optimization of equilibrium geometries and transition structures, Ab Initio methods in quantum chemistry-I*, John Wiley and Sons, 1987, pp249-286.
- [65] Peter Pulay, *Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab Initio methods in quantum chemistry-II*, John Wiley and Sons, 1987, pp241-283.
- [66] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, Vol. 1, Unconstrained Optimization, Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Chichester, 1980.
- [67] M. Castro, D. R. Salahub et R. Fournier, *J. Chem. Phys.* **100**, 8233 (1994).
- [68] W. Gordy et R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, third Ed., Techniques of Chemistry Vol. XVIII, Wiley-Interscience Publications, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [69] J. E. Wollrab, *Rotational Spectra and molecular structure*, Academic Press, New York, 1967.
- [70] D. Cremer et M. Krüger, *J. Phys. Chem.* **96**, 3239 (1992).
- [71] P. Pyykkö, *Z. Naturforsch.*, **47 a**, 189 (1992).
- [72] J. Seliger, V. Zagar, R. Blinc et P. K. Kadaba, *Z. Naturforsch.* **45 a**, 733 (1990).
- [73] J. Lauterwein, I. P. Gerathanassis, R. N. Hunston et M. Schumacher, *J. Phys. Chem.* **95**, 3804 (1991).
- [74] N. Godbout, V. G. Malkin, O. L. Malkina et D. R. Salahub, soumis à *J. Chem. Phys.* (mars 1996).
- [75] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965); S. Huzinaga et Y. Sakai, *ibid*, **50**, 1371 (1969).

- [76] M. W. Schmidt et K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **71**, 3951 (1979).
- [77] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Searles, et M. Welker, *J. Mol. Spectro.* **151**, 474 (1992).
- [78] F. van Duijneveldt, IBM technical Report RJ945, 1971.
- [79] W. Kutzelnigg, U. Fleischer et M. Schindler, in *NMR basic principles and progress*, **23**, Springer, Berlin, 165 (1990).
- [80] P. L. Cummins, G. B. Backsay et N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **87**, 416 (1987).
- [81] D. Sundholm, P. Pyykkö, L. Laaksonen, *Mol. Phys.* **56**, 1411 (1985).
- [82] D. Sundholm et J. Olsen, *J. Phys. Chem.* **96**, 627 (1992).
- [83] D. Feller, C. M. Boyle et E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **86**, 3424 (1987).
- [84] M. A. Frerking et W. D. Langer, *J. Chem. Phys.* **74**, 6990 (1981).
- [85] H. Bluysen, J. Verhoeven et A. Dymanus, *Phys. Lett. A*, **25**, 214 (1967).
- [86] R. A. Cornet, B. M. Landsberg et G. Winnewisser, *J. Mol. Spectro.* **82**, 253 (1980).
- [87] R. A. Creswell et H. Schwendeman, *Chem. Phys. Lett.* **27**, 521 (1974).
- [88] N. Godbout, O. L. Malkina, V. G. Malkin et D. R. Salahub, soumis à *J. Chem. Phys.* (juillet 1996).
- [89] *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Vol. 2, Pierre Laszlo Ed., Academic Press, New York 1983.
- [90] V. G. Malkin, O. L. Malkina et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 80 (1993).

- [91] V. G. Malkin, O. L. Malkina et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 87 (1993).
- [92] V. G. Malkin, O. L. Malkina M. E. Casida et D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994).
- [93] A. Schäfer, H. Horn et R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [94] S. Huzinaga et B. Miguel, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 289 (1990).
- [95] A. K. Jameson et C. J. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 461 (1987).; C. J. Jameson, *Nucl. Magn. Reson.* **19**, 1 (1990).
- [96] D. B. Chestnut et C. K. Foley *J. Chem. Phys.* **84**, 852 (1986).
- [97] K. Jackowski, W. T. Raynes *J. Chem. Res., Synop.* 66 (1977).
- [98] S. G. Kukolich, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5704 (1975).
- [99] C. J. Jameson *Chem. Rev.* **91**, 1375 (1991).
- [100] D. B. Neuman, J. W. Moscovitz *J. Chem. Phys.* **50**, 2216 (1969).
- [101] D. K. Hindermann et C. D. Cornwell *J. Chem. Phys.* **48**, 4148 (1968).
- [102] C. J. Jameson, A. K. Jameson et P. M. Burrell *J. Chem. Phys.* **73**, 6013 (1980).
- [103] C. J. Jameson, A. K. Jameson, J. Oppusunggu, S. Willie et P. M. Burrell *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 81 (1981).
- [104] J. Sauer, *Chem. Rev.* **89**, 199-255 (1989).
- [105] W. J. Mortier, J. Sauer, J. A. Lercher et H. Noller, *J. Phys. Chem.* **88**, 905 (1984).
- [106] D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan et G. Tozzola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. III* **89**, 4123 (1993).

- [107] J. P. Dahl et J. Avery Eds., *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, Plenum Press, New York, 1984.
- [108] R. M. Dreizler et J. da Providencia Eds., *Density Functional Methods in Physics*, Plenum Press, New York, 1985.
- [109] R. Millini, G. Perego et K. Seiti, Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994 in *Studies in Surface Science and Catalysis*, J. Weitkamp, H. Karge, H. Pfeifer et W. Hölderich, Elsevier Ed., Amsterdam, Vol. 84, pp 2123-2129, 1994.
- [110] J. Limtrakul et D. Tantanak, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **358**, 179 (1995).
- [111] M Krossner et J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **100**, 6199 (1996).
- [112] **XMOL**, version 1.3.1, Research Equipment Inc., Copyright 1990, 1991, 1992, 1993, dba Minnesota Supercomputer Center Inc.
- [113] J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **97**, 275 (1983).
- [114] J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **91**, 2315 (1987).
- [115] M. O'keefe, B. Domingès et G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.* **89**, 2304 (1985).
- [116] A. C. Hess, P. F. McMillan et M. O'Keeffe, *J. Phys. Chem.* **91**, 1395 (1987).
- [117] G. V. Gibbs, P. D'Arco et M. B. Boisen Jr., *J. Phys. Chem.* **91**, 5347 (1987).
- [118] J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **91**, 2315 (1987).
- [119] J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **93**, 2575 (1990).
- [120] P. Ugliengo, V. Saunders, E. Garrone, *J. Phys. Chem.* **93**, 5210 (1989); P. Ugliengo et E. Garrone, *J. Mol. Catal.* **54**, 439 (1989).
- [121] J. Koput, *Chem. Phys.* **148**, 299 (1990).

- [122] S. Shambayati, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen et S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 697 (1990).
- [123] L. A. Curtiss, J. B. Brand, J. B. Nicholas et L. E. Iton, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 215 (1991).
- [124] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth et M. M. Harding, *Acta Cryst.* **B35**, 2093 (1979).
- [125] A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg et M. Traetteberg, *Acta. Chem. Scand.* **17**, 2455 (1963).
- [126] J. Koput et A. Wierzbicki, *J. Mol. Spectro.* **99**, 116 (1983).
- [127] R. C. Lord, D. W. Robinson et W. C. Schumb, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1327 (1957).
- [128] J. R. Aronson, R. C. Lord, D. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **33**, 1004 (1960).
- [129] J. Sauer et B. Zurawski, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 587 (1979).
- [130] J. B. Nicholas, R. E. Winans, R. J. Harrison, L. E. Iton, L. A. Curtiss et A. J. Hopfinger, *J. Phys. Chem.* **96**, 7958 (1992).
- [131] J. B. Nicholas, R. E. Winans, R. J. Harrison, L. E. Iton, L. A. Curtiss et A. J. Hopfinger, *J. Phys. Chem.* **96**, 10247 (1992).
- [132] C. W. Early, *J. Comp. Chem.* **14**, 216 (1993).
- [133] M. J. Fink, K. J. Haller, R. West et J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 822 (1984).
- [134] M. O'Keeffe et G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.* **89**, 4574 (1985).
- [135] T. Kudo et S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2589 (1985).
- [136] S. M. Bachrach et A. Streitwieser Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1186 (1985).

- [137] R. S. Grev et H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6577 (1987).
- [138] B. C. Bunker, D. M. Haaland, K. J. Ward, T. A. Michalske, J. S. Binkley, C. F. Melius et C. A. Balfe, *Surf. Sci.* **210**, 406 (1989).
- [139] A. Somogyi, J. Tamás et A. G. Császár, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **232**, 123 (1991).
- [140] A. M. Ferrari, E. Garrone, G. Spoto, P. Ugliendo et A. Zecchina, *Surf. Sci.* **323**, 151 (1995).
- [141] R. J. Brenstein et S. Scheiner, *Int. J. Quant. Chem.* **29**, 1191 (1986).
- [142] H. Sohn, R. P. Tan, D. R. Poweli et R. West, *Organometallics* **13**, 1390 (1994).
- [143] L. Bonneviot, S. Solomykina, F. Béland, L. Le Noc et Do Trong On, soumis à *Science* en mars 1996.
- [144] M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti et G. Petrini, *Studies in Surface Science Catalysis* Vol. **48**, Structure and Reactivity of Surfaces, C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa Ed., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1989).
- [145] D. Trong On, A. Bittar, A. Sayari, S. Kaliaguine et L. Bonneviot, *Catalysis Lett.* **16**, 85 (1992).
- [146] S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini et G. Vlaic, *J. Phys. Chem.* **98**, 4125 (1994).
- [147] A. J. M. de Man, B. W. H. van Beest, M. Leslie et R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **94**, 2524 (1990).
- [148] C. A. Yarker, P. A. V. Johnson, A. C. Wright, J. Wong, R. B. Gregor, F. W. Lytle et R. N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **79**, 117 (1986).

- [149] F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **27**, 3166 (1988).
- [150] D. Trong On, L. Bonneviot, A. Bittar, A. Sayari et S. Kaliaguine, *J. Mol. Catal.* **74**, 233 (1992).
- [151] A. Lopez, H. Kessler, J. L. Guth, M. H. Tuilier et J. M. Popa, *Proc. 6th Int. Conf. X-ray Absorption Fine Structure*, Elsevier, Amsterdam, 1990. p.549.
- [152] A. Lopez, M. H. Tulier, J. L. Guth, L. Delmotte et J. M. Popa, *J. Solid State Chem.* **102**, 480 (1993).
- [153] C. Cartier, C. Lortie, D. Trong On, H. Dexpert et L. Bonneviot, *Physica B.* **208-209**, 653 (1995).
- [154] J. Tossel, *J. Magn. Reson.* **94**, 301 (1991).
- [155] J. Bernholc, J. Horsley, L. Murrell, L. Sherman et S. Soled, *J. Phys. Chem.* **91**, 1526 (1987).
- [156] A. Jentys et C. Catlow, *Catalysis Lett.* **22**, 251 (1993).
- [157] A. J. M. de Man et J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **100**, 5025 (1996).
- [158] Steeve Chrétien, Université de Montréal, département de chimie, communication privée.
- [159] Mark Casida, Université de Montréal, département de chimie, communication privée et Jingang Guan, mémoire de maîtrise, Université de Montréal.

APPENDICE A

Density Functional Calculations of Deuterium Nuclear Quadrupole Coupling Constants.

Nathalie Godbout[†], Vladimir G. Malkin[‡], Olga L. Malkina^{††} and Dennis R.
Salahub[†]

[†] Département de chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, succursale centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7 Canada.

[‡] Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, SK-84236 Bratislava, Slovakia.

^{††} Computer Center, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynska dolina Ch-1, SK-84215 Bratislava, Slovakia.

Abstract

The electric field gradients (EFG) at the deuterium nuclei in molecules have been calculated with our implementation of Kohn-Sham density functional theory, **deMon-KS**. Since the nuclear quadrupole moment of deuterium is known quite accurately, the nuclear quadrupole coupling constants (NQCC) derived from the calculated EFG can be properly gauged. The Generalized Gradient Approximation (GGA) exchange-correlation functionals improve the agreement with the

experimental values somewhat; however, the sensitivity to the functional is not great, with the notable exception of HD. On the other hand, the EFG calculations respond sensitively to the choice of the orbital basis set. Such a behavior has already been observed for Hartree-Fock calculations and we have found a marked improvement in the agreement with the experimental values when a basis set especially developed for Hartree-Fock NQCC of deuterium was employed. An average error of 6 % or less is to be expected from deMon-KS calculations, in the deuterium bond axis system, with this basis set. The cases for which the agreement is less good, such as DFCO and NH_2D , are discussed; the discrepancies may be attributed to sensitivity to the geometry or, in some cases, we suggest that the experimental analysis should be re-examined.

A.1 Introduction

Several nuclei in nature have non-spherical charge distributions, the lightest being deuterium. In a molecule, the interaction between the nuclear quadrupole moment (NQM) and the electric field gradient (EFG) at the nucleus, produced by the electrons and nuclei, yields the nuclear quadrupole coupling constant (NQCC). For accurate gas phase measurements of the NQCC, the most reliable technique is beam maser microwave spectroscopy [1] which generally provides the size and the sign of the diagonal components of the NQCC in the principal axis system of inertia. When accurate calculations of the EFG are combined with accurate NQM, the NQCC can be deduced. Unfortunately, with the possible exception of deuterium, unequivocal values of the NQM are not known [2]. The NQM of atoms may be deduced from experimental measurements or from theoretical calculations when accurate EFG and experimental NQCC are available. A strong interplay between theory and experiment thus exists in the determination of the NQM and the NQCC. For deuterium, there are at least two experimental NQM values in the literature: 2.860(15) [3] and 2.800 [4] mbarn. The former value

is believed to be better; it will be used throughout this paper.

