

Chapitre III

Les bases d'orbitales atomiques

La méthode CLOA exprime les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales centrées sur chaque noyau, appelées par commodité orbitales atomiques (OA), bien que, nous le verrons, ces fonctions peuvent n'avoir que de lointains rapports avec les véritables fonctions d'onde des atomes.

1. Bases minimales

L'idée la plus simple est de partir des seules orbitales connues sans approximation, les OA de l'hydrogène et des hydrogénoïdes, en se limitant aux OA occupées et aux orbitales vides de la couche de valence : $1s$ pour H, $1s$, $2s$, $2p$ pour C, N, etc. On a ainsi une *base minimale*. Par analogie avec les OA de l'hydrogène

$$|n, l, m\rangle = NY_{lm}(\theta, \varphi) P(r)^{n-1} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right)$$

où P est un polynôme en r et Y_{lm} la fonction angulaire classique, Slater proposa des fonctions (STO : Slater type orbital) de la forme :

$$NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

Cependant, dans ce type de fonction, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne $\exp(-\alpha r^2)$ avec $\alpha > 0$. Mais cette gaussienne présente des différences avec l'exponentielle : elle décroît plus vite quand on s'éloigne du noyau, mais surtout elle n'a pas le même comportement pour $r = 0$ (par exemple, sa dérivée est nulle). Elle est donc remplacée par une combinaison linéaire, en général de trois gaussiennes (fig. 1). On parle de base STO-3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes

Cette base est l'option par défaut dans le programme *Gaussian*. Elle est d'une qualité très médiocre pour des résultats quantitatifs, mais peut être utilisée pour obtenir rapidement les P. Chaquin (LCT-UPMC) *Pratique de la Chimie Théorique*

représentations des OM. Nous l'utiliserons aussi dans la suite pour des calculs modèles d'une interprétation aisée.

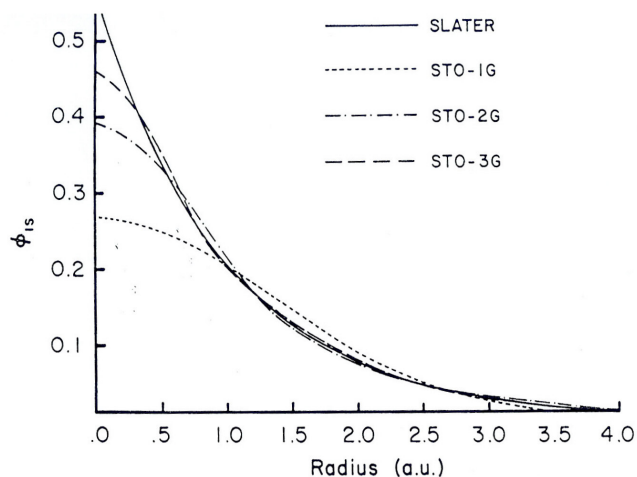


Fig. 1. Approximation d'une fonction de Slater par une deux et trois gaussiennes

2. Bases étendues

Dans les bases les plus utilisées, la partie radiale de chaque OA est représentée une combinaison linéaire de n gaussiennes :

$$\sum_{i=1}^n d_i e^{-\alpha_i r^2}$$

Les OA sont adaptées aux atomes, de symétrie sphériques. Il n'est pas étonnant qu'elles le soient moins à des systèmes de symétrie quelconque ou sans symétrie, dès qu'on s'éloigne du noyau. Pour comprendre les stratégies d'amélioration des bases, on peut découper l'espace en trois zones (Fig. 2)

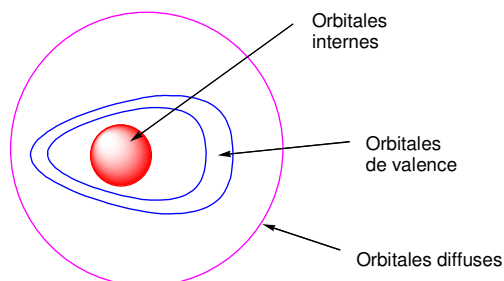


Fig. 2 Les zones à traiter dans la conception d'une base

Les orbitales internes

Les électrons y sont proches d'un seul noyau : le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique. Les orbitales atomiques sont donc bien adaptées, mais l'énergie étant très sensible à la position de l'électron au proche voisinage du noyau, il sera préférable de prendre un nombre élevé de gaussiennes.