The accurate calculation of the EFG requires, among other things, more extended orbital basis sets than for many other molecular properties [5]. Preparing a reliable orbital basis set is a difficult but rewarding task, not only because of the accurate NQCC or NQM that might then be obtained, but also because, once the NQM is known, accurate EFG become very stringent tests of the quality of ground-state electronic distributions. The fact that the quality of a wavefunction can be gauged by considering the interactions involving the nuclear multipole moments has been known for quite a long time [6]. On the other hand, the necessity of using high quality basis sets may prohibit certain studies because a proper basis set may be too large, or simply not have been prepared. Density functional theory (DFT), as implemented in the deMon-KS code described below, is rapid relative to correlated ab initio methods. It is, therefore, well suited, in relation to the basis set scaling, for the calculation of the EFG on complex systems, once the methodology has been validated. The knowledge of a basis set expansion pattern that gives a correct representation of properties with a $1/r^3$ dependence would be very useful for future studies. These calculations also permit us to examine the ability of the currently available Local Density Approximation (LDA) and Generalized Gradient Approximation (GGA) exchange-correlation functionals to reproduce accurate electron density near the nucleus. Because of the dependence of the EFG on the molecular geometry, these calculations can also serve in a structural refinement method. Finally, accurate calculations of the EFG can allow the assessment of the usual approximations that underly the interpretation of experimental data leading to the NQCC and be applied to extract quadrupolar effects from experiments such as, for example, nuclear magnetic resonance (NMR).

There are numerous reports of SCF-LCAO-MO calculations of EFG and NQCC of deuterium [5–14]. The earliest attempts were not very successful as

coupling constants twice the experimental values were found. The principal cause for these failures can be attributed to the neglect of the three-center integrals involved in these calculations and to deficiencies of the basis sets. The latter is exemplified by double-zeta basis set calculations for deuterium [9] which produce NQCC that exceed the observed values by 20 %. Once these factors were understood, more reasonable predictions of the NQCC became available [15]. Today, Hartree-Fock calculations with sufficient basis sets can yield agreement with experiment to within two percent [11–13].

It has been said that electron correlation does not contribute substantially to the EFG of deuterium [11,12]. This conclusion was based on the overall good agreement of Hartree-Fock (HF) calculations with experiment. There have been some Hartree-Fock-Slater (HFS) calculations [16,17], a special case of local density functional theory, which confirm this assertion. However, there is an ambiguity in the Snijders et al. [16] study on H_2 and CH_4 related to the use of different sizes of basis sets for the HF and HFS calculations (DZP vs TZPP). The NQCC of deuterium in CH_4 is improved in the HFS calculations (by 12 %) but the source of the improvement is unclear. The calculations of Sundholm et al. [17] on diatomic hydrides were done with a numerical wavefunction. Their NQCC are within 3 % of experiment.

Feller et al. [18] have included Configuration Interaction (CI) in their calculations, on eight molecules with extended basis sets, and they conclude that, in general, the effect of electron correlation on one-electron properties, like the EFG, is small. Cummins et al. [19] found that correlation contributions (CI(SD) and CPF, Coupled Pair Functional) to the EFG were relatively small for deuterium in all the systems studied but that correlation was crucial for nitrogen, oxygen and chlorine.

Duffy et al. [20] performed deMon-KS calculations, with the VWN LDA exchange-correlation functional (see text below for definition), and then calculated

the EFG using the properties routine of HONDO for eight small molecules. They found that properties which depend on an accurate knowledge of the electron density near the nucleus are predicted poorly by the above model. The accuracy of their results is no better than 10 %. Self-interaction, lack of gradient corrections to the LDA functional and fitting of the electron density are enumerated as reasons. We have not come to the same conclusion and will show that their choice of basis sets (atomic natural orbitals with field induced polarization functions) is the main cause for the lack of agreement with experiment.

Our goal is to provide a systematic DFT study of the EFG of the deuterium nuclei in molecules. We want to assess the ability of DFT using LDA and GGA functionals to calculate accurate NQCC of deuterium. Various sizes of basis sets from the DZVP level [21] to the somewhat large [13s8p/10s] basis sets (augmented with polarization functions) of van Duijneveldt [22] have been employed. The concept of a locally concentrated basis set will be explored. This study will establish a quality criterion for the basis sets to be used for the calculation of other properties which depend sensitively on the density near the nucleus.

These first results show that we are able to calculate NQCC of deuterium with an accuracy of 6 % or better for the full set of molecules considered. If cases that are doubtful because of sensitivity to the geometry or other factors are removed, the average error would be reduced. This is roughly the same agreement that is obtained with the Hartree-Fock method, for the same set of molecules and the same orbital basis sets. Calculations of the EFG of nitrogen, oxygen, chlorine and iodine nuclei are underway and will be presented in due course.

A.2 Methodology

A.2.1 The electric field gradient tensor expression.

The EFG at the position of nucleus I, designated as q_{uv} , has the form [23]

$$q_{uv} = \sum_{K \neq I} \frac{Z_K(3u_{IK}v_{IK} - r_{IK}^2\delta_{uv})}{r_{IK}^5} - \langle \psi | \sum_k \frac{(3u_{Ik}v_{Ik} - r_{Ik}^2\delta_{uv})}{r_{Ik}^5} | \psi \rangle \quad (\text{A.1})$$

where Z_K is the charge of nucleus K , k labels the electrons, u and v are the positions of the nuclei and of the electrons (x , y and z), r is the distance, δ_{uv} is the Kronecker delta and ψ is the electronic wavefunction. The first term in equation A.1 is the nuclear contribution whereas the second term is the electronic contribution.

This tensor is diagonal in the principal axis system in which the components are labeled according to the convention $|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}|$ [24]. The experimentally determined NQCC, χ_{zz} , is directly proportional to q_{zz}

$$\chi_{zz} = \frac{eQq_{zz}}{h}, \quad (\text{A.2})$$

where eQ is the nuclear quadrupole moment, or

$$\chi_{zz} = 234.96Qq_{zz} \quad (\text{A.3})$$

where Q , the nuclear quadrupole moment value, q_{zz} and χ_{zz} are in units of mbarn, atomic units and kHz, respectively.

A.2.2 The molecular structures.

The EFG was calculated at the experimental equilibrium r_e structure found in ref. [25] and [26], unless otherwise noted. The experimentally determined NQCC are for structures averaged over the zero point motion. We have estimated this contribution to the EFG of HBr [27] and found that it is small (less than

1 %). It might be more important in other cases; an estimate of 1 % has been proposed by some authors [28]. When r_e structures were not available, r_s , r_{av} or r_o were used [26]. Regardless of the type of structure employed, the accuracy of the measured geometrical parameters will affect our comparisons with experiment. For example, for H_2 , we have calculated that a variation of $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ in the bond length, which is the accuracy of some of the measurements, leads to a 3 % difference in the NQCC. Finally, for completeness, the structures used are not those of the deuterated species, which are very often unavailable. However, the differences are not large (e.g. $3 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ for H_2 vs HD). We estimate that inaccuracies in structural parameters could possibly account for errors in the calculated values in the 5 % range.

A.2.3 The exchange-correlation functionals.

The calculations were done using a modified version of the program **deMon-KS** [29], a Linear-Combination-of-Gaussian-Type-Orbitals (LCGTO) Kohn-Sham DFT (KS-DFT) program. The different exchange-correlation (XC) functionals implemented are the LDA of Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [30] and the GGA functionals of Becke for exchange [31] with correlation from Perdew [32] (BP), the exchange functional of Perdew and Wang [33] with correlation from Perdew [32] (PP) and the Perdew and Wang XC functional [34] (PW91).

A.2.4 The orbital and auxiliary basis sets, grid and convergence criterion.

The IGLO-II and IGLO-III orbital basis sets are, respectively, the [9s,5p] and [11s,7p] basis sets of Huzinaga [35] as modified by Kutzelnigg et al. [36] for *ab initio* NMR calculations. The same contraction schemes and exponents were used in **deMon-KS** but without removing the symmetric linear combination of d_{xx} , d_{yy} and d_{zz} . For hydrogen the IGLO-II and IGLO-III sets have, respectively,

a (311/1) and a (3111/11) expansion. For the main group elements, these patterns are, in the same order, (51111/2111/1) (*d*-type exponent is 1.0 for all elements) and (5111111/211111/11) (*d*-type exponents are 1.40 and 0.35 for all elements). The IGLO-II and IGLO-III sets have also been used fully decontracted (referred to as JMN1 and JMN2). These basis sets have recently proven to give generally accurate results in DFT calculations of NMR chemical shifts [37], of isotropic and anisotropic hyperfine coupling constants [38, 39] and of spin-spin coupling constants [40].

The van Duijneveldt basis sets [22] for the first-row elements have a [13s8p3d-/10s] pattern. It was used in a (61111111/41111/111) contraction scheme as well as fully decontracted. For hydrogen, the contracted scheme is (4111/11). The KS-DFT-LSD (KS-DFT-Local Spin Density) optimized orbital basis sets of Godbout et al. [21] were also employed. The contraction schemes (621/41/1*), (721/51/1*) and (7111/411/1*) are referred to as DZVP, DZVP2 and TZVP, respectively. They have proven to give reasonably accurate geometries, vibrational frequencies and energies of reactions but have not previously been tested systematically for such a demanding property as the EFG. These sets are similar to the IGLO-II and IGLO-III sets in the sense that they have the same number (or one fewer) of primitive functions ([9s,5p] and [10s,6p]). They differ by their decontraction scheme. For hydrogen, the DZVP and TZVP sets are (41/1) and (311/1).

The Special Basis set (SB) derived by Huber [12] from the Huzinaga [35] parameters and IGLO-III sets share the origin of their expansion parameters [35]; however, they differ by their number and decontraction schemes. SB and IGLO-III sets have, respectively, a (111111/1111/1111), or (6/4/4) in a shorter notation, and a (3111/11) expansion pattern. The SB basis set is therefore much more flexible in a molecular environment.

The natural atomic orbital (ANO) basis sets, which were developed in the general contraction scheme, are originally those of Almlöf et al. [41] but they

were modified, following the procedure of Duffy et al. [20], in order to be used in **deMon-KS** calculations. The contractions made of *f*-type functions were deleted since integrals over these functions cannot yet be calculated by **deMon-KS**. The contractions made of *d*-type functions were kept for the heavy atoms, the hydrogen basis set being made of *s* and *p*-type contraction functions. Field induced polarization functions (FIP) were added to these sets; a single *d*-type contraction was added for the heavy atoms and a single *p*-type contraction on the hydrogen atom. For hydrogen, the basis set is made of four *s*-type contractions and four *p*-type contractions, a (8888/6661) basis set. The fluorine basis set is made of 5 *s*-type, 4 *p*-type and 4 *d*-type contractions whereas the chlorine basis set has 6 *s*-type, 5 *p*-type and 4 *d*-type contractions. Each of the contractions is made up of a large number of primitive functions; for fluorine the explicit pattern is (13,13,13,13,13/8,8,8,8/6,6,6,1) and that for chlorine is (19,19,19,19,19,19/14,14,14,14/6,6,6,1).

The auxiliary basis set for hydrogen has a (5,1;5,1) pattern (see ref [21] for nomenclature) whereas that for first row atoms is (5,2;5,2). These sets serve for the fitting of the charge density and the exchange-correlation potential. The charge density fitting is done analytically whereas a numerical grid consisting of 32 radial shells each containing 26 angular points per atom was used for the fitting of the exchange-correlation potentials. The dependence of the results on the quality of the fitting basis sets and grid was reduced [37] by adding an extra SCF iteration during which the corresponding XC potential matrix elements are calculated numerically using an enlarged grid. This step provides more precise molecular orbital coefficients and one-electron energies. The energy convergence criterion was maintained at 1×10^{-6} a.u.

A.3 Results

A.3.1 NQCC for ^2H in linear molecules calculated with LDA and GGA exchange-correlation functionals.

We start with the NQCC of deuterium in linear molecules calculated with the different XC functionals mentioned previously. The components of the EFG tensor are transformed to components of the NQCC tensor with equation [A.3] where Q_D , the NQM of deuterium, is taken to be 2.86 mbarn and the largest component (in absolute value) of the EFG is given. Results are shown in table LXIV and figure 19. We first examine the effect of varying the functionals with the IGLO-III basis sets. Values obtained with the LDA and GGA XC functionals agree with each other to within 3 %, except for H_2 for which the error is 6 %. However, the GGA functionals (with the IGLO-III basis set) provide a slightly better agreement with experiment, except for DFCO, for which the VWN functional is slightly better, and for LiD. DFCO will be discussed later.

Figure 19 shows that, in particular, the PP and PW91 functionals bring the NQCC closer to the experimental values. An expanded view of a subset of the molecules (specifically, the complete set of molecules from table LXIV except LiD and DF) has been chosen in order to emphasize the differences. The average deviations from experiment, calculated from the data obtained for the eight molecules in table LXIV, with the VWN, BP, PP and PW91 (all with IGLO-III) are 13, 12, 11 and 11 %. The worst disagreements, with any functional, are found for C_2D_2 , DCCF and LiD. For the first two molecules, this can be accounted for in part by the large error bars associated with the experimental values. These are usually under 4.0 kHz whereas for C_2D_2 and DCCF they are considerably larger, 5 % of the value, or 10 kHz. Moreover, as will be discussed below, for these molecules, the use of an extended basis set for the deMon-KS calculations, namely the SB set described in section A.2.4, brings the NQCC into agreement

with those obtained with the Hartree-Fock method by Huber et al. [12] and the agreement between these two methods is excellent for all the other molecules. Therefore, the calculated NQCC for these molecules may not be as far from the correct experimental value as they appear to be at first sight.

In short, our investigation of the effect of the XC functionals on the calculated NQCC has shown that the GGA functionals used for our **deMon-KS** calculations, especially the PP and PW91 functionals, give NQCC which are closer to the experimental values than that obtained with the VWN LDA XC functional. The average improvement gained by the use of the GGA is 2 %, a slight, but non-negligible, amelioration. The greatest change in the NQCC was calculated for HD (or D₂). The results using the IGLO-III basis set and the PW91 functional yielded NQCC which deviate from the experimental value by 11 %, a result which is less than satisfactory. In order to determine the source of the inaccuracy, we next examined the effect of extending the basis set even further.

A.3.2 Influence of the orbital basis sets on the NQCC in DCN and in the linear molecules of table 1.

For the set of molecules in table LXIV, the average deviation from experiment of the NQCC at the Hartree-Fock level [12] is 7 %, 4 % less than we found using the IGLO-III basis sets and the PP or PW91 XC functionals. The Hartree-Fock calculations were done at the experimental structures with the (6/4/4) SB basis set [12] on deuterium, a basis set especially developed for calculations of the EFG of deuterium. This set is more flexible than the IGLO-III basis and has yielded accurate NQCC at the Hartree-Fock level [12]. In view of the known importance of the orbital basis set for the calculated EFG, use of the SB basis set in our calculations might very well lead to a decrease of the difference between the two computational methods.

We started with an extensive study of the influence of the orbital basis sets using DCN as a test molecule and the PW91 XC functional. The results are shown in table LXV. The NQCC of DCN calculated with the IGLO-III sets on all atoms differs from the experimental value by 13 %. The use of the SB basis set on deuterium, IGLO-III sets on carbon and nitrogen, reduces the discrepancy to 5 %. Using a larger number of *s*-type primitive functions to the set for deuterium, the (8x1/1111/1111) set, does not alter this result. When the SB set is used for all the deuterium atoms of the molecules in table LXIV, and the IGLO-III basis sets are used for the other atoms, the agreement with experiment is improved, dramatically in most cases, and in general. The results are shown in table LXIV and on figure 20 (with the same subset of molecules as used for figure 19). For LiD, the value is brought to within 8 % of experiment. The average deviation calculated for all the molecules of table LXIV was lowered to 7 %, the same as that obtained with the Hartree-Fock method. The only case where a deterioration of the agreement was seen is for DFCO. Interestingly, the value is now closer to the Hartree-Fock value. It thus seems that the SB basis set performs as well in KS-DFT calculations as it does in Hartree-Fock. We have also considered a smaller more economical orbital basis sets, IGLO-II, on all nuclei. In calculations with the PW91 functional, IGLO-II behaves slightly worse, on average, than IGLO-III, as can be seen on figure 20 and from the values in table LXIV, the average deviation from the experimental values being 13 %. This set is therefore inadequate for accurate calculations of NQCC of deuterium.

We have expanded our study of DCN to include the large sets of van Duijneveldt [22] and the JMN2 and JMN1 sets [36]. The DZVP and TZVP sets of Godbout et al. [21] were also considered as they are commonly used in **KS-deMon** calculations. The results are shown in table LXV. The Van Duijneveldt basis sets perform very poorly, even in their decontracted pattern, producing a much too large NQCC. The JMN2 and JMN1 sets yield average deviations of 13 %, similar to the IGLO-III and IGLO-II sets, indicating that the further

decontraction of these sets does not lead to improvement. The TZVP and DZVP basis sets provide the same level of agreement with the experimental values as that obtained with the Van Duijneveldt sets namely, 17 % and 18 %, respectively. The results obtained for DCN with the SB basis set for deuterium, with either the IGLO-III, IGLO-II or the TZVP sets on carbon and nitrogen, show that this (6/4/4) decontracted set remains the best candidate to give accurate NQCC for deuterium.

The calculation on DCN, just mentionned, with the SB set on deuterium and a smaller basis set on the other atoms involves the technique of locally concentrated basis sets which has been employed extensively in Hartree-Fock calculations of the EFG by Huber [12] and in NMR chemical shift calculations by Chesnut [42]. Replacing the IGLO-III sets on the neighboring atoms by the TZVP2, TZVP and DZVP sets (table LXV), changes the NQCC by less than 2 %. Savings in computer time, without sacrificing the accuracy of the calculated EFG, especially for large molecules, are therefore possible.

A.3.3 NQCC in non-linear molecules.

The calculated deuterium NQCC for a series of nonlinear molecules are presented in table LXVI and figure 21 (where the whole set of molecules from table LXVI is shown, data in the bond axis system, except for CD_3Cl). For non-linear molecules, there are more possibilities for the axis system in which the experimental or calculated NQCC can be represented: the quadrupolar bond axis system (α , β and γ), defined by the bond including the deuteron, the principal inertial axis system (aa, bb and cc) and the EFG (or NQCC) principal axis system (xx, yy and zz). In the case of the principal inertial axes, the positions of the axes depend on the isotopes considered. We have thus specified the isotopically substituted molecules for which the calculations and experiment were made. Many of the experimental NQCC are given in the deuterium bond axis system, in

which one of the principal quadrupole axes lies along the $X-^2H$ bond [43]. The conversion of the experimental data to such an axis system requires knowledge of the structure of the molecule. Therefore, the use of inaccurate geometries will lead to incorrect NQCC. Furthermore, if isotopic substitution was not made, assumptions might have been used, such as considering that the EFG at the deuterium nucleus is cylindrically symmetric about the $X-D$ bond. These considerations render the comparisons between the calculated and experimental values more difficult and sometimes simply inaccurate. For clarity, the axis systems have been specified in the tables. Two cases, NH_2D and CD_3Cl , where such problems occur [12], will be discussed later.

We will focus on the largest diagonal component of the NQCC, in the bond axis system, calculated with the VWN and PW91 functionals and the IGLO-III basis set. It is common to consider only the largest diagonal component of the tensors, although the three values are calculated, because, in many cases, there is more experimental uncertainty in the measurements of the smaller constants. As was the case for the linear molecules of table LXIV, the two functionals yield roughly the same average deviation from experiment (9 % for PW91 vs 10 % for VWN). The GGA functionals lower the NQCC values, which are almost always overestimated (except for NH_2D and D_2CO). Using the SB set on deuterium (IGLO-III on the other atoms), with the PW91 functional, dramatically lowers the average deviation, to 5 %. The computed EFG components are all reduced by the use of this basis. An improvement is thus seen only when the NQCC is overestimated by the IGLO-III set. Hartree-Fock calculations [12] of the NQCC in the bond axis system, with the SB set, provide the same accuracy (average error of 4 %). When the results for the linear molecules of table LXIV are combined with the results of table LXVI, the average deviations are increased by 1 % bringing them to 11 % and 10 % for the KS-DFT calculations with the VWN and PW91 XC functionals and the IGLO-III set and to 6 % and 6 % for the PW91 and Hartree-Fock calculations with the SB basis set. These data were compiled with the results

obtained from 18 molecular calculations, including those yielding values 10 % or more above their experimental counterparts (namely, NH_2D , D_2CO , CD_3Cl , C_2D_2 , DCCF and DFCO), for which the NQCC were calculated in the deuterium bond axis system. When the NQCC were compared in the inertial axis system, and the calculations were done with the VWN and PW91 XC functionals and the IGLO-III and SB sets, the average errors were 8 % (8 data). In figure 4, we show the overall comparison between our best calculations, using the SB basis set, for all of the molecules (except CD_3Cl).

A.3.4 The largest discrepancies.

DFCO is the only molecule for which a very large discrepancy exists between the experimental and calculated NQCC (18 % with PW91-SB basis set). In view of our overall results, such a large deviation is unlikely to be explained solely by computational inaccuracies (i.e. basis sets, functionals, ...), especially since this result is the only one for which the change from the IGLO-III set to the SB set has lead to a deterioration of the agreement between the calculated and experimental values. There is the possibility that the fluorine atom might be responsible for this deviation because of the large electron correlation effects present in that atom. The extent of that effect is not known. Our results are, however, in excellent agreement with Hartree-Fock calculations [12]. Therefore, we believe that the possibility of an inaccurate experimental value should not be excluded. The same behavior was displayed for DNCO before a revised experimental NQCC was proposed [44].

Hartree-Fock [12] and KS-DFT calculated NQCC for NH_2D and ND_2H are in poor agreement with experiment. An improper transformation of the experimental NQCC to the bond axis system has been invoked to explain this [12]. The choice of an angle of 77.1° between the N-D bond axis and the c axis along with the assumption of a cylindrically symmetric EFG along the N-D bond direction might

be questioned. In fact, the assumption about the symmetry was later found to be incorrect [45]. Because the KS-DFT and HF calculations are in agreement with experiment for ND_3 , and because of the general overall agreement between the two theories, we believe that the experimentally transformed values for NH_2D and ND_2H should be re-examined. Furthermore, the correlated CI-SD and MRCI-SD calculations for NH_2D (table LXVII) are in reasonable agreement with our calculations.

Incorrect axis conversion appears also to be the reason for the bad agreement between the calculated NQCC of CD_3Cl in the deuterium axis system and the experimental value, since the agreement in the inertial axis system is good and in accord with the Hartree-Fock calculations [12]. Following the previous discussion, we believe that the errors of the calculated NQCC, in either the bond or inertial axis systems, of linear and non-linear molecules should be well below 6 %. Removing the results with deviations above 10 % (listed above) from the analysis results in a 2 % level of agreement with experiment.

A.3.5 Comparison with other correlated methods.

Correlated calculations of the EFG, or of the NQCC, of ^2H in molecular systems are more scarce than Hartree-Fock calculations. Feller et al. [18] have published the results of CI-SD, MRSD-CI and Hartree-Fock calculations with extended basis sets. These results are shown in table LXVII together with our results. The KS-DFT calculations are done with the PW91 XC functionals and the SB basis set on deuterium. It is difficult to discern a trend for the correlated and Hartree-Fock methods for all molecules but one observation is that the CI-SD and MRSD-CI calculations are in agreement in all cases. D_2 and NH_2D are the only molecules for which the CI calculations yield a better agreement with the experimental value. In the other cases, CI calculations increase the discrepancies with experiment (although only by a few percent). For HDO, DF,

HDS and DCl, KS-DFT calculations give the closest agreement with experiment. The Hartree-Fock calculations are in agreement with the correlated calculations, adding support to the view that electron correlation has only a small effect on the NQCC of deuterium.

After those observed for NH_2D , the next largest deviations between the calculated and the experimental values are those obtained from the LDA calculations of Duffy et al. [20] on DF and DCl. These calculations were done with the VWN LDA functional and ANO basis sets, described in section A.2.4, and with experimental structures. Because such large deviations are not typical of what we have found, we investigated these calculations further. In table LXVIII we show the influence of the XC functional and of the orbital basis set. The first and fourth columns demonstrate that we are able to reproduce their calculations with the ANO basis sets and the VWN functional. For DF, changing the XC functional from LDA to GGA does not result in a significant improvement whereas for DCl, a 6 % improvement is found. The greatest change is observed when the SB basis set is employed: the NQCC for DF and DCl are now in excellent agreement with the experimental values. Hence, we conclude that the ANO basis set used by Duffy et al. [20] is inadequate for calculations of the EFG of deuterium.

A.4 Conclusions

The NQCC of ^2H in molecular systems show a generally good agreement with the available experimental values, provided the orbital basis set is sufficiently flexible. Specifically, we have found that the SB (111111/1111/1111) basis set [12, 35] developed for accurate Hartree-Fock calculations of the EFG is suitable for our deMon-KS calculations; an average discrepancy of 6 % with respect to experimental values was obtained for a set of 18 molecules, with the PW91 XC functional. The 6 % figure does not involve screening of the data for cases where we believe that the experimental data might be erroneous. Eliminating such cases

yields an estimate of 2 % for the accuracy of the method. Our results are in good agreement with Hartree-Fock and with other correlated (CI-SD and MRSD-CI) calculations using extended basis sets.

Examining the pattern and the parameters of the SB and IGLO-III basis sets, which share the same s -type exponent values, it appears that the improvement is due to the increased flexibility of the s , p and d parts of the SB basis set, a larger number of p -type functions and the use of d -type functions, which are absent from the IGLO-III set. Calculations on DCN have indicated that the technique of locally concentrated basis sets can be successfully applied to the calculations of the NQCC of deuterium, provided that a proper basis set is used to represent the deuterium atom. As for the calculations of Duffy et al. [20], we have found that the inadequacy of the ANO basis set is responsible for the lack of agreement with the experimental values.

We have shown that the effect of the GGA corrections to the XC functional are, in most cases, marginal for deuterium. In short, at the present time, the most important factor in obtaining results with good accuracy is to ensure a sufficiently flexible orbital basis set. The results we have shown are at, or near, the state-of-the-art for KS-DFT calculations. At this level, many factors may affect a fair comparison with experiment and several of these have been underlined (geometry sensitivity or uncertainty, transformations of axes, etc.). The KS-DFT calculations of the EFG of deuterium are accurate enough to be useful in the assignment of the hyperfine structure and the interpretation of micro-wave spectra and other experiments. Work in progress on nitrogen [46] provides NQCC that do not need scaling as is the case in Hartree-Fock theory. For nitrogen, electron correlation seems to contribute substantially more. Further work on chlorine [47] and iodine [39] nuclei will be presented elsewhere. Taken together, these works give every indication that KS-DFT calculations of the electric field gradients are sufficiently accurate to encourage applications to more complex systems where

the computational advantages of KS-DFT can be exploited.

Acknowledgements

Financial support from the Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) and the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (FCAR) through operating grants and Ph.D. scholarships (to N.G.) is gratefully acknowledged. Computational resources were provided by Les Services Informatiques de l'Université de Montréal. Financial support from the Slovak Grant Agency for Science (grant No. 2/1172/96) is gratefully acknowledged. This work also benefited from the earlier Alexander von Humboldt Fellowship of VGM at the Ruhr-Universität at Bochum.