La zone de valence

C'est la région « délicate » de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes, loin de la symétrie sphérique. On utilisera donc pour la décrire au mieux :

- la *démultiplication de la couche de valence*, ou *multiple zêta de valence* (ou, en anglais *split valence*). Par exemple, pour le carbone, une base « double zêta » utilisera deux orbitales s de valence, $2s$ et $2s'$ et six orbitales p , $2p$ et $2p'$. Les bases usuelles de bonne qualité sont double zêta (DZ) ou triple zêta (TZ).

- l'ajout d'*orbitales de polarisation*. Il faut donner à la densité électronique un maximum de plasticité. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur : orbitales p, d ...pour H, d, f, g pour les atomes de la deuxième période etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale $1s$, aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales p , on peut particulariser une *direction*, et avec un mélange sp , une *direction* et un *sens*, et ainsi de suite avec les hybrides sd, spd etc.

La zone diffuse

Au-delà de la couche de valence, loin des noyaux, l'écart à la symétrie sphérique s'estompe à nouveau. On peut ajouter des *orbitales diffuses*, c'est-à-dire d'exposant α faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système. Ces OA ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals), ou quand on a un anion. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins importante pour ces OA, et un ensemble s et p est en général suffisant.

3. Nomenclature de bases usuelles

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par

$$n-n'n'' \dots (++)G(**)$$

n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

$n'n'' \dots$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

$++$ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses

$**$ (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonction p sur H. Une notation équivalente est $(\dots)G(d,p)$.

Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale $1s$, un double ensemble de valence, $2s$ $2p$ décrit par 3 gaussiennes et $2s'$ $2p'$ décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes). Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.

Exemples

Base 6-31G** de O

	α_i	$d_i (S \text{ et } D)$	$d_i (P)$	Code		
S	.5484671660D+04 .8252349460D+03 .1880469580D+03 .5296450000D+02 .1689757040D+02 .5799635340D+01	.1831074430D-02 .1395017220D-01 .6844507810D-01 .2327143360D+00 .4701928980D+00 .3585208530D+00		6-		
SP	.1553961625D+02 .3599933586D+01 .1013761750D+01	-.1107775490D+00 -.1480262620D+00 .1130767010D+01	.7087426820D-01 .3397528390D+00 .7271585770D+00		3	
SP	.2700058226D+00	.1000000000D+01	.1000000000D+01			1
D	.8000000000D+00	.1000000000D+01				

Base 6-31G** de H

	α_i	d_i
S	.1873113696D+02	.3349460434D-01
	.2825394365D+01	.2347269535D+00
	.6401216923D+00	.8137573262D+00
S	.1612777588D+00	.1000000000D+01
P	.1100000000D+01	.1000000000D+01

Les atomes de la deuxième période comportent donc 14 fonctions de base, l'hydrogène 5. La base 6-311G** possède une triple couche de valence.

Une autre famille de bases de bonne qualité est celle de Dunning. Elle sont codées cc-PVDZ, cc-PVTZ, cc-PVQZ, cc-PV5Z, cc-PV6Z :

- cc signifie *correlation consistent* (voir plus loin le problème de la corrélation),
- PV pour *Polarisation Valence*
- XZ, pour Double, Triple, Quadruple ... Zêta.

Les bases DZ et TZ sont usuellement utilisées sur des systèmes de l'ordre de 10 à 20 atomes. A titre indicatif, la base cc-PVTZ de l'oxygène comporte 30 orbitales dont 2 ensembles d et 1 ensemble f de polarisation.

Les bases 5Z et au-delà sont en pratique inutilisables sauf avec de très petits systèmes : la base 5Z de H comporte 55 fonctions, dont $3d$, $2f$, $1g$, sa base 6Z 91 fonctions avec $5d$, $3f$, $2g$ et $1h$! Le préfixe « aug- » enrichit la base en orbitales diffuses (ex : aug-cc-pvtz).

4. Pseudo-potentiels

Le temps de calcul peut être réduit, notamment dans les systèmes comportant des atomes lourds (3^{ème} période et au-delà), en remplaçant les électrons internes par un potentiel (*pseudo-potentiel*) décrivant leur interaction avec les électrons de valence qui sont alors seuls traités explicitement. Plusieurs bases de ce type sont disponibles dans *Gaussian*.