RÉFÉRENCES

- [1] *Nitrogen NMR*, M. Witanowski and G. A. Webb Ed., Plenum Press, London and New York (1973).
- [2] P. Pyykkö, *Z. Naturforsch.*, **47a**, 189 (1992).
- [3] D. M. Bishop and L. M. Cheung, *Phys. Rev. A*, **20**, 381 (1979).
- [4] N. E. Holden, *Tables of the isotopes*, Brookhaven National Library, Upton, New York, 11973 (1991).
- [5] C. W. Kern and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1062 (1965).
- [6] T. P. Das and R. Bersohn, *Phys. Rev.*, **115**, 897 (1959).
- [7] J. W. Richardson, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 461 (1960).
- [8] E. Scrocco, *Adv. Chem. Phys.*, **5**, 319 (1963).
- [9] L.C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **68**, 291 (1978).
- [10] H. Huber, *J. Mol. Spectro.*, **111**, 26 (1985).
- [11] H. Huber, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **121**, 207 (1985).
- [12] H. Huber, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4591 (1985).
- [13] H. Huber and P. Diehl, *Mol. Phys.*, **54**, 725 (1985).
- [14] G. Prasad, V. Keshari and P. Chandra, *J. Mol. Struct.*, **192**, 253 (1989).
- [15] E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press, New York, 1969.

- [16] J. G. Snijders, W. van der Meer, E. J. Baerends and C. A. de Lange, *J. Chem. Phys.*, **79**, 2970 (1983).
- [17] L. Laaksonen, D. Sundholm and P. Pyykkö, *Mol. Phys.*, **55**, 627 (1985).
- [18] D. Feller, C. M. Boyle and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3424 (1987).
- [19] P. L. Cummins, G. B. Bacskay and N. S. Hush *J. Chem. Phys.*, **87**, 416 (1987).
- [20] P. Duffy, D. P. Chong and M. Dupuis, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3312 (1995).
- [21] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm and E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992).
- [22] F. van Duijneveldt, IBM technical Report RJ945, 1971.
- [23] P. L. Cummins, G. B. Backsay and N. S. Hush, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2151 (1985).
- [24] M. F. Ruiz Lopez, D. Rinaldi and J.-L. Rivail, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **91**, 373 (1983).
- [25] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules.*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [26] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group II: Atomic and Molecular Physics. Vol. 7. Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- [27] B. Crompt, T. Carrington and D. R. Salahub, unpublished results.
- [28] C. W. Kern and L. R. Matcha, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2081 (1968).
- [29] A. St-Amant and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 387 (1990); A. St-Amant, Ph.D. Thesis, Université de Montréal, Montréal (1992).

- [30] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [31] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- [32] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986); **34**, 7406E (1986).
- [33] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
- [34] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).
- [35] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965); S. Huzinaga and Y. Sakai, *ibid*, **50**, 1371 (1969).
- [36] W. Kutzelnigg, U. Fleischer and M. Schindler, in *NMR basic principles and progress*, **23**, Springer, Berlin, 165 (1990).
- [37] V. G. Malkin, O. L. Malkina and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 80 (1993); **204**, 87 (1993); V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida and D. R. Salahub *J. Am. Chem. Soc.* (1994); V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson and D. R. Salahub, *The Calculation of NMR and ESR Spectroscopy Parameters Using Density Functional Theory*, in *Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry; Theoretical and Computational Chemistry*, Vol. 2, J. M. Seminario and P. Politzer Eds., Elsevier, Amsterdam (1995).
- [38] L. A. Eriksson, V. G. Malkin, O. L. Malkina and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9756 (1993); *Int. J. Quant. Chem.*, **49** (1994); L. A. Eriksson, O. L. Malkina, V. G. Malkin and D. R. Salahub, **100**, 5066 (1994).
- [39] L. Eriksson, O. L. Malkina, V. G. Malkin and D. R. Salahub, *Intern. J. Quantum Chemistry*, in press.
- [40] V. G. Malkin, O. L. Malkina and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 91 (1994).
- [41] J. Almlöf and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4070 (1987).

- [42] D. B. Chesnut, *Ab Initio Calculations of NMR Chemical Shielding*, in Annual Reports on NMR Spectroscopy, G. A. Webb Ed., Vol. 29, p.71, Plenum, New York, 1994.
- [43] James E. Wollrab, *Rotational spectra and molecular structure*, Academic Press, New York (1967).
- [44] N. Heineking, M. C. L. Gerry and H. Dreizler, *Z. Naturforsch*, **44a**, 577 (1989).
- [45] J. Cederberg, *J. Mol. Spectro.*, **77**, 102 (1979).
- [46] N. Godbout V. G. Malkin, O. L. Malkina and D. R. Salahub, work in progress.
- [47] M. A. Fedotov, O. L. Malkina and V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- [48] R. F. Code and N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **A4**, 1945 (1971).
- [49] W. E. Quinn, J. M. Baker, J. T. LaTourrette and N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **112**, 1929 (1958).
- [50] L. Warton, L. P. Gold and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2149 (1962).
- [51] E. Rothstein, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1899 (1969).
- [52] V. Weiss and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, **45**, 8 (1966). (For HCCH, the value is cited by Flygare but referenced to N. F. Ramsey, *Am. Sci.*, **49**, 509 (1961).
- [53] G. Tomasevich (private communication) cited in S. C. Wofsy, J. S. Muentner and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4005 (1970).
- [54] F. C. DeLucia and W. Gordy, *Phys. Rev.*, **187**, 58 (1969).
- [55] S. C. Wofsy, J. S. Muentner and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4005 (1970)

- [56] A. D. McLean and M. Yoshimine *J. Chem. Phys.*, **47**, 3256 (1967).
- [57] S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, **55**, 610 (1971).
- [58] E. W. Kaiser, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1686 (1970).
- [59] A. Lal, V. Keshari and P. Chandra, *J. Mol. Struct.*, **192**, 263 (1989).
- [60] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
- [61] S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5523 (1968).
- [62] H. A. Fry and S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4387 (1982).
- [63] K. D. Tucker and G. R. Tomasevich, *J. Mol. Spectro.*, **48**, 475 (1973).
- [64] D. J. Ruben and S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, **60**, 100 (1974).
- [65] F. C. DeLucia and J. W. Cederberg, *J. Mol. Spectro.*, **40**, 52 (1971).
- [66] P. Thaddeus, L. Krisher and J. Loubser, *J. Chem. Phys.*, **40**, 257 (1964).
- [67] G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4488 (1971).

TABLEAU LXIV. NQCC¶ (kHz) of deuterium calculated with KS-DFT§, Hartree-Fock† and experimental values‡ as a function of the exchange-correlation functionals and of the orbital basis sets (the IGLO-II and IGLO-III are denoted, respectively, as II and III and the SB refers to the special basis set-see text).

Molecule	VWN (III)	BP (III)	PP (III)	PW91 (III)	PW91 (II)	PW91 (SB)	Hartree-Fock	Exptl.
HD/D ₂	243	234	232	229	236	218.9	228.5	225.044(24) (D ₂ ,MB) [48] 224.540(60) (HD) [49]
LiD	39	40	39	40	39	35.5	35.2	33±1 (MB) [50, 51]
C ₂ D ₂	239	237	235	236	241	221.9	220.9	200±10 (MB) [52]
DCN	229	227	225	225	231	209.9	209.5	202.18±0.31* [53]
							212.0 ^a [14]	194.4±2.2 (MB) [54]
DF	388	386	386	379	387	357.8	340.6	354.2±0.1 (MB) [55]
							343.8 ^b [56]	
DCCF	251	249	246	248	252	233.8	231.1	212±10 [52]
DFCO	189	186	184	185	191	167.7	168.1	205.2±4 (MB) [57]
							209 ^c [9]	
DCI	202	201	198	201	211	189.3	187.3	188.8± 3.0 ^c (MB) [58]
							184.34 ^b [56]	
							190.5 ^d [59]	

¶ The components of the EFG tensor are transformed to components of the NQCC tensor with equation [A.3] where $Q_D=2.86$ mbarn. The largest component (in absolute value) in the bond axis system is given.

§ The calculations are done at experimental structures (see text for references). The following compounds were calculated at r_e determined structures: H₂ (D_{∞h}), LiH (C_{∞v}), HCCH (D_{∞h}), HCN C_{∞v}), HF (C_{∞v}) and HCl (C_{∞v}). HCCF (C_{∞v}) and HFCO (C_{2v}) at r_s structures.

† The Hartree-Fock calculations are from ref [12], unless otherwise noted. They are done at experimental structures. The EFG components (calculated along the bond axis) were transformed to NQCC components with ≈ 672.0 kHz as a conversion factor. This value corresponds to $Q_D \approx 2.86 \times 10^3$ barn.

‡ Numbers in parentheses represent the experimental uncertainties. MB stands for Molecular Beam experiment.

* Value used for figure 19.

^a The DZ basis sets of Dunning [60] were used but they were augmented with bond functions (*s* and *p*-type) and polarization functions (both optimized to achieve an agreement with experiment). The NQCC found in our table have been re-calculated with a value for the NQM of 2.86 rather than 2.80 mbarn.

^b The calculation ($r = 1.7328 \text{ \AA}$) was done with a basis of Slater-type functions: 16 σ and 8 π referred to as the "Cade-Huo" set augmented with extra functions.

^c An older result, using a DZ basis set, which is coincidentally close to the experimental value.

^d The EFG, in the principal axis system, was computed with a DZ wavefunction with $Q_D = 2.86 \times 10^3$ barn.

^e Equilibrium value estimated from the vibrational variation.

TABLEAU LXV. Calculated KS-DFT§ (PW91 functional) and experimental NQCC of deuterium (kHz) for DCN as a function of the orbital basis set (the (6/4/4) is the special basis set-see text).

Basis set on ^2H	Basis set on C and N	NQCC (kHz)	Basis set on ^2H	Basis set on C and N	NQCC (kHz)
Van Duijneveldt decontracted	Van Duijneveldt decontracted	236	IGLO-II	IGLO-II	231
Van Duijneveldt	Van Duijneveldt	236	TZVP	TZVP	233
JMN2	JMN2	224	DZVP	DZVP	234
JMN1	JMN1	225	(8/4/4)	IGLO-III	210
IGLO-III	IGLO-III	225	(6/4/4)	IGLO-III	210
IGLO-III	TZVP2	223	(6/4/4)	IGLO-II	210
IGLO-III	TZVP	221	(6/4/4)	TZVP	211
IGLO-III	DZVP	223	Exptl.		199.0

TABLEAU LXVI. NQCC¶ (kHz) of deuterium calculated with KS-DFT§
Hartree-Fock† and experimental values‡ in various axis systems.

Molecule	component	VWN (III)	PW91 (III)	PW91 (SB)	Hartree Fock	Exptl.
NH ₂ D	(ξξ)	272.6	270.5	251.6	260.3	290.6±0.7 (MW) [61]
ND ₃	(aa)	229.3	227.5	212.1	204.8	207 (MB) [45]
ND ₂ H	(aa)	160.9	159.9	149.4		178 [45]
HDO	(ξξ)	339.4	334.6	309.2	308.3	313.2 (MB) [62]
	(χχ)	-148.0	-145.0	-133.4		-147.7
	(ζζ)	-191.4	-189.6	-175.8		-165.8
HDO	(aa)	305.1	300.7	278.9		276.45 ± 0.88 [62]
	(bb)	-113.8	-111.0	-103.1		-110.97 ± 1.46
	(cc)	-191.4	-189.6	-175.8		-165.77 ± 1.10
HDO	(zz)	339.6	334.8	309.5	308.3	313.2 [62]
D ₂ CO	(ξξ)††	169.0	166.2	151.7	175.0	170 ^a ± 1 (MB) [63]
	(χχ)	-84.58	-83.37	-77.59	-89.22	-82 ± 1
	(ζζ)	-84.38	-82.80	-74.14	-87.16	-88.6 ± 0.1
D ₂ CO	(aa)	-14.58	-13.51	-11.62		-13.1 ± 0.1 [63]
	(bb)	99.18	96.90	89.24		101.7 ± 0.1
	(cc)	-84.60	-83.39	-77.61		-88.6 ± 0.1
CHDO	(aa)	7.257	7.929	7.862		8.50 ± 0.4 [63]
	(bb)	77.34	75.40	69.75		80.2 ± 0.4
	(cc)	-84.60	-83.39	-77.61		-88.6 ± 0.4
DCOOH	(ξξ)	189.9	186.6	171.5	179.9	166±2 (MB) [64]
HCOOD	(ξξ)	296.2	289.6	268.6	270.0	272±3 (MB) [64]
HCOOD	(aa)	-133.7	-130.0	-120.0		-119.3 ± 2.0 [64]
	(bb)	294.7	288.1	267.4		267.5 ± 3.0
	(cc)	-160.9	-158.1	-147.4		-148.2 ± 2.0
DNCO	(ξξ)	307.4	301.2	281.0	286.3	285 [44]
D ₂ S	(zz)	165.7	165.3	156.4		149.0 (MB) [65]
	(yy)	-96.58	-96.58	-91.34		-89.2
	(xx)	-69.10	-68.69	-65.07		-59.8
HDS	(ζζ)	165.6	165.2	156.3	155.7	154.7±1.6 (MB) [66]
CH ₂ DCI	(ζζ)	197.6	195.5	180.8	191.0	175.5±5.0 [67]
CH ₂ DCI	(aa)	-58.86	-58.26	-53.42	-54.3	-55.3±1.8 [67]
CD ₃ CI	(ζζ)	197.6	195.5	180.8		166.2 ± 4.5 [67]
CD ₃ CI	(aa)	-66.59	-65.85	-60.48	-61.9	-59.3 ± 1.6 [67]

¶ see footnote below table LXIV. a,b and c represent the principal axes of the inertia tensor; x,y and z are the principal axes of the quadrupolar tensor; $\xi\xi$, $\chi\chi$ and $\zeta\zeta$ are components in the deuterium bond axis system.

§ see same footnote below table LXIV. The following compounds were calculated at r_e determined structures: NH_3 (C_{3v}), H_2O (C_{2v}) and H_2S (C_{2v}). HCOOH (C_s), H_2CO (C_{2v}) and CH_3Cl (C_{3v}) were respectively done at r_s , r_{av} and r_o structures.

† see same footnote below table LXIV.

‡ see same footnote below table LXIV.

†† ξ is the coordinate axis nearest the C-D bond, χ is perpendicular to ξ and in the molecular plane and ζ is perpendicular to the molecular plane.

^a The experimental values given by Tomasevich et al. [63] are the EFG components (in units of statvolts-cm⁻²). They were first re-calculated with $Q_D = 0.00286$ barn and converted to a.u. with 1 a.u. = 0.324140 esu-cm⁻³ (statvolts-cm⁻²). The NQCC value found in this table was then calculated with equation [A.3] where $Q_D=2.86$ mbarn.

TABLEAU LXVII. NQCC¶ (kHz) of deuterium calculated with DFT-KS§ (PW91,SB), Hartree-Fock, correlated methods^a and experimental values‡.

Molecule	DFT-KS	LDA	X_α	CI-SD	MRSD-CI	Hartree-Fock	Exptl.
D ₂	218.9			226		228.5 [12]	225.044(24) [48]
LiD	35.5		-34			35.2 [12]	33±1 [50,51]
DF	357.8	-386.8		358.2	359.0	346.6	354.2±0.1 [55]
DCI	189.3	-210.0	190.6	189.1	190.1	188.2	188.8±3.0 ^c [58]
NH ₂ D ($\xi\xi$)	251.6			261.6	262.7	264.8	290.6±0.7 [61]
HDO ($\xi\xi$)	313.2			319.5	320.3	315.4	313.2 [62]
HDS ($\zeta\zeta$)	156.3			160.7	160.9	160.8	154.7±1.6 [66]

§ see footnote of table LXIV.

^a The SD-CI, MRSD-CI and Hartree-Fock calculations are from ref [18] unless otherwise indicated. The NQCC were calculated by multiplying the EFG component by $234.96 \cdot Q_D$ where $Q_D=2.86$ mbarn. The LDA calculations are from ref [20] and the X_α calculations are from ref [17].

^c Equilibrium value estimated from the vibrational variation.

TABLEAU LXVIII. Influence of the exchange-correlation functionals (VWN and PW91) and of the orbital basis sets (ANO and SB) on the calculated value of the EFG of deuterium in DF and DCl. These calculations were done to compare with the results of Duffy et al.[†]

Molecule	VWN(ANO) [‡]	PW91(ANO) [‡]	PW91(SB) [‡]	VWN(ANO) [†]	Exptl.
DF	0.5757	0.5708	0.532	0.5756	0.527 [55]
DCl	0.3121	0.2960	0.2817	0.3120	0.2810 [58]

[†] see reference [20].

[‡] this work.

FIGURE 19. Effect of the exchange-correlation functionals on the calculated NQCC (kHz) of deuterium (IGLO-III basis set) for the molecules of table I. An expanded view of a subset of the molecules has been chosen (see text).

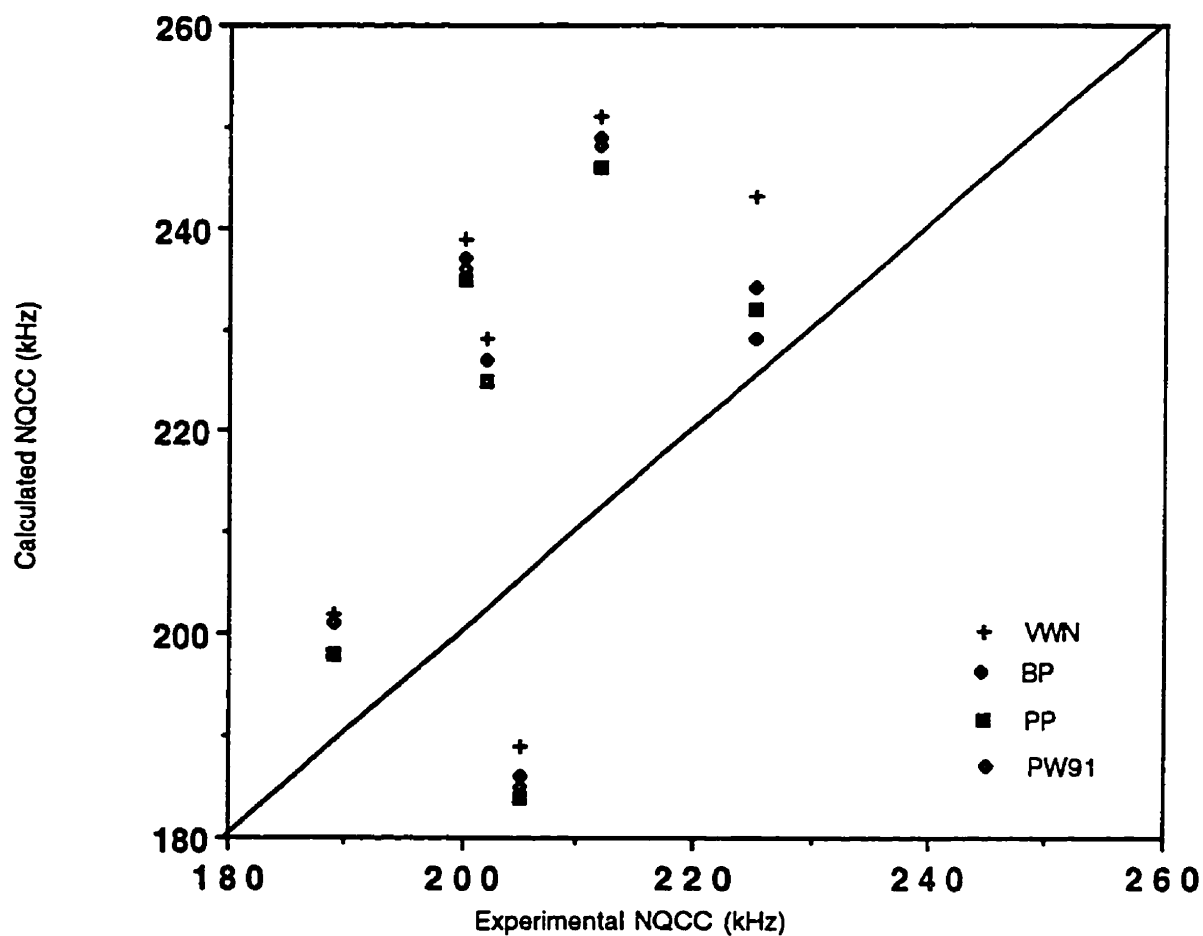


FIGURE 20. Effect of the orbital basis sets on the NQCC (kHz) of deuterium (PW91 exchange-correlation functional) and Hartree-Fock calculations for the molecules of table I. An expanded view of a subset of the molecules has been chosen (see text).

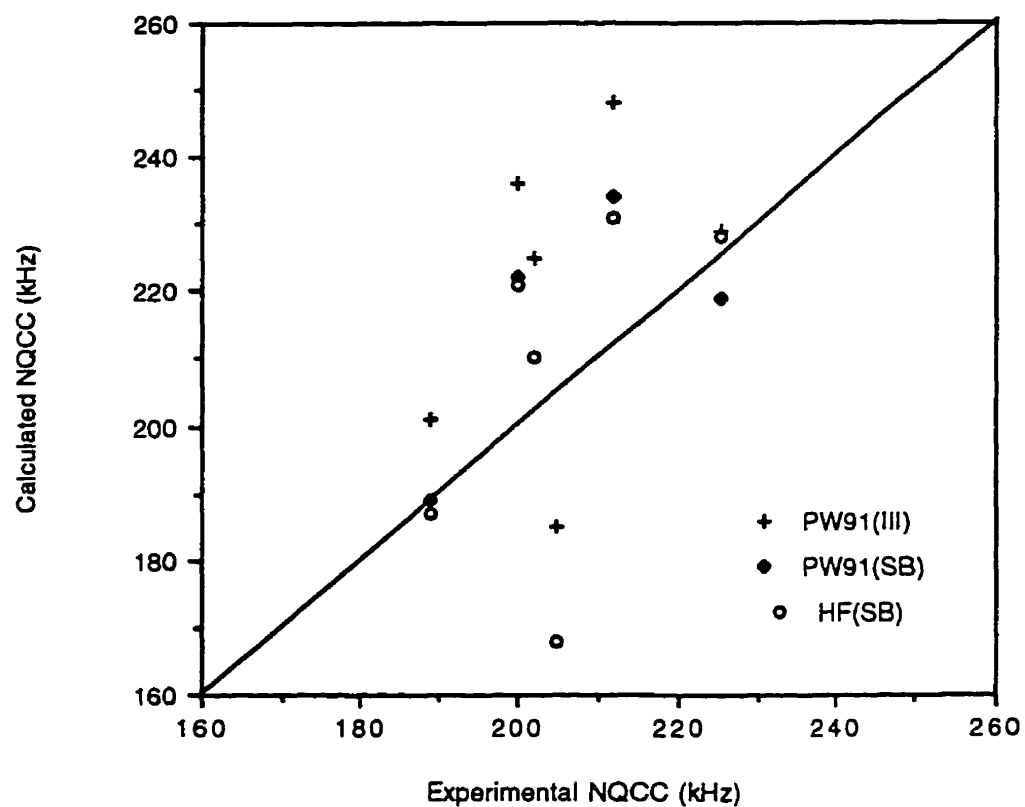


FIGURE 21. Experimental and calculated KS-DFT NQCC (kHz) of deuterium, with LDA and GGA exchange-correlation functionals (IGLO-III and SB basis sets), and Hartree-Fock calculations (SB basis set) for the molecules from table III. An expanded view of a subset of the molecules has been chosen (see text).

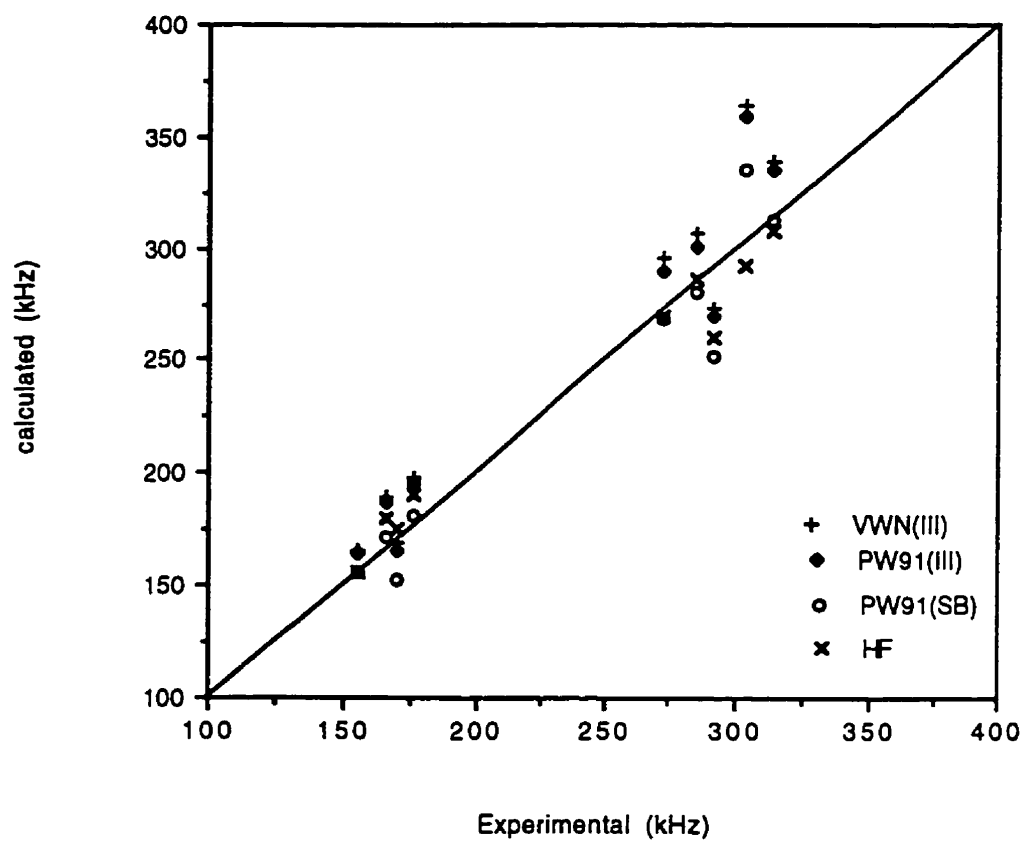
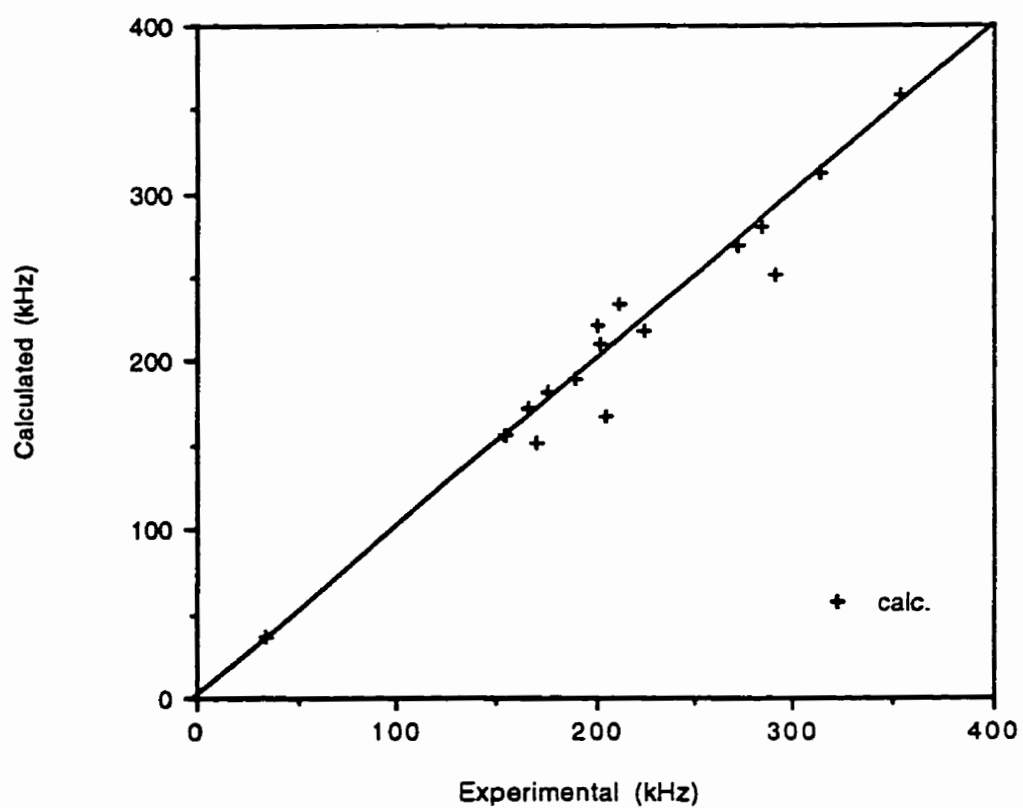


FIGURE 22. Experimental and calculated KS-DFT NQCC of ^2H (with the PW91 XC functional, the SB basis set and the NQCC in the ^2H bond axis system) for all the molecules in table I and III.



APPENDICE B

Nuclear quadrupole moment and coupling constants of ^{14}N from Kohn-Sham-Density Functional Theory.

Nathalie Godbout[†], Olga L. Malkina^{††}, Vladimir G. Malkin[‡] and Dennis R. Salahub[†]

[†] Département de chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, succursale centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7 Canada.

^{††} Computer Center, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynska dolina Ch-1, SK-84215 Bratislava, Slovakia.

[‡] Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, SK-84236 Bratislava, Slovakia.

Abstract

The electric field gradients (EFG) at the nitrogen nuclei have been calculated for a series of molecules with our implementation of Kohn-Sham-Density Functional Theory (KS-DFT), **deMon-KS**. Similarly to what was found in our previous work on deuterium, the orbital basis set remains the most important factor for accurate calculations, but for nitrogen the molecular structure and the exchange and correlation (XC) functionals are also to be considered with care. The KS-DFT PW91 calculations yield an average deviation of 0.4 % and a mean absolute

deviation of 4 % between the experimental and the calculated Nuclear Quadrupole Coupling Constants (NQCC) of ^{14}N in 25 molecular systems, with the IGLO-III basis sets and the PW91 XC functional and using the value of 19.8 millibarn for the Nuclear Quadrupole Moment (NQM) deduced from KS-DFT PW91 calculations on N_2 and NO^+ with an extended basis set on the nitrogen atom. The dependence of the NQCC on the molecular structure was evaluated for isocyanic acid; the calculated NQCC is not sensitive enough to determine whether N-C-O is linear or trans-bent but we can safely eliminate the cis-bent structure. Overall, the results indicate that the KS-DFT PW91 procedure may be applied fruitfully to larger systems containing ^{14}N that are accessible with DFT.

B.1 Introduction

The knowledge of the Nuclear Quadrupole Coupling Constant (NQCC) of ^{14}N can benefit Nuclear Quadrupole Resonance (NQR) studies and also ^{14}N Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as line broadening due to relaxation effects is proportional to the NQCC. The NQCC is related to the Electric Field Gradient (EFG) at the nucleus by

$$\chi_{ii} = 234.96Qq_{ii} \quad (\text{B.1})$$

where χ_{ii} is the NQCC (in MHz), Q is the NQM (barn (b)), q_{ii} is the EFG (a.u.) and the subscript ii refers to the diagonal components of the tensors. For ^{14}N , the quantitative assessment of quadrupolar effects is impeded by the absence of a definitive value for the NQM. Accurate experimental measurements are difficult because of the spherical symmetry of the electronic (^4S) ground state [1]. Nuclear Coulomb scattering experiments and nuclear theoretical calculations are only reliable to 10-20 % [2]. Alternatively, the NQM can be inferred from quantum ab initio methods using calculations of the EFG and experimentally measured NQCC, as reviewed below. The value deduced for the NQM is then dependent on the computational method and can be used to predict NQCC within that

method. We will first review the current NQM values proposed from correlated ab initio methods and experiment. One of the reasons for focusing our attention on correlated methods is that Gerber and Huber [3] have found that at the Hartree-Fock (HF) level, with a large enough basis set on nitrogen, the NQM deduced was dependent on the hybridization of the nitrogen, clearly unsatisfactory for the prediction of NQCC. Indeed, Scuseria et al. [4] have stated that quantitative predictions of the EFG require extensive basis sets, the treatment of electron correlation and corrections for vibrational motion.

The most recent experimental determination of the NQM of ^{14}N is from a high resolution atomic spectroscopy measurement of $^{14}\text{NII } 2p3p^1P_1$ [5] which proposed the value of 19.3 ± 0.8 mb. Although the experimental error is only 1 %, the estimated Sternheimer correction, and the use of a semiempirical EFG, increases the error limit to 4 % [6]. Other NQM estimates come from the association of the calculated EFG and the experimentally measured NQCC. Two of the most commonly used systems are N_2 and NO^+ . The NQR measurement of solid N_2 has yielded an NQCC of 5.39 ± 0.05 MHz [7]. The extent of librational corrections and intermolecular interactions are not known, which leaves some uncertainty in the NQM calculated with this value. The gas phase detection of the pure rotational absorption spectrum of the NO^+ ion by high resolution microwave spectroscopy [8] has given an NQCC of -6.76 MHz [8].

O'Konski and Ha [9] have compiled the pre-1968 NQM values and have proposed, from the available SCF molecular wave-functions and the experimental data in simple nitrogen-containing molecules, an average value of 15.6 mb. The correlated ab initio values presented thereafter show that a treatment beyond the Hartree-Fock level is necessary to correctly describe the EFG of ^{14}N . Dunning et al. [10] have arrived at a value of 19 mb with an extended generalized valence bond (GVB) wavefunction and an experimental N_2 NQCC of 5.55 MHz. The configuration interaction (CI) calculations of Amos [11] on N_2 , with the experi-

mental NQCC of -5.39 MHz, yielded an NQM of 20.1 mb. Ferguson [12] calculated vibrationally averaged values of the EFG in N_2 , using CI and the Dunning basis sets [13], to produce an NQM value of 20.8 mb. The CI calculations of Ha [14] on NH_3 , with a DZP basis set, gave an NQM of 19.5 mb. Later, a CI calculation with all single and double excitations and the Dunning basis sets augmented with d and f -type functions increased this value to 20.8 mb [1].

Sundholm [6] et al. obtained a value of 20.5 mb, corrected for vibrational motion, from a combination of fully numerical Hartree-Fock and extended basis set Complete Active Space-Self Consistent Field (CAS-SCF) calculations on N_2 and NO^+ . The same NQM value is obtained from the data for N_2 and NO^+ which suggests that the librational effects and the intermolecular forces for solid N_2 are small [6]. The authors suggest that increasing the size of the active space would yield an EFG (absolute value) a few percent lower than that calculated, which would lead to a slight increase of the NQM [6]. The N_2 Many-Body Perturbation Theory (MBPT) calculations of Černušák et al. [15], complete through the fourth order, then extrapolated, corrected for basis set truncation error and vibrational motion, yielded an NQM estimate of 20.5 ± 1 . The EFG CI calculations of Scuseria et al [16] on HCN (TZ + 2P basis sets) gave a value of 20.0 mb. Later CI calculations on the $2p3p\ ^1P_1$ state of N^+ by the same author [4], with a larger basis set, lead to an estimated NQM of 20.7 ± 0.4 mb. In figure 2 of the review article by Pyykkö [2], the NQM seemed to be converging towards a value of 20.5 mb in 1986-1987. However, a more recent numerical MCHF calculation, including relativistic effects, for N^+ by Olsen and Sundholm [17] yields a lower value of 20.2 mb.

In summary, the experimental NQCC combined with calculated EFG from various high level ab initio correlated methods, put the NQM of ^{14}N between 20.0 [16] and 20.8 mb [1]. Hence, the state of the (combined experimental and theoretical) art appears to involve uncertainties of a few percent.

Here, we present the first thorough KS-DFT investigation of the EFG at the position of the nitrogen ^{14}N nucleus. In a previous paper [18], we have shown that for deuterium, for which there is an accurate value of the NQM, KS-DFT calculations can yield NQCC within 6 % of the experimental value, including difficult cases, an excellent accuracy in view of the fact that the EFG can be among the most difficult properties to calculate reliably using the LCAO approximation [6]. In this paper, we first establish a reasonable value for the NQM of ^{14}N within the framework of KS-DFT and calculate the NQCC in a validation set of small and moderate sized molecules. We had found the NQCC to be very sensitive to the orbital basis set for ^2H EFG [18], and we check this here for nitrogen. The effect of the exchange-correlation (XC) functional was also investigated. We arrive at an estimate of 4 % accuracy. Finally, we will discuss the case of isocyanic acid, HNCO , and the ability of the calculated ^{14}N NQCC to discriminate between various molecular structures. Schwarz et al. [19] have calculated the EFG of oxygen, copper, yttrium and barium in ceramic superconductors using full-potential linear augmented-plane-wave (LAPW) method and the Local Density Approximation (LDA); their conclusion bodes well for our calculations since they find that the LDA yields reliable charge distributions, to which the EFG is sensitive.

B.2 Methodology

The EFG were calculated with **deMon-KS** [20], an LCGTO-DFT (Linear Combination of Gaussian-Type Orbitals-DFT) program that solves the Kohn-Sham equations, as described in our previous paper [18]. Experimental molecular structures were used; the diatomic and polyatomic molecular structures were taken from Huber and Herzberg [21] and from Landolt-Börnstein [22], respectively, except for NH_2F , NHF_2 , CH_2NH , H_2FCCN and CNCN which were taken from the same references as the coupling constants (see the tables of results) and

BH_3NH_3 and CH_3NO_2 which are from Ref. [23] and Ref. [25], respectively. Several XC functionals were used: the Vosko-Wilk-Nusair (VWN) LDA functional [26], and the Generalized Gradient Approximation (GGA) functionals of Becke for exchange [27] with correlation from Perdew [28] (BP), the exchange functional of Perdew and Wang [29] with correlation from Perdew [28] (PP) and the Perdew and Wang XC functional [30] (PW91).

Several orbital basis sets were employed (see table LXIX for contraction patterns and number of primitive gaussian functions): the well-tempered basis set of Huzinaga [31], a relatively large set from van Duijneveldt [32], the IGLO-II and IGLO-III sets of Kutzelnigg et al. [33] which are also found in more decontracted schemes known as JMN1 and JMN2, a basis set from Schäfer [34] and the KS-DFT LSD (Local Spin Density) optimized basis sets of Godbout et al. [35–37] which will be found in several decontracted forms. The auxiliary basis sets were constructed according to the method described in Ref. [35].

B.3 Results

B.3.1 Effect of the exchange-correlation functional and of the orbital basis set on the EFG and NQM of ^{14}N .

The EFG of ^{14}N in NO^+ and in N_2 calculated with the XC functionals enumerated in section B.2, and the IGLO-III basis sets, are presented in table LXX. For NO^+ , there is a 2 % difference between the largest (in absolute value) (-1.448 a.u.) and the smallest (-1.421 a.u.) components. For N_2 , that difference is 0.4 %. All the functionals yield NQM values that are within a few percent of those predicted by sophisticated correlated ab initio calculations with the IGLO-III set, a modest size basis set for calculations of the NQM. Hence, any of the XC functionals found in table LXX would be suitable for calculations of the EFG requiring accuracy of a few percent. Our KS-DFT LDA calculations of the

EFG of deuterium [18] were not significantly different from those with various GGA functionals, which showed little variation, although the PW91 functional did yield, in certain cases, the NQCC in best agreement with the experimental values. This observation was also reached for the calculation of NMR chemical shifts [38–40].

The EFG of ^{14}N in NO^+ and in N_2 calculated with the various orbital basis sets and the PW91 functional, are shown in table LXIX. Apart from the calculations with the TZVP basis set #16, the variation in the EFG does not exceed 6 %. The TZVP set leads to much too small (in absolute value) EFG and hence to an overestimation of the NQM. Decontracting the valence part of the basis improves the results dramatically as seen by the results of calculations #15. Further decontraction and the addition of a *d*-type function (#12) brings the NQM into the acceptable range. Interestingly, the pattern of expansion of the latter set has yielded NMR shielding constants in comparable agreement with those obtained with the IGLO-III sets [36] which have been extensively used for the calculation of NMR parameters. This information is useful because KS-DFT LSD minimal basis sets, which were decontracted and augmented to DZVP and TZVP (first and second row main elements exclusively), have been optimized for atoms hydrogen through xenon [35–37]. The well-tempered (WT) basis set (#1) yields the smallest NQM value: 19.83 mb from NO^+ and 19.79 mb from N_2 and this should be close to the basis set limit for the PW91 functional. The small difference between the two values could arise from the different experimental techniques used to measure the NQCC, a consequence of the state in which the molecules are found. Another source of discrepancy might be the different treatment given to neutral molecules and ions by the PW91 XC functional. We will use the value 19.8 mb to convert the EFG to NQCC for comparison with experiment. The fully decontracted set of van Duijneveldt [32] with four *d*-type polarization functions (#2 set) leads to an increase of the NQM which, nonetheless, stays below 20 mb. A contracted version of this set (#8) can be used

without significantly modifying the results. All the other sets lead to NQM above 20 mb. For NO^+ and N_2 , the NQM calculated with the IGLO-III set are, 20.25 and 20.16 mb, respectively. We believe that these results are sufficiently accurate and that the size of this set is such that its use would be a good compromise between accuracy and computation time for the calculations of the EFG on the validation set. Hence, it will be employed on nitrogen and on other atoms as well. We did not find it useful to present the results of our calculations with different auxiliary basis sets because the EFG does not vary significantly when the method described in Ref. [35] is followed.

The IGLO-III basis set was used to calculate the EFG of ^{14}N in molecules, other than NO^+ and N_2 , with different XC functionals. The calculated NQCC ($Q = 19.8$ mb) are found in table LXXI. The average errors with respect to the experimental values are below 2 %, except for the calculations with the PP functional; the PW91 functional produces the smallest errors but its advantage is only marginal. The mean absolute error (MAE) is smallest with the LDA VWN functional and that calculated with the PW91 functional is intermediate amongst the GGA functionals. Although the VWN functional performs very well for the set of molecules in table LXXI, the PW91 functional should give a better representation of the XC potential and therefore has been adopted for the following calculations. The largest errors are calculated for CNCN and CH_3NO_2 . At this point, the accuracy of 6 % of the calculated NQCC with the PW91 XC functional and the IGLO-III basis sets is the same as that obtained for the NQCC of ^2H with the same set of parameters [18]. This result, together with the accuracy of the NQCC calculated for the molecules in table LXXI, makes the PW91 functional, the IGLO-III basis sets and the NQM of 19.8 mb, the best combination for the KS-DFT calculations of the EFG.

B.3.2 The KS-DFT PW91 IGLO-III calculations of the NQCC of ^{14}N in various molecular environments.

KS-DFT PW91 IGLO-III, MP4 [3] and experimental NQCC of ^{14}N in a set of molecules for which the MP4 results are available for comparison are shown in table LXXII. The MP4(SDQ) NQM, as calculated from an average over 16 compounds (none with sp^2 nitrogen which, in a few cases, have been the cause of errors of up to 10 %), is 18.9 ± 0.3 mb. The mean absolute errors on the calculated NQCC with respect to the experimental values, considering all the available components of the tensor, is 3 % for KS-DFT whereas MP4 yields a 6 % average error. When only the largest components are considered, which is commonly done because large experimental errors are often associated with the smaller components, the mean absolute errors decrease to 4 % at the MP4 level but does not change the outcome of the KS-DFT calculations. The average errors are very small, benefitting from cancellations of errors. At the MP4 level, there are two notable exceptions: the NQCC in $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ and NH_2F (bb component) which deviate by 22 % and 20 %, respectively. The largest deviation with the KS-DFT method are 9 % (FCN) and 7 % ($\text{NH}(\text{CH}_3)_2$). The MP4 errors would increase if an NQM closer to the actual value were used.

Results for another series of molecules, for which we have not found results of post-Hartree-Fock calculations, are given in table LXXIII. The mean absolute deviation from experiment is 5 % when all tensor components are considered and 4 % when only the largest components are considered. For F_3NO and FNO_2 , the NQCC calculated with the molecular structures from Ref. [22] lead to the largest mean absolute errors. In the case of FNO_2 , the use of another set of structural parameters [41] improves the agreement whereas for F_3NO , the large deviation remains unexplained. At the KS-DFT PW91 IGLO-III level, the mean absolute error, as calculated with the 25 molecules in table LXXII and table LXXIII, excluding F_3NO and FNO_2 and considering only the largest (absolute

value) components of the tensor, is 4 %.

B.3.3 Locally concentrated basis set on ^{14}N in HCN

The technique of locally concentrated basis sets [42] was applied to the calculation of the EFG. For deuterium [18], we have already shown that it can be successful provided a proper basis set was used to represent the deuterium atom. The EFG and the NQM of ^{14}N in HCN, calculated with different basis sets, are shown in table LXXIV. The most flexible set we have employed on carbon and nitrogen is the fully decontracted set of van Duijneveldt with four *d*-type polarization functions. For hydrogen, we have used a (7x1/11) set. This combination yields an NQM of 19.93 mb, in good agreement with the value we have determined previously. With a given basis set on the nitrogen atom and the series of basis sets on carbon and hydrogen, the change in the NQCC is less than 2 %, except for a few cases with the more contracted IGLO-III and TZVP basis sets on carbon and hydrogen where it can be 3 %. Hence, the technique of locally concentrated basis sets should be useful, especially for large scale calculations.

B.3.4 The case of isocyanic acid

The variation in the calculated NQCC of ^{14}N in isocyanic acid, HNC, with changes in the structural parameters has led us to a study of the influence of the molecular structure, specifically the conformation and the heavy atom chain N-C-O angle, on the calculated NQCC. This molecule has been extensively investigated both experimentally and theoretically; the resulting structures are shown in table LXXV.

Structure B in table LXXV, was determined from Micro-wave (MW) and Millimeter wave (MMW) spectroscopy [43] and, although it was not possible to distinguish between a linear N-C-O chain and a small bend, it was proposed

that the N-C-O angle is 180° . Structure A [43] was determined from the same experiment but was corrected for vibrational effects. The largest differences between these two structures are in the N-H bond distance ($0.01 \text{ \AA}$) and in the H-N-C bond angle (0.55°). Far-infrared (FIR) spectroscopy [44], together with MW and MMW data [43] and other FIR data [45], has yielded a trans structure, C, with an N-C-O angle of 172.6° . Structures A and C are considerably different; the H-N-C angle is 128° in A and 124° in C whereas the N-C-O angle is 180° in A and 173° in C. Finally, the latest structure determined, D, is from a high resolution FIR pure rotational spectra [46] and an analysis which takes into account the relaxation and the coupling of the large amplitude vibrational motion with the rotational motion. Except for the N-C bond length, this structure has longer bond distances than those of structures A, B and C.

The structure of HNCO has been calculated at various levels of theory; MP2, MP4, MCSCF results are shown in table LXXV. All these calculations predict that the N-C-O chain is slightly bent, 3° to 10° , and a trans conformation. The MP2 6-31G** [47] structure resembles structure D. MP2 and MCSCF calculations with larger TZVP basis sets [48] lead to an increase of the H-N-C bond angle by 1.5° and brings the structure into even closer agreement with structure D. The MCSCF calculation, the most extensive of the lot, is in excellent agreement with structure D (for which the H-N-C bond angle is not given). The KS-DFT PW91 TZVP structure (table LXXV) was optimized with analytical gradients of the energy and a standard Quasi-Newton search algorithm. The optimized structure adopts a trans conformation and has parameters which are closer to those of structures D [46] and C [44]. The longer N-H bond distance is in agreement with that of structure D whereas the N-C and C-O bond distances are longer by $0.02 \text{ \AA}$ and $0.01 \text{ \AA}$, respectively, which is typical for KS-DFT calculations. The N-C-O angle is 172.2° , 1° smaller than that of structure D, whereas the H-N-C angle, not given for structure D, is considerably smaller (by 4°) than that of structure C and also smaller than the predictions of the traditional

correlated ab initio methods.

From the above experimental and theoretical studies, we see a convergence of the H-N, N-C and C-O bond distances to 1.0, 1.21 and 1.17 Å, respectively, whereas the H-N-C and N-C-O bond angles are not yet fixed; specifically, there is a 5° difference between the two latest experimental determinations of the H-N-C angle. The largest calculated value for this angle is 128.0° (MCSCF) and it then decreases to 124.8° (MP2/TZVP), 122.7° (MP4) and 119.5° (KS-DFT). The FIR N-C-O bond angle is 173.33° [46]. The calculated values vary between 171.0° and 173.2°.

The calculated NQCC of ^{14}N in HNC $\dot{\text{O}}$ at each of the experimental structures (A, B, C and D) are shown in table LXXVI. Considering, first, the χ_{aa} component of the tensor, we observe that the best agreement (1 %) with experiment is found for structure A, a result at odds with the energy optimization and the most recent experimental results. The calculation at structure B increases the NQCC (3 % agreement). The 2 % difference in the calculated NQCC comes from a 0.01 Å difference (1 %) in the bond length and a 0.55° variation in the bond angle, demonstrating the high sensitivity of the NQCC to the structural variations. The calculated NQCC would allow us to safely eliminate structures C trans and C cis. The calculated NQCC for structure D, although not as close to experiment as those of structure A, are still within 4 % of the experimental value. Components bb and cc do not yield helpful information. The aa component calculated at the KS-DFT optimized structure, a trans-bent conformation, is in slightly better agreement with experiment than that of structure B. Hence, the calculated NQCC is not sensitive enough to confirm that the N-C-O moiety is bent rather than linear. Among the bent structures, we can safely eliminate the cis-bent form. The same conclusion was obtained from the EFG of ^2H [18].

B.3.5 Conclusion

The calculated NQCC of ^{14}N in molecular systems is in generally very good agreement with the experimental values; the mean absolute error, for 25 molecules, is 4 % with the IGLO-III basis set, the PW91 XC functional and an NQM of 19.8 mb. The latter value was calculated from the experimental NQCC of N_2 , NO^+ and HCN and the calculated EFG with an extended basis set on the nitrogen atom. It is in good agreement with the most recent calculations with correlated post-Hartree-Fock methods. For a common set of molecules, the accuracy of the KS-DFT NQCC (3 %) is better than that calculated with the MP4 method (6 %).

The IGLO-III orbital sets were chosen on the basis of the sensitivity of the calculated EFG of ^{14}N in N_2 and NO^+ and was further justified by the accuracy obtained with the full set of molecules studied. As was the case for ^2H [18], the XC functionals have less influence on the outcome of the calculation than the basis sets. The selection of the PW91 GGA functional over other GGA and the LDA VWN functionals was based on calculations of the NQCC in a series of molecules. The technique of locally concentrated basis sets was found to be valid for a range of nitrogen basis sets of IGLO-III quality or better and a corresponding wide range of basis sets of lesser quality on the other atoms. The calculated NQCC of ^{14}N in HNCO does not of itself distinguish between the trans-bent and the linear N-C-O structures but does allow one to eliminate the cis-bent structure.

In short, at the present time, the most important factor towards the achievement of accurate calculations of the EFG is the flexibility of the orbital basis sets. The accuracy of the calculated EFG of ^{14}N presented here, and elsewhere for ^2H [18], indicate that the KS-DFT PW91 method may be applied successfully to larger systems containing these nuclei.

Acknowledgements

Financial support from the Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) and the Fonds pour la formation des Chercheurs et l'Aide à la Recherche (FCAR) through operating grants and Ph.D. scholarships (to N.G.) is gratefully acknowledged. Computational resources were provided by Les Services Informatiques de l'Université de Montréal. Financial support from the Slovak Grant Agency VEGA (grant No. 2/3008/96) is gratefully acknowledged. This work also benefited from the earlier Alexander von Humboldt Fellowship of VGM at the Ruhr-Universität at Bochum.

RÉFÉRENCES

- [1] T.-K. Ha, *Z. Naturforsch.* **41a**, 163 (1986).
- [2] P. Pyykkö, *Z. Naturforsch.* **47a**, 189 (1992).
- [3] S. Gerber and H. Huber, *Chem. Phys.*, **134**, 279 (1989).
- [4] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **87**, 4020 (1987).
- [5] H. Winter and H.-J. Andrä, *Phys. Rev. A* **21**, 581 (1980).
- [6] D. Sundholm, P. Pyykkö, L. Laaksonen and A. J. Sadlej, *Chem. Phys.* **101**, 219 (1986).
- [7] T. A. Scott, *Phys. Rept.*, **27C**, 89 (1976).
- [8] W. C. Bowman, E. Herbst and F. C. De Lucia, *J. Chem. Phys.* **77**, 4261 (1982).
- [9] C. T. O'Konski and T.-K. Ha, *J. Chem. Phys.* **49**, 5354 (1968).
- [10] T. H. Dunning Jr., D. C. Cartwright, W. J. Hunt, P. J. Hay and F. W. Bobrowicz, *J. Chem. Phys.* **64**, 4755 (1976).
- [11] R. D. Amos, *Mol. Phys.* **39**, 1 (1980).
- [12] W. I. Ferguson, *Theoret. Chim. Acta.* **59**, 527 (1981).
- [13] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970); T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 3958 (1971).
- [14] T.-K. Ha, *Chem. Phys. Lett.* **107**, 117 (1984).

- [15] I. Cernusak, G. H. F. Diercksen and A. J. Sadlej, *Chem. Phys.* **108**, 45 (1986).
- [16] G. E. Scuseria, T. J. Lee, R. J. Saykally and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **84**, 5711 (1986).
- [17] J. Olsen and D. Sundholm, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 17 (1994).
- [18] Nathalie Godbout, Vladimir G. Malkin, Olga L. Malkina and Dennis R. Salahub, submitted to *J. Chem. Phys.* May 1996.
- [19] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev. B*, **42**, 2051 (1990).
- [20] A. St-Amant and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 387 (1990); A. St-Amant, Ph.D. Thesis, Université de Montréal, Montréal (1992).
- [21] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules.*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [22] Landolt and Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group II: Atomic and Molecular Physics. Vol. 7. Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- [23] L. R. Thorne, R. D. Suenram and F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **78**, 167 (1983).
- [24] J. Spieckermann and D. H. Sutter, *Z. Naturforsch.* **46a**, 715 (1991).
- [25] A. P. Cox and S. Waring, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68**, 1060 (1972).
- [26] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [27] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [28] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986); **34**, 7406 (1986).
- [29] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).

- [30] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [31] S. Huzinaga and B. Miguel, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 289 (1990).
- [32] F. van Duijneveldt, IBM technical Report RJ945, 1971.
- [33] W. Kutzelnigg, U. Fleischer and M. Schindler, in *NMR basic principles and progress*, **23**, Springer, Berlin, 165 (1990).
- [34] A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [35] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm and E. Wimmer, *Can. J. Chem* **70**, 560 (1992).
- [36] Nathalie Godbout, thèse de doctorat, Université de Montréal (1996).
- [37] Pacific Northwest Laboratory Information Server basis set library
<http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>
- [38] V. G. Malkin, O. L. Malkina et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 80 (1993).
- [39] V. G. Malkin, O. L. Malkina et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 87 (1993).
- [40] V. G. Malkin, O. L. Malkina M. E. Casida et D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994).
- [41] *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, Suppl.1, 1035 (1985).
- [42] D. B. Chesnut, *Ab Initio Calculations of NMR Chemical Shielding*, in Annual Reports on NMR Spectroscopy, G. A. Webb Ed., Vol. 29, p.71, Plenum, New York, 1994.
- [43] W. H. Hocking, M. C. L. Gerry and G. Winnewisser, *Can. J. Phys.* **53**, 1869 (1975).

- [44] K. Yamada, *J. Mol. Spectro.* **79**, 323 (1980).
- [45] B. Krakow, R. C. Lord and G. O. Neely, *J. Mol. Spectro.* **27**, 148 (1968).
- [46] M. Niedenhoff, K. M. T. Yamada, G. Winnewisser and S. C. Ross, *J. Mol. Struct.* **352**, 423 (1995).
- [47] H.-G. Mack and H. Oberhammer, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 436 (1989).
- [48] M. H. Palmer, *J. Mol. Struct.* **246**, 321 (1991).
- [49] M. C. L. Gerry, F. Stroh and M. Winnewisser, *J. Mol. Spectro.* **140**, 147 (1990).
- [50] S. G. Kukolich and S. C. Wolfsy, *J. Chem. Phys.* **52**, 5477 (1970).
- [51] F. C. DeLucia and W. Gordy, *Phys. Rev.*, **187**, 58 (1969).
- [52] J. K. Tyler and J. Sheridan, *Trans. Farad. Soc.* **59**, 2661 (1963).
- [53] L. C. Tack and S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **78**, 6512 (1983).
- [54] J. E. Wollrab and V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **48**, 5058 (1968).
- [55] D. Christen, R. Minkwitz and R. Nass, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7020 (1987).
- [56] D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **38**, 456 (1963).
- [57] C. Styger, B. Gatehouse, N. Heineking, W. Jäger and M. C. L. Gerry
- [58] H. Krause, D. H. Sutter and M. H. Palmer, *Z. Naturforsch.* **44a**, 1063 (1989).
- [59] S. G. Kukolich, D. J. Ruben, J. H. S. Wang and J. R. Williams, *J. Chem. Phys.* **58**, 3155 (1973).
- [60] J. Sheridan and W. Gordy, *Phys. Rev.* **79**, 513 (1950).
- [61] W. H. Kirchhoff and D. R. Lide Jr, *J. Chem. Phys.* **51**, 467 (1969).
- [62] C. H. Townes, A. N. Holden and F. R. Merritt, *Phys. Rev.* **74**, 113 (1948).

- [63] A. G. Smith, M. Ring, W. V. Smith and W. Gordy, *Phys. Rev.* **73**, 633 (1948).
- [64] L. Pierce, L. Nelson and C. Thomas, *J. Chem. Phys.* **43**, 3423 (1965).
- [65] H. Krause and D. H. Sutter, *Z. Naturforsch.* **46a**, 1049 (1991).
- [66] K. Vormann and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **46a**, 1060 (1991).
- [67] O. Böttcher and D. H. Sutter, *Z. Naturforsch.* **45a**, 1248 (1990).
- [68] A. Klesing and D. H. Sutter, *Z. Naturforsch.* **45a**, 817 (1990).
- [69] H. Dreizler, H. D. Rudolph and H. Schlessler, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1643 (1970).

TABLEAU LXIX. Effect of the orbital[†] basis sets on the KS-DFT calculations (PW91 functional) of the EFG (a.u.) and NQM (mb) of ¹⁴N in NO⁺ and N₂.

name	definition	NO ⁺		N ₂	
		EFG	NQM	EFG	NQM
1. Well-tempered	(20X1/13X1/4X1)	-1.451	19.83	-1.159	19.79
2. Van Duijneveldt-D + 4d	(13X1/8X1/4X1)	-1.444	19.92	-1.151	19.93
3. Van Duijneveldt-D	(13X1/8X1/3X1)	-1.421	20.25	-1.125	20.39
4. JMN2	(11X1/7X1/4X1)	-1.425	20.19	-1.135	20.21
5. JMN1	(11X1/7X1/2X1)	-1.417	20.30	-1.135	20.21
6. Schafer	(11X1/7X1/1)	-1.420	20.26	-1.144	20.05
7. TZVP-D	(10X1/6X1/1)	-1.386	20.76	-1.127	20.35
8. Van Duijneveldt + 4d	(6,7X1/4,4X1/4X1)	-1.451	19.83	-1.154	19.88
9. Van Duijneveldt	(6,7X1/4,4X1/3X1)	-1.417	20.30	-1.117	20.54
10. IGLO-III	(5,6X1/2,5X1/11)	-1.421	20.25	-1.138	20.16
11. IGLO-II	(5,4X1/2,3X1/1)	-1.377	20.89	-1.118	20.52
12. TZVP3 + 2d	(5,5X1/2,4X1/11)	-1.417	20.30	-1.141	20.10
13. TZVP3	(5,5X1/2,4X1/1)	-1.386	20.76	-1.129	20.32
14. TZVP2	(7,3X1/3,3X1/1)	-1.375	20.92	-1.114	20.59
15. TZVP1	(7,3X1/411/1)	-1.375	20.92	-1.128	20.34
16. TZVP	(721/51/1)	-1.085	26.52	-0.8595	26.69

[†] Except for the well-tempered basis set where a (8,5;8,5) auxiliary set was employed and for the Van Duijneveldt and Schafer set for which a (5,4;5,4) set was constructed, the calculations were done using a (5,2;5,2) auxiliary set.

TABLEAU LXX. The effect of the XC functional on the KS-DFT calculations (IGLO-III basis set) of the EFG (a.u.) and NQM (mb) of ^{14}N in NO^+ and N_2 †.

Method	NO^+		N_2	
	EFG	NQM	EFG	NQM
VWN	-1.443	19.94	-1.139	20.14
BP	-1.447	19.88	-1.140	20.12
PP	-1.448	19.87	-1.135	20.21
PW91	-1.421	20.25	-1.138	20.16

† The experimental nqcc of NO^+ and N_2 are -6.76 [8] and -5.39 MHz [7].

TABLEAU LXXI. KS-DFT IGLO-III calculated and experimental† NQCC of ^{14}N ($Q = 19.8$ mb) in various molecular environments.

Molecules	VWN	BP	PP	PW91	Exptl.
$\text{C}^{14}\text{NC}^{14}\text{N}$	-3.9658	-3.8378	-3.8221	-3.7892	-3.7816(16) [49]
$\text{C}^{14}\text{NC}^{14}\text{N}$	1.4200	1.5138	1.6009	1.5608	1.3204(20) [49]
NH_3	-4.1257	-4.3055	-4.3354	-4.3193	(-)4.0924 [50]
HCN	-4.8086	-4.7139	-4.6901	-4.6783	-4.7091(13) [51]
FCN	-2.6354	-2.4925	-2.4750	-2.4396	-2.67(5) [52]
CH_3NO_2 (aa)	-1.0588	-1.0612	-1.0767	-1.0484	-1.185(7) [24]
DCCCN	-4.4715	-4.3911	-4.3665	-4.3488	-4.3180(1) [53]
$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ (zz)	-5.3102	-5.4166	-5.4609	-5.3845	-5.05 $\pm$ 0.4 [54]
average error (%)	-1.5	-1.7	-2.6	-1.3	
mean absolute error (%)	4.5	5.9	6.8	6.5	

† Numbers in parentheses represent the experimental uncertainties.

TABLEAU LXXII. Experimental[†] and KS-DFT PW91 IGLO-III ($Q=19.8$ mb) and MP4(SDQ)[‡] ($Q=18.9$ mb) determinations of the NQCC of ^{14}N (MHz).

Molecules		MP4	KS-DFT	Exptl.	Ref.
N_2		-5.2858	-5.2942	-5.39	[7]
NO^+		-6.6571	-6.6108	-6.76	[8]
NH_3		-4.1370	-4.3193	-4.0924	[50]
HCN		-4.6583	-4.6783	-4.7091(13)	[51]
FCN		-2.6853	-2.4396	-2.67(5)	[52]
DCCCN		-4.3382	-4.3488	-4.3180(1)	[53]
$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$		-3.9137	-5.3845	-5.05 ± 0.4	[54]
NH_2F	aa	7.24	7.3767	7.16	[55]
	bb	-0.49	-0.6086	-0.61	
	cc	-6.75	-6.7681	-6.55	
NHF_2	cc	-8.34	-8.3482	-8.32(30)	[56]
	bb	1.79	2.0192	1.97(30)	
	aa	6.55	6.3290	6.35(10)	
FNO	aa	-5.46	-4.8556	-5.0407(8)	[57]
	bb	3.26	3.2341	3.3064(8)	
	cc	2.20	1.6213	1.7343(9)	
CH_2NH	cc	3.55	3.6539	3.5819(21)	[58]
	bb	-2.66	-2.7635	-2.6688(14)	
	aa	-0.879	-0.8904	-0.9131(16)	
CH_3CN	aa	-4.2209	-4.1307	-4.2244 ± 1.5	[59]
<u>all components:</u>					
average error (%)		0.5	0.2		
mean absolute error (%)		5.6	2.9		
<u>largest (absolute value) components:</u>					
average error (%)		0.8	0.08		
mean absolute error (%)		3.8	3.1		

[†] Numbers in parentheses represent the experimental uncertainties. The experimental data for NHF_2 in the inertia axis system was taken from Ref. [3]. The letters in the second column are the components of the NQCC tensor.

[‡] The MP4 calculations are from Ref. [3].

TABLEAU LXXIII. Experimental and KS-DFT PW91 IGLO-III ($Q=19.8$ mb)
NQCC of ^{14}N (MHz).

Molecules		KS-DFT	Exptl.	Ref.
NF_3		-6.9056	-7.07	[60]
F_3NO		-0.9716	-1.52	[61]
CClN		-3.4393	-3.63	[62]
BrCN		-3.6424	-3.83	[62]
CIN		-3.9368	-3.80	[63]
$\text{S}(\text{CN})_2$	aa	-1.5615	-1.51	[64]
FNO_2	aa	1.4640 ^a	1.8430(3)	[57]
		1.9616 ^b		
H_2FCCN	aa	-3.6676	-3.7039(26)	[65]
	bb	1.9717	1.8918(26)	
	cc	2.0746	1.8122(37)	
BH_3NH_3		-2.2252	-2.135	[66]
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$: N(1)	aa	1.5227	1.391(6)	[67]
(pyrrolic)	bb	1.7604	1.662(6)	
	cc	-3.2831	-3.053(12)	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$: N(2)	aa	-3.9350	-3.960(5)	
(pyridinic)	bb	3.2692	3.140(5)	
	cc	0.6657	0.820(10)	
CH_2NOH	aa	3.0699	3.0002(32)	[68]
	bb	-4.7180	-4.6900(20)	
	cc	1.6482	1.6898(20)	
CH_3SCN	aa	-3.0015	-3.20(02)	[69]
	zz	-3.8486	-4.18(20)	
<u>all components:</u>				
average error (%)		-0.5		
mean absolute error (%)		5.4		
<u>largest (absolute value) components:</u>				
average error (%)		0.7		
mean absolute error (%)		4.2		

^a molecular structure from Ref. [22] and ^b from Ref. [41].

TABLEAU LXXIV. Effect of locally concentrated orbital basis sets[†] on the KS-DFT-PW91 calculations of the EFG (a.u.) of ¹⁴N in HCN.

basis on ¹⁴ N	basis on C and H	EFG
Van Duijneveldt-D + 4d	Van Duijneveldt-D + 4d	-1.0054
	Van Duijneveldt-D	-0.9905
	Van Duijneveldt	-0.9901
Van Duijneveldt-D	Van Duijneveldt-D	-0.9793
	Van Duijneveldt	-0.9790
Van Duijneveldt	Van Duijneveldt	-0.9585
	IGLO-III	-0.9802
	IGLO-II	-0.9780
JMN2	JMN2	-1.0044
	IGLO-III	-1.0049
	IGLO-II	-1.0045
IGLO-III	IGLO-III	-1.0054
	IGLO-II	-1.0066
	TZVP1	-1.0037
	TZVP	-1.0033
	DZVP	-1.0042

[†] For hydrogen, the Van Duijneveldt, Van Duijneveldt-D and Van Duijneveldt-D + 4d sets are (4111/11), (111111/11) and (111111/11), respectively.

TABLEAU LXXV. The experimental[†] and calculated molecular structures (bond lengths in Å and angles in degrees) of HNC.

method	bond length			bond angle		reference
	HN	NC	CO	HNC	NCO	
MW/MMW (A) ^a	0.9863(50)	1.2092(30)	1.1663(30)	128.05(50)	180 ^{††}	[43]
MW/MMW (B) ^b	0.9755	1.2092	1.1663	128.6	180 ^{††}	[43]
MW/MMW/FIR(C) ^c	0.9946(64)	1.2140(24)	1.1664(8)	123.9(17)	172.6(27)	[44]
MW/MMW/FIR(D) ^d	1.0152(19)	1.21220(76)	1.16991(83)	-	173.33(20)	[46]
KS-DFT PW91	1.01	1.23	1.18	119.5	172.2	
6-31G**						
MP2	1.004	1.225	1.183	124.8	171.7	[47]
MP4	1.007	1.234	1.191	122.7	171.0	
TZVP						
MP2	1.002	1.218	1.173	126.3	171.9	[48]
MCSCF	0.990	1.205	1.170	128.0	173.2	

[†] See text for a description of each structure.

^{††} Assumed.

TABLEAU LXXVI. Experimental[†] and KS-DFT PW91 IGLO-III (Q=20 mb) and MP4(SDQ)^{††} (Q=18.9 mb) calculations of the NQCC of ¹⁴N (MHz) in HNCO.

Method	Structure	aa	bb	cc
KS-DFT	D trans	2.1389	-0.4100	-1.7289
	C trans	2.2133	-0.4998	-1.7134
	C cis	1.5029	-0.1099	-1.3930
	B	2.1124	-0.6120	-1.5003
	A	2.0778	-0.5541	-1.5237
	optimized	2.1002	-0.3130	-1.7872
MP4	C	2.26	-0.74	1.52
Exptl.		2.056	-0.473	-1.583

[†] From ref [43].

^{††} From ref [3